Desarrollo de nanoestructuras de calcohalogenuros y posibles aplicaciones tecnológicas

Maia Mombrú Frutos

Tesis de Doctorado

Presentada como uno de los requisitos para el título de

Doctora en Química

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química

Universidad de la República

Programa de Desarrollo de Ciencias Básicas

Abril 2025

Desarrollo de nanoestructuras de calcohalogenuros y posibles aplicaciones tecnológicas

Tribunal:

Jorge Gancheff

Leopoldo Suescun

Lourdes Torres

Directoras de Tesis:

Ivana Aguiar

Laura Fornaro

Para Martín.

Agradecimientos

Quiero empezar los agradecimientos con mis padres. Ellos fueron quienes me dieron los privilegios que me permitieron seguir una carrera académica y eso no lo tomo a la ligera. Gracias por ser el apoyo constante y confiable que siempre necesité. Gracias por formarme como una persona perseverante.

Quiero agradecerles a mis tutoras, a Laura e Ivana. A Laura por todo su conocimiento técnico en los momentos justos de la tesis, y por su sabiduría en los momentos justos de la vida. Para Ivana tendría que dedicar un capítulo entero, y no alcanzarían las palabras. Gracias por el apoyo que me has dado siempre, desde el punto de vista profesional y personal. Gracias por confiar en mí para dejarme tomar decisiones que me permitieron crecer académicamente, pero encauzarme cuando perdía el rumbo.

Gracias a Carolina Grosso por medir infinidad de imágenes de SEM: muchos de los histogramas de BiSI son gracias a ella. Carito fue parte fundamental del estudio de la síntesis de BiSI, y de $Bi_{19}S_{27}I_3$ en el marco de un proyecto FCE de la ANII, así que gracias por todo el trabajo que hiciste y por acompañarme en ese rol tan importante en este camino. Gracias a Martina Viera, quien fuera mi segunda (y actual) alumna luego de Carito. Otra del grupo de los histogramas y las medidas eternas, esta vez con el $Bi_{19}S_{27}I_3$. Gracias Marti, por tu entusiasmo y tu constancia.

Gracias a Isa por ser mi compañera del día a día, desde el primer día que empecé este camino académico. Aunque nuestros doctorados nos llevaron por temas muy diferentes, gracias por ser esa presencia cotidiana que ameniza el trabajo.

Quiero también agradecerles a Mauri y Toty del Grupo. Junto con Ivana fueron (y son) mis referentes cuando empecé a investigar. Gracias Mauri por siempre estar dispuesto a escucharme e intercambiar, y tener esa pregunta clave e inquisidora que me hace pensar siempre un poco más allá del problema, y así enriquecer mi investigación. Gracias Toty por compartir tu experiencia sobre los detectores, los films y las pastillas, por siempre estar dispuesta a ayudarme en las cosas que necesité de Rocha.

Quiero también agradecer a quienes están y quienes han pasado por el subsuelo de Radioquímica, compartiendo el día a día. Con Romi compartimos varios años de mi posgrado, y menciono a Nacho, Cami y Agus que estuvieron o están en el día a día acompañando. Y aunque haya pasado por el subsuelo de forma totalmente informal, no quiero dejar de mencionar a Belén, con quien junto a Isa y Sole (otra informal del subsuelo) hicimos nuestros posgrados en temas muy diferentes pero superpuestos en el tiempo, así que pudimos compartir las penas y alegrías de esta experiencia.

Gracias a la parte del Grupo que está en el CURE, por siempre darme la bienvenida de brazos abiertos. Y un gracias gigante a Heinkel por la ayuda y socorro constante en todos estos años, principalmente para este doctorado por la infinidad de XRDs realizados, por mantenernos y arreglarnos las bombas de vacío, hacer el *peltier* que usamos en Facultad, los viales de teflón, y seguro más cosas que he olvidado en todos estos años. Gracias la paciencia y por ser el salvavidas y el McGyver del Grupo. Gracias a Álvaro por las horas de TEM, por compartir su conocimiento y la fascinación de la microscopía electrónica.

Gracias a Ana Laura del SEM de FCien por siempre recibirme con esa calidez que la caracteriza, por permitirme entusiasmarme horas con el microscopio y acompañarme en el aprendizaje de una de mis técnicas de caracterización favoritas. Gracias también a Alejandro que fue el primero que me dejó usar sola el equipo.

Gracias a Leopodo Suescun por enseñarme a amar la cristalografía y tener una paciencia infinita con todos estos años de Rietveld, ayudándome cada vez que me trancaba con un refinamiento.

Gracias a los muchachos del Grupo de Física de la FIng, en especial a Enzo, Daniel y Javier por medir mis materiales, analizar datos, y siempre estar dispuestos para despejar mis dudas de propiedades ópticas.

Gracias a Andrea de Fisicoquímica que nos facilitó durante muchos años el uso del adaptador de reflectancia difusa del espectrofotómetro FT-IR, y fue con quien hice mi trabajo final de catalizadores y adsorbentes que me permitió tener los TGA de BiSI.

Gracias a Ricardo Faccio por realizar y analizar los cálculos de DFT para el estudio del mecanismo de crecimiento de nanovarillas de BiSI.

Gracias a todos los compañeros del segundo piso de Radioquímica y en especial gracias a Mariella Terán por ponerme en contacto con Lourdes Torres para realizar mi pasantía de la AUGM.

Gracias a Lourdes Torres y Juan Longhino por recibirme en el Centro Atómico Bariloche y exprimir al máximo esa semana de pasantía. Gracias Lourdes por tu calidez y tus aportes y gracias Juan por tu mente de ingeniero que lograba resolver los problemas para las medidas siempre de alguna forma, creando literal de un día a otro un dispositivo para medir mejor, como el *peltier* para realizar las medidas de dependencia de temperatura de los detectores.

Al Prof. Robert Hoye, gracias por escuchar a una Maia entusiasta de los semiconductores de bismuto y permitirle volver a investigar en el Reino Unido. Gracias a Kavya Reddy que fue con quien realicé las medidas de los detectores en el grupo de Robert y quien me acompañó en el día a día en mi pasantía en Oxford. A Matthew Veale del Detector Development Group del Rutherford Appleton Laboratory en Didcot que nos permitió a Kavya y a mí realizar medidas en su laboratorio y compartir su conocimiento sobre detectores. Gracias al Materials Department de Oxford por permitirnos realizar medidas con su microtomógrafo de rayos X. Finalmente gracias al resto de los estudiantes y postdocs del grupo de Robert por recibirme y hacerme parte en el corto tiempo que estuve.

Hablando del Reino Unido va una mención a los Profs. David Fermín y Devendra Tiwari, que también recibieron mi entusiasmo con los brazos abiertos y me permitieron hacer mi trabajo final del MSc. sobre el BiSI. Y si bien ese trabajo no es parte de esta Tesis, aprendí un montón más sobre mi material en esos tres meses, que me permitieron volcar esa experiencia ganada en el Posgrado en FQ.

Gracias a los diferentes agentes financiadores a lo largo de este trayecto, principalmente a PEDECIBA y la Comisión Académica de Posgrado, que me becó tanto en la etapa de maestría como de doctorado. Gracias a las financiaciones a diferentes congresos y eventos que me permitieron formarme e intercambiar. Quiero destacar cuando PEDECIBA me financió la inscripción al MRS Fall Meeting de 2020 virtual, aunque no haya presentado trabajo, porque me permitió conocer el

trabajo de Robert en Oxford con semiconductores de bismuto, y luego a CSIC que me financió varios congresos, pero permitirme ir al MRS Spring Meeting en 2022 hizo que pudiera ver a Robert en persona y plantearle la posibilidad de hacer una pasantía, claramente más exitoso que por e-mail. Nuevamente CSIC me financió, en este caso la pasantía, y agradezco la consideración por las situaciones extremas que tuve que pasar para terminarla. Al final de todo, esa pasantía fue la que me permitió finalmente tener una respuesta de la radiación ionizante a mis dispositivos, algo tan buscado, y generar un vínculo académico.

Gracias a la ANII por ofrecerme beca también en ambas oportunidades, pero principalmente por el proyecto Fondo Clemente Estable que no solo me permitió tener la experiencia de dirigir un proyecto propio, parte de este doctorado, sino que me posibilitó mejorar el laboratorio de Radioquímica subsuelo. Además, me dio a Carito como mi primera estudiante.

Empecé agradeciéndole a mi familia de sangre, y quiero terminar agradeciéndole a la familia que elegí. A esa familia que hoy ya no está pero que supo estar en cada paso de este recorrido. Gracias Martín por ser mi pilar y apoyo todos estos años, por ser el primero en la fila de lo que ha sido mi desarrollo académico. Por acompañarme siempre en mis sueños aun en medio de la pesadilla que nos tocó vivir. Por aguantar lo inaguantable, por mí. Por volverte un “amigo” del BiSI aunque tu área haya sido el Derecho. Me hiciste mucha falta en la escritura de esta tesis. En un mundo paralelo quiero creer que estás celebrando este logro conmigo.

La realidad es que hacer un Doctorado es demandante en cualquier situación, y todos tenemos nuestras propias historias de vida conectadas con esta experiencia. En mi caso pasé por dos etapas de vida muy intensas que ocurrieron en paralelo y van a estar por siempre entrelazadas. Por eso necesito agradecer a los que estuvieron sosteniéndome de alguna forma en esa otra etapa, empezando por los padres de Martín, que son mucho más que mis suegros; a mi familia extendida, mis tíos y primos; a mis amigos de toda la vida; a los amigos de Martín. A mi psicóloga Lucía que fue un bastón necesario e irremplazable. Sin esa toda esa red de apoyo yo nunca podría haber sostenido el durante y seguido el después. Y no podría haber terminado este doctorado. Gracias.

Y ahora sí para terminar del todo, gracias a Rodolfo, Rosabella, el Lucas, Rita, y Lumos y Nox. Los animales son una compañía inigualable y cada uno supo estar al lado mío de alguna forma en estos años, al lado de la computadora en horas y horas de trabajo.

Desarrollo de nanoestructuras de calcohalogenuros y posibles aplicaciones tecnológicas

Maia Mombrú Frutos, MSc.
Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química
Universidad de la República
2025

DIRECTORAS: Ivana Aguiar, Laura Fornaro
Facultad de Química, Universidad de la República
Centro Universitario Regional del Este, Universidad de la República

Esta tesis de Doctorado en Química se enmarca en el estudio y desarrollo de calcohalogenuros, en particular de BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$, con el propósito de explorar sus propiedades optoelectrónicas y su potencial aplicación en dispositivos tecnológicos, específicamente en detectores de radiación ionizante. Dado el creciente interés en el diseño sostenible de materiales y la necesidad de reducir el impacto ambiental de los dispositivos electrónicos, los semiconductores basados en bismuto emergen como una alternativa viable a las perovskitas de plomo, ofreciendo propiedades similares con menor toxicidad. Estos materiales tienen aplicaciones potenciales en celdas solares, fotodetectores, fotocatálisis y detectores de radiación ionizante, entre otros.

En este contexto se desarrollaron métodos de síntesis de BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$, que contemplaron el uso de solventes amigables con el ambiente y tuvieran bajos requerimientos energéticos. Para el $Bi_{19}S_{27}I_3$ se desarrolló una síntesis por el método de *hot injection* con la cual se puede dirigir la morfología de las nanopartículas obtenidas mediante el agregado del polímero polietilenglicol. Para el BiSI se estudiaron en profundidad todos los parámetros involucrados

en la síntesis que conlleva la transformación de Bi_2S_3 a BiSI por acción sinérgica con el monoetilenglicol y yodo, actuando el Bi_2S_3 como plantilla auto sacrificable. Para ello se variaron: precursores, tiempo de reacción, solvente, y temperatura. A partir de los conocimientos generados por el estudio del mecanismo de crecimiento de nanovarillas de BiSI, también se estudió el crecimiento de films sobre diferentes sustratos. Se utilizaron diversos métodos, desde deposición física de vapor, deposición química de vapor, *drop casting*, o deposición dentro de un reactor en solución y se caracterizaron sus propiedades estructurales y morfológicas. Por otro lado, con las nanovarillas de BiSI obtenidas en la síntesis original se fabricaron pastillas que se utilizaron para construir dispositivos prototipo de detectores de radiación X y gamma. Se evaluó la relación entre el empaquetado de las nanovarillas dentro de la pastilla, las condiciones de prensado y el desempeño del dispositivo. Se determinó que el tratamiento térmico a las pastillas es esencial para disminuir la corriente oscura y así el ruido térmico del dispositivo. También se ve mejorada la respuesta a una fuente de ^{241}Am (radiación ionizante hasta 60 keV) en detectores de pastillas pequeñas de 6 mm de diámetro. En detectores de pastillas de mayor tamaño (13 mm) se compararon los desempeños de detectores basados en BiSI y además basados en un nanocompósito de BiSI y carbono amorfo. Este nanocompósito demostró tener un mejor desempeño que el BiSI sin carbono, con una respuesta superior a rayos X de baja energía (hasta 30 keV) y un menor límite de detección del orden de las décimas de µGy/s, comparable con otros prometedores materiales estudiados para este fin. El desarrollo de nanomateriales semiconductores basados en bismuto de esta tesis representa un avance significativo en la Química de Materiales y la Nanotecnología, sentando las bases para la síntesis y optimización de materiales con propiedades mejoradas y aplicaciones innovadoras.

Development of nanostructured chalcohalides and possible technological applications

Maia Mombrú Frutos, MSc.

Graduate Program in Chemistry, Facultad de Química

Universidad de la República

2025

DIRECTORS: Ivana Aguiar, Laura Fornaro

Facultad de Química, Universidad de la República

Centro Universitario Regional del Este, Universidad de la República

The framework for this thesis is the study and development of chalcohalides, focused on BiSI and $Bi_{19}S_{27}I_3$, with the purpose of exploring their optoelectronic properties and their potential applications in technological devices, specifically in ionizing radiation detectors. Given the growing interest in sustainable development of materials and the need to reduce the environmental impact of electronic devices life cycles, bismuth based semiconductors arise as a viable alternative to lead based perovskites, offering similar properties but lower toxicity. These materials have potential applications in solar cells, photodetectors, photocatalysis, and ionizing radiation detectors, among others. Taking this into account, different syntheses methods were developed for BiSI and $Bi_{19}S_{27}I_3$, considering the use of environmentally friendly solvents and low energy requirements. For $Bi_{19}S_{27}I_3$ a water based hot-injection solution method was developed, with which one can engineer the morphology of nanoparticles with the addition of polyethylene glycol. For BiSI, on the other hand, a thorough study was conducted considering all the parameters involved in the conversion of Bi_2S_3 to BiSI, in a synergistic mechanism aided by monoethylene glycol and iodine, where

Bi_2S_3 acts as a self-sacrificing template. Several parameters were varied in the study: precursors, reaction time, solvent, and temperature. Making use of the knowledge gained by this study of the growth of BiSI nanorods, the growth of BiSI films onto different substrates was also developed. An array of film growth methods were tested, from physical vapor deposition, chemical vapor deposition, drop casting, or solution deposition. The structural and morphological properties of the films obtained were characterized. Finally, with the BiSI nanorods obtained in the original synthesis, pellets were fabricated which were then employed to construct prototype X-ray and gamma ray detectors. The relationship between the nanorods packing inside the pellet, the pressing conditions, and the device performance was studied. Thermal treatment of the pellets proved to be essential to diminish the dark current, and thus the thermal noise of the device. The response to a ^{241}Am (ionization radiation energies up to 60 keV) source was also improved in small pellets (6 mm diameter). In larger pellets (13 mm diameter), a comparison was conducted between BiSI based detectors and BiSI/C nanocomposite based detectors. This nanocomposite proved to have an overall better performance than BiSI, with a superior response to low energy X-rays (up to 30 keV) and a lower limit of detection dose, in the tenths of μGy/s, comparable to other promising materials studied for this application. The development of bismuth based semiconductor nanomaterials of this thesis represents a significant advancement of Materials Chemistry and Nanotechnology, laying the ground for the synthesis and optimization of materials with improved properties and innovative applications.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN……1

1.1. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS……1

1.2. NANOCRISTALES……4

1.2.1. Síntesis solvotérmica……5

1.2.2. Síntesis en solución (*hot injection*)……5

1.2.3. Crecimiento de films……6

1.3. ANTEDECENTES DE CALCOHALOGENUROS……9

1.4. BiSI……13

1.4.1. Estructura cristalina……13

1.4.2. Síntesis……14

1.4.3. Propiedades optoelectrónicas……25

1.4.4. Aplicaciones……34

1.5. $Bi_{19}S_{27}I_3$……43

1.5.1. Estructura cristalina……43

1.5.2. Síntesis……46

1.5.3. Propiedades optoelectrónicas ……52

1.5.4. Aplicaciones……58

1.6. DETECTORES DE RADIACIÓN IONIZANTE BASADOS EN SEMICONDUCTORES……63

1.7. ANTECEDENTES DEL GRUPO DE INVESTIGACIÓN DONDE SE ENMARCA LA TESIS.70

1.8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS……71

CAPÍTULO 2: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CALCOHALOGENUROS NANOESTRUCTURADOS……91

2.1. Introducción al capítulo……91

2.2. Técnicas y equipos utilizados para la caracterización……93

2.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE Bi_2S_3……95
2.3.1. Síntesis de Bi_2S_3 por el método solvotérmico – 1……95
2.3.1.1. Método experimental……95
2.3.1.2. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión……96
2.3.2. Síntesis de Bi_2S_3 por el método solvotérmico – 2……96
2.3.2.1. Método experimental……96
2.3.2.2. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión……97
2.3.3. Síntesis de Bi_2S_3 por el método de *hot-injection*……98
2.3.3.1. Método experimental……98
2.3.3.2. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión……99
2.4. SÍNTESIS DE BiSI POR EL MÉTODO SOLVOTÉRMICO……100
2.4.1. Método experimental……100
2.4.2. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión……100
2.5. SÍNTESIS DE BiSI POR EL MÉTODO EN SOLUCIÓN……104
2.5.1. Método experimental……104
2.5.2. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión……104
2.6. ESTUDIO DEL MECANISMO DE CRECIMIENTO DE NANOVARILLAS DE BiSI……107
2.6.1. Efecto del tiempo y morfología del precursor de Bi_2S_3 en la formación de BiSI……109
2.6.1.1. Nanovarillas de Bi_2S_3 como precursor……109
2.6.1.2. Nanoflores de Bi_2S_3 como precursor……113
2.6.1.3. Nanopartículas de Bi_2S_3 como precursor……122
2.6.2. Efecto del precursor I_2 en la formación de BiSI……127
2.6.3. Efecto del MEG como medio de reacción en la formación de BiSI……131
2.6.4. Efecto de la temperatura en la formación de BiSI……134
2.6.5. Determinación de energías de formación de intermediarios de BiSI a partir de Bi_2S_3 por cálculos computacionales (DFT)……136
2.6.6. Propuesta del mecanismo de crecimiento de nanovarillas de BiSI a partir de Bi_2S_3……141
2.7. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE $Bi_{19}S_{27}I_3$……144
2.7.1. Método experimental……144

2.7.2. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión……145

2.8. ESTUDIO DEL *BAND GAP* DE CALCOHALOGENUROS DE BISMUTO……153

2.8.1. Determinación del *band gap* de BiSI……154

2.8.2. Determinación del *band gap* de $Bi_{19}S_{27}I_3$ ……158

2.9. CONCLUSIONES PARCIALES……161

2.10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS……163

CAPÍTULO 3: DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FILMS DE CALCOHALGENUROS NANOESTRUCTURADOS……168

3.1. Introducción al capítulo……168

3.2. Técnicas y equipos utilizados para la deposición y la caracterización……170

3.3. DEPOSICIÓN DE FILMS DE CALCOHALOGENUROS DE BISMUTO A PARTIR DEL SÓLIDO SINTETIZADO PREVIAMENTE ……171

3.3.1. Deposición de BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$ por *drop-casting*……171

3.3.1.1. Método experimental……171

3.3.1.2. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión……172

3.3.2. Deposición física de vapor……175

3.3.2.1. Método experimental……175

3.3.2.2. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión ……177

3.4. DEPOSICIÓN DE FILMS DE CALCOHALOGENUROS DE BISMUTO A PARTIR DE Bi_2S_3 ……193

3.4.1. Deposición de films de Bi_2S_3……193

3.4.1.1. Deposición por baño químico……193

3.4.1.2. Deposición por *spray* pirolisis……197

3.4.2. Deposición química de vapor – 1 (deposición por sublimación y reacción de I_2)….200

3.4.2.1. Método experimental……200

3.4.2.2. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión……201

3.4.3. Deposición química de vapor – 2 (deposición por sublimación y reacción de

BiI_3)……205
3.4.3.1. Método experimental……205
3.4.3.2. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión……206
3.5. DEPOSICIÓN DE FILMS DE BiSI POR SÍNTESIS EN SOLUCIÓN……211
3.5.1. Método experimental……211
3.5.2. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión……212
3.6. CONCLUSIONES PARCIALES……216
3.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS……218

CAPÍTULO 4: PASTILLAS DE NANOESTRUCTURAS DE CALCOHALOGENUROS COMO DETECTORES DE RADIACIÓN……223
4.1. Introducción al capítulo……223
4.2. Técnicas y equipos utilizados para la deposición y la caracterización……225
4.3. PASTILLAS DE 6 mm DE DIÁMETRO……227
4.3.1. Método experimental……227
4.3.2. Caracterizaciones, resultados y discusión……230
4.3.2.1. Detectores de BiSI……231
4.3.2.2. Detectores de BiSI/Bi_2S_3……232
4.3.2.3. Detector de BiSI/C……234
4.3.2.4. Influencia de partículas amorfas de carbono……244
4.4. PASTILLAS DE 13 mm DE DIÁMETRO……247
4.4.1. Detectores del Set FQ……247
4.4.1.1. Método experimental……247
4.4.1.2. Caracterizaciones, resultados y discusión……249
Determinación de la resistividad ……252
Estudio del comportamiento eléctrico de los detectores con la temperatura……256
Estudio de la fotorrespuesta a la luz visible……257
Estudio de la respuesta a la radiación ionizante a partir de fuentes puntuales……261

4.4.2. Detectores del Set OX……263
4.4.2.1. Método experimental……263
4.4.2.2. Caracterizaciones, resultados y discusión……266
Determinación de la resistividad……266
Estudio de la respuesta a la radiación ionizante producida por tubos de rayos X……267
4.5. CONCLUSIONES PARCIALES……276
4.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS……278
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVAS FUTURAS……283
ANEXO I……286
ANEXO II……289
ANEXO III……311
ANEXO IV……319
ARTÍCULOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS A PARTIR DE ESTA TESIS……329

LISTA DE ABREVIATURAS

APUSP	Asynchronous pulse ultrasonic spray pyrolysis
atm	Atmósfera
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
CVD	Chemical Vapor Deposition
DFT	Density Functional Theory
DOS	Density of States
DRS	Diffuse Reflectance Spectroscopy
Ec	Ecuación
EDLC	Electric double layer capacitor
EDTA-2Na	Ácido tilendiaminotetraacético disódico
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
E_g	Band gap
FT-IR	Espectroscopía por Transformada de Fourier Infrarroja
FP-LAPW	Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave
GGA	General Gradient Approximation
GoF	Goodness of Fit
hQSGW	hybrid quasiparticle self-consistent GW theory
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
ITO	Indium Tin Oxide
m_e	Masa efectiva del electrón
m_h	Masa efectiva del hueco
MAI	Yoduro de metilamonio
MChX	Calcohalogenuro
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MEG	Monoetilenglicol
MHP	Metal halide perovskites
M-S-M	Metal-Semiconductor-Metal
NF	Nanoflores
NMP	N-metil-2-pirrolidinona
NP	Nanopartículas
NR	Nanorrollos
NV	Nanovarillas
NW	Nanowires
ODE	Octadeceno
P3HT	poli(3-hexiltiofeno)
PBE	Perdew, Burke y Ernzerhof
PDF	Powder Diffraction File

PEC	Photoelectrochemistry
PEG	Polietilenglicol
PVD	Physical Vapor Deposition
PVP	Polivinilpirrolidona
PXRD	Powder X-ray Diffraction
SEM	Scanning Electron Microscopy
SMU	Source Meter Unit
SPECT	Single Photon Emission Computed Tomography
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
TAA	Tioacetamida
TB-mBJ	Becke-Johnson modificados por Tran-Bahla
TEM	Transmission Electron Microscopy
TGA	Thermogravimetric Analysis
Tu	Tiourea
UV	Ultravioleta
XRD	Difracción de Rayos X
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

CAPÍTULO 1:

INTRODUCCIÓN

1.1. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

La motivación de este Doctorado en Química surge de desarrollar nanomateriales novedosos, de semiconductores basados en bismuto. Los materiales semiconductores permean todos los aspectos de la vida moderna, y en particular, los semiconductores basados en bismuto son estudiados por sus propiedades optoelectrónicas en aplicaciones como celdas solares, fotodetectores, detectores de radiación ionizante, o fotocatálisis, por nombrar algunos. Estas aplicaciones pueden enmarcarse en los Objetivos de Desarrollo Sostenible del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo Sostenible[1], particularmente en el Nº 7 "Energía asequible y no contaminante", Nº 6 "Agua limpia y saneamiento", y Nº 3 "Salud y bienestar". En cuanto a celdas solares, es ampliamente sabido que las necesidades energéticas de la humanidad no hacen sino crecer, y poder aprovechar la energía del sol, una fuente virtualmente inagotable, es uno de los caminos para sostener las matrices eléctricas que impulsan a la sociedad. Si bien ya existe tecnología comercial para esto, no se aprovecha ni cerca del 100% del potencial de la energía fotovoltaica, y por tanto el desarrollo de nuevos materiales más eficientes, más duraderos, y que posean un ciclo de vida en consonancia con los principios de sostenibilidad, mantiene a la comunidad científica en una búsqueda constante.

A su vez, las actividades humanas generan contaminación de los cursos de agua, y si bien existen políticas que cada vez restringen más el vertido de deshechos, es necesaria la oferta de soluciones tecnológicas para que estas políticas se cumplan. La fotocatálisis es una de las opciones que hacen uso del ya mencionado ilimitado recurso solar, donde un material semiconductor, por acción de la luz, favorece la degradación de deshechos del tipo orgánico, de metales pesados, entre otros.

Finalmente, la salud debe ser accesible y de calidad para cualquier persona, independientemente de sus capacidades económicas. Sin embargo, el acceso a la medicina está plagado de

impedimentos para aquellos de bajos recursos. En particular, la imagenología y la medicina nuclear permiten no sólo el tratamiento, sino el diagnóstico de diversas afecciones a la salud. Una parte vital de su funcionamiento son los detectores de radiación ionizante, que son los responsables de que se pueda trabajar con rayos X o gamma eficientemente, y más importante, con seguridad siguiendo los principios de radioprotección. Entre las diferentes tecnologías de detectores de radiación ionizante, los detectores de semiconductores son deseables por tener un sistema de detección directo, permitiendo en algunos casos equipos más pequeños y robustos.

En un mundo donde cada vez más el diseño de materiales contempla la sosteniblidad[2,3] y la preservación de la salud humana y ecológica, los semiconductores basados en bismuto están posicionándose como fuertes contendientes en las áreas mencionadas anteriormente. Por un lado, no contienen elementos de escasez crítica como otros semiconductores[4–6]. Por otro lado, resurgen en los últimos años como alternativa a las perovskitas de plomo, semiconductores que han tenido un desarrollo vertiginoso en la última década, principalmente como contraposición del bismuto al plomo, que tiene una alta toxicidad. El bismuto forma compuestos semiconductores de propiedades muy parecidas a los del plomo, pero con una toxicidad considerablemente menor.

Compuestos como BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$ son dos ejemplos de semiconductores basados en bismuto que han despertado interés en la comunidad académica por su robustez química, y sus prometedoras propiedades optoelectrónicas para varias de las aplicaciones mencionadas al principio. Durante el transcurso de este Posgrado, se evidenció este interés por el incremento de citas bibliográficas para cualquiera de los dos compuestos (Figura 1-1):

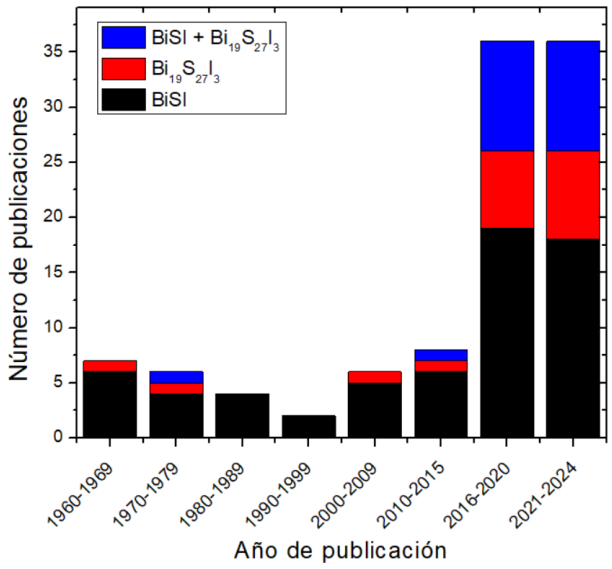


Figura 1-1. Gráfico representando las publicaciones que tratan sobre BiSI, $Bi_{19}S_{27}I_3$, o ambos. Se incluyen publicaciones en formato *Review*.

De todo lo anterior se desprende que **el objetivo principal de esta Tesis es desarrollar nanomateriales de BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$, y estudiar sus propiedades optoelectrónicas, para luego poder emplear estos nanomateriales en dispositivos prototipos para aplicaciones tecnológicas.**

Los objetivos específicos son los siguientes:

1 – Obtener BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$ nanoestructurados (como nanopartículas y films cristalinos) a partir de métodos sencillos y con bajo impacto ambiental.

2 – Determinar los parámetros que influyen en la morfología y tamaño en la producción de las nanoestructuras de BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$.

3 – Estudiar las propiedades optoelectrónicas de BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$, y determinar si éstas varían con la variación en morfología y/o tamaño, de forma de identificar las posibles aplicaciones para cada uno de los compuestos.

4 – Estudiar las aplicaciones de nanoestructuras de BiSI, profundizando en su aplicación en detectores de radiación ionizante a partir de pastillas prensadas de nanoestructuras en polvo.

1.2. NANOCRISTALES

Los nanocristales, estructuras con dimensiones a escala nanométrica, tienen una importancia innegable en múltiples disciplinas de la ciencia y la tecnología debido a sus propiedades excepcionales que emergen de su tamaño. Propiedades como una mayor resistencia mecánica, conductividad eléctrica mejorada o características ópticas únicas, los hacen esenciales en aplicaciones en medicina, electrónica, energía, y diversos materiales funcionales. La síntesis de nanocristales es un aspecto crucial para el aprovechamiento de su potencial como materiales con fines tecnológicos. A medida que la investigación avanza, se buscan procesos más eficientes y sostenibles para producir estos materiales, lo que abre nuevas posibilidades para su integración en tecnologías innovadoras. En materiales nanocristalinos es importante controlar parámetros como tamaño de partícula, distribución de tamaño y morfología, que se agregan a las consideraciones más generales de pureza química y control de defectos cristalinos convencionales en el estudio de materiales. Los nanocristales pueden clasificarse según sus dimensiones nanométricas, desde los que se denomina "0-D", como lo son los *quantum dots*; "1-D", en estructuras uniaxiales donde el tamaño macrométrico se presenta en una sola dirección; o "2-D", en dos dimensiones mayores y una a escala nanométrica[7]. Otro parámetro importante que diferencia el crecimiento de nanocristales del crecimiento de cristales macroscópicos, es la presencia de agentes surfactantes (*capping agents*) utilizados para controlar no solo la morfología y tamaño, sino que también su funcionalización en diversas aplicaciones.

Las síntesis de nanocristales se pueden categorizar como *top-down* o *bottom-up*. En el caso *top-down*, se parte de un material o compuesto macroscópico y se utilizan métodos, principalmente físicos, para fraccionar dicho material a una escala nanométrica. Por el contrario, los métodos de síntesis clasificados como *bottom-up* hacen uso de precursores (sales, metales, etc.) que pasan a un estado atómico o molecular, y a partir de estas unidades dan lugar al crecimiento de nanocristales. La mayoría de los métodos de síntesis *bottom-up* son métodos químicos. En las sub secciones siguientes se discutirán 2 métodos de este estilo

que son de pertinencia a este trabajo: síntesis solvotérmica, y síntesis *hot-injection*. También se expondrán métodos de crecimiento de nanocristales en forma de films.

1.2.1. Síntesis solvotérmica

La síntesis solvotérmica se emplea para todo tipo de morfología de nanocristales. Haciendo uso de reactores autoclave, este método consiste en llevar a los solventes por encima de su temperatura de ebullición. De esta forma, se genera una presión autógena que permite mantener el sistema en estado líquido[8]. Esto a su vez hace que los precursores no solo puedan disolverse mejor en el medio, sino que sean más reactivos, permitiendo reacciones que en otras condiciones serían imposibles[9]. Además, los productos obtenidos por este método suelen presentar una alta cristalinidad y no requieren tratamientos de *annealing* posteriores. Asimismo, son fácilmente escalables por las características del reactor autoclave del que hacen uso[10]. Las principales desventajas de este método son que, en su forma típica, no se puede observar el producto durante la reacción, y que los tiempos de síntesis suelen ser largos, generalmente mayores a 10 horas.

1.2.2. Síntesis en solución (*hot injection*)

La síntesis en solución por el método de inyección en caliente (*hot injection*) es el método por excelencia para preparar *quantum dots* a partir de compuestos binarios. El método consiste en una solución precursora "caliente" (generalmente del precursor metálico) a alta temperatura, que puede o no tener *capping agents*, y una segunda solución precursora "fría" (generalmente del precursor no metálico), habitualmente a temperatura ambiente. La solución fría se inyecta de inmediato en la solución en caliente, causando un rápido descenso de la temperatura en el sistema, creando así una alta supersaturación del compuesto de interés, lo que a su vez genera la nucleación y crecimiento de nanocristales del mismo. En este caso el tiempo de reacción luego de la inyección es determinante para el tamaño de los nanocristales obtenidos. Al igual que el método solvotérmico, este método es simple en cuanto al equipamiento necesario, pero además más versátil por la cantidad de parámetros controlables. Por contraparte, ajustar estos parámetros para obtener nanocristales del tamaño y morfología deseada lleva un arduo trabajo,

y dependiendo de la complejidad del compuesto a obtener (se puede usar también para compuestos ternarios o cuaternarios), no siempre es fácilmente reproducible.

1.2.3. Crecimiento de films

El crecimiento de films es un área dentro del crecimiento de nanocristales con un desarrollo inmenso, dado que disponer de un área de un material de interés es necesario en muchas aplicaciones tecnológicas. Es especialmente valorado en aplicaciones que precisan interacción de la radiación con el material, como ser celdas solares o detectores de radiación ionizante para imagenología digital. Existen diferentes métodos para llevar a cabo este tipo de crecimiento, cada uno con características particulares que permiten controlar la morfología, microestructura y propiedades de los cristales. Los métodos de crecimiento de films se pueden clasificar según varios criterios, pero uno de los enfoques más comunes es a partir del mecanismo por el cual se realiza el depósito del material en la superficie del sustrato[11–13].

Métodos físicos

Deposición de suspensión: se tiene una suspensión de los nanocristales en un medio adecuado, que se deposita por:

- *Drop casting*- Un pequeño volumen de la suspensión se deposita tal que cubra todo el sustrato; luego se deja evaporar.
- *Spin coating*- La suspensión se deposita sobre el sustrato que se encuentra en movimiento rotatorio, permitiendo así una mayor adherencia.

Deposición física de vapor (PVD, por sus siglas en inglés): este método hace uso de una fuente de material sólido que se evapora o sublima y luego se condensa sobre un sustrato. La forma de pasar de estado sólido a vapor puede darse por:

- Evaporación térmica- El material se calienta hasta su punto de sublimación o ebullición, generando un vapor que se deposita sobre un sustrato que se encuentra a menor temperatura. Se llama comúnmente PVD cuando se utiliza evaporación térmica.

- *Sputtering*- Consiste en emitir átomos del material objetivo mediante bombardeo con iones, que luego se condensan en el sustrato. Es especialmente utilizado para depositar metales.
- *Molecular Beam Epitaxy* (MBE)- En este proceso, átomos o moléculas de un material precursor son emitidos en forma de un haz controlado y dirigido hacia el sustrato, donde se forman películas con una estructura cristalina ordenada y controlada a nivel atómico.

Métodos químicos

Deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés): se utilizan gases reactivos que, al entrar en contacto con el sustrato caliente, reaccionan y depositan material sobre la superficie. Existen variantes en cuanto a cómo se tienen los precursores en forma gaseosa: ya sea por sublimar los mismos, utilizarlos ya en fase gaseosa, u otros.

Electrodeposición: Este método utiliza un baño electroquímico donde los iones del material deseado se reducen en la superficie del sustrato (electrodo), formando el film.

Disolución: En este método, se prepara una solución precursora que, al ser depositada sobre el sustrato y sometida (o no) a un tratamiento térmico, reacciona, formando los nanocristales del compuesto deseado en forma de película delgada. Es muy versátil ya que se pueden variar tanto el solvente, como la concentración de la solución, y cuánta solución se deposita, además de la temperatura del tratamiento térmico. La solución puede ser depositada de varias formas:

- *Spin coating*- La solución se deposita sobre el sustrato que se encuentra en movimiento rotatorio, permitiendo así una mayor adherencia. Se pueden variar parámetros como el volumen depositado, la velocidad de rotación, y cantidad de deposiciones. Se suele realizar un tratamiento térmico posterior a la deposición de la solución precursora para que se dé la reacción química.
- *Spray coating o Spray pirólisis*- Se deposita la solución precursora mediante un aspersor. Dicho aspersor puede controlar el tamaño de gota, lo que genera micro reactores que permiten la formación de nanocristales *in situ* sobre el sustrato. Se realiza un tratamiento

térmico, que se puede efectuar sobre el sustrato mismo o en el aire previo a que la solución en spray se deposite sobre el mismo.

- *Dip coating*- Se sumerge el sustrato en la solución precursora, y luego se remueve lentamente. A medida que el sustrato se retira de la solución, la película se forma sobre su superficie debido a la adhesión del material a medida que el solvente se evapora. Este proceso es generalmente seguido por un tratamiento térmico para eliminar completamente el solvente y consolidar el film. El grosor de la película puede ajustarse controlando la velocidad de inmersión y emersión del sustrato, así como la concentración del precursor en la solución.
- Reacción solvotérmica- Se coloca el sustrato dentro de un reactor autoclave con la solución precursora y se lleva a alta temperatura por un tiempo determinado. Posee las mismas ventajas y desventajas que la síntesis solvotérmica de nanocristales en polvo.

Cada uno de estos métodos presenta ventajas y desventajas en términos de control de la calidad del film, la velocidad de deposición, el costo y las aplicaciones específicas. La elección del método depende principalmente de las propiedades requeridas para el film, como la estructura cristalina, la uniformidad, la adherencia al sustrato y la escala de producción.

1.3. ANTEDECENTES DE CALCOHALOGENUROS

Semiconductores compuestos

Los semiconductores compuestos son materiales formados por la combinación de dos o más elementos de diferentes grupos de la tabla periódica, usualmente metales y no metales (Figura 1-2), la mayoría de los cuales cristalizan tanto en estructura de blenda de zinc, wurtzita o sal de roca. A diferencia de los semiconductores elementales como el Silicio (Si) o el Germanio (Ge), los semiconductores compuestos abarcan un amplio grupo, y tienen propiedades electrónicas que pueden ser ajustadas de manera más precisa para aplicaciones específicas. Los semiconductores compuestos abarcan un gran rango de materiales[14], contribuyendo a avances tecnológicos en áreas como la electrónica, la energía renovable y las comunicaciones.

Figura 1-2. Elementos de la tabla periódica capaces de formar semiconductores compuestos.

Semiconductores ternarios: calcohalogenuros de metales pesados

Los semiconductores de la forma MChX (M:Sb, Bi; Ch: calcógeno; X: halógeno), también denominados calcohalogenuros, son una familia de compuestos ternarios que comprenden 12 posibles compuestos isoestructurales[15]. Con excepción del BiSeCl, estos compuestos cristalizan en el grupo espacial ortorrómbico *Pnam* en la notación Hermann-Mauguin *(número 62)* con 4 unidades MChX en la celda unidad. La morfología predominante de estos compuestos es en forma de agujas, *whiskers* y varillas (*rods*) debido a la estructura cristalina en forma de cadenas dobles a lo largo del eje c, de la forma $(M_2Ch_2X_2)_\infty$[16]. Las cadenas se unen entre sí por enlaces de van der Waals y están relacionadas por una operación de simetría de giro con deslizamiento

binario[17]. Esta estructura fue inicialmente propuesta para SbSI[18] (Figura 1-3a), en la notación *Pnma* con el eje paralelo a las cadenas correspondiendo al eje cristalográfico *b*. La estructura cristalina de los BiSX en particular, fue estudiada tanto en su composición pura como en los sistemas $BiSX_{1-x}Y_x$[19,20]. En general, las estructuras de compuestos de Bi^{3+} son casos especiales debido al par solitario de electrones que posee el catión, lo que le puede conferir "actividad estereoquímica", llevando a que en la estructura se presenten enlaces cortos que se pueden diferenciar como "primarios" y enlaces más largos "secundarios". Todos los enlaces de carácter mixto iónico-covalente dentro de las cadenas son primarios, y los enlaces entre las cadenas (entre las figuras celestes de la Figura 1-3b) son enlaces secundarios. La interacción entre las dobles cadenas de BiSX se puede describir entonces a partir de los enlaces secundarios de Bi-S y Bi-X. La Figura 1-3b muestra el corte transversal del eje paralelo a las cadenas de las estructuras de BiSCl y BiSBr superpuestas. Independientemente del halógeno, se pueden observar 5 cadenas de $Bi_2S_2X_2$ resaltadas en celeste. Pasando del Cl al I, la estructura se expande levemente en el eje paralelo a las cadenas. En la Figura 1-3c se observa lo que sería el poliedro de coordinación de los átomos de Bi, con el par de electrones solitario dirigido en vertical hacia abajo, y con el átomo de Bi participando en dos enlaces secundarios al X pero sólo un enlace secundario al S.

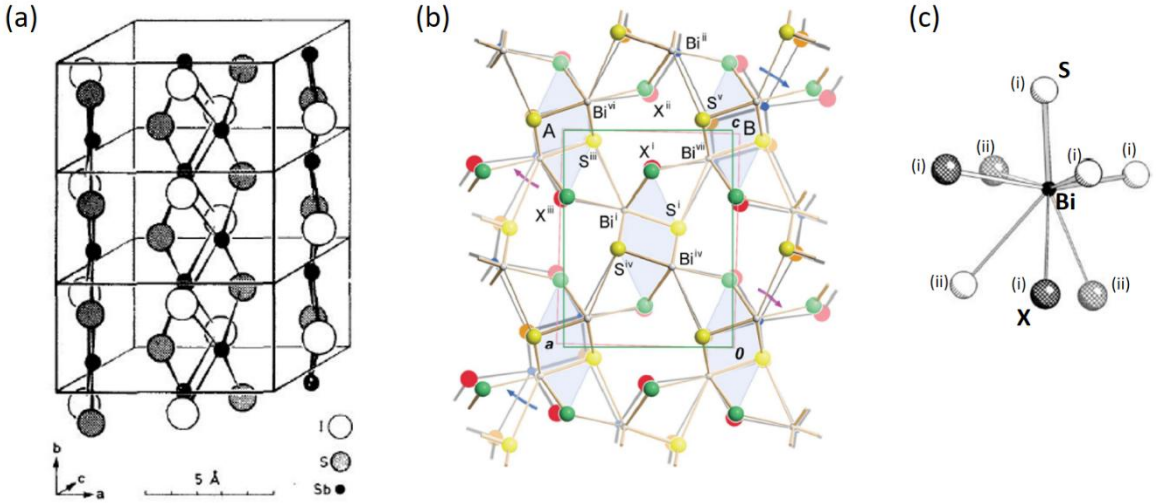


Figura 1-3. (a) Doble cadena de la forma $(Sb_2S_2I_2)_\infty$ en la estructura de SbSI ([18]). (b) Corte transversal del eje paralelo a las cadenas de las estructuras de BiSCl y BiSBr superpuestas. Bi: blanco, S: amarillo, X: verde o rojo ([20]). (c) Poliedro de enlaces "primarios" (i) y "secundarios" (ii) entre Bi con S y X ([19]).

Los MChX han sido conocidos desde fines del siglo XIX, principalmente debido al estudio de los tiohaluros[21,22]. No fue hasta la década de 1960 que el interés por este tipo de materiales se volvió relevante, cuando se descubrieron propiedades de fotoconductividad y ferroelectricidad en el SbSI[23,24], siendo éste el primer material en exhibir ambas propiedades al mismo tiempo[25]. A partir de ese descubrimiento comenzaron a aparecer un número considerable de publicaciones de calcohalogenuros de Sb y Bi[16,26–29]. Existen varias propiedades físicas que coexisten en estos materiales, como alta fotoconductividad[23], ferroelectricidad[25], termoelectricidad[30], piezoelectricidad a lo largo del eje c[31], piroelectricidad[32], propiedades electro-ópticas y electromecánicas[33] y una gran dependencia del ancho de banda prohibida (*band gap* E_g) con la temperatura[34], y el campo eléctrico aplicado[33] que generaron gran interés en estos compuestos.

La mayoría de estos compuestos tiene punto de fusión por encima de 300 ^oC[16]. Funden incongruentemente, sufriendo la descomposición en el tricalcogenuro y el trihaluro, proceso que se ve favorecido a mayor presión de vapor del trihaluro[23]. Al principio, las síntesis en fase vapor y a partir del fundido[16,35] fueron las predominantes, pero las altas temperaturas necesarias y la dificultad de controlar las estequiometrías de los monocristales obtenidos (debido a la presión de vapor variable de los reactivos)[35,36] dieron lugar a síntesis solvotérmicas[37], que requieren menos energía con temperaturas de reacción menores a 300 ^oC.

En cuanto a su estructura electrónica, por un lado los orbitales p de los calcógenos están ubicados generalmente cerca del nivel de Fermi en la estructura de los calcogenuros M_2Ch_3, siendo los responsables de la relativamente alta movilidad de los portadores de carga. Además, el E_g disminuye al pasar de compuestos con S a Te, debido a las interacciones de los orbitales más difusos. Por otro lado se tiene a los halogenuros MX_3, que tienen sus bandas por debajo del nivel de Fermi en los compuestos, resultando en altos valores de E_g. La incorporación de átomos de halógeno en la estructura de un calcogenuro de la forma M_2Ch_3 suele dar lugar a propiedades intermedias entre los dos compuestos extremos (M_2Ch_3 y MX_3)[38]. Adicionalmente, existe un amplio rango de E_gs entre los compuestos desde 0.38 eV para BiTeI, a 2.22 eV para SbSBr[16]. También se ha observado una dependencia del valor de E_g con la temperatura[39]. Más

recientemente, para algunos MChX de esta familia (en particular los que contienen Te) se ha visto un desdoblamiento en la estructura electrónica del tipo Rashba, que le confiere propiedades optoelectrónicas importantes por ejemplo para aplicaciones espintrónicas[40].

Los MChX son compuestos estables en el aire que no se disuelven en agua ni en ácidos diluidos[16]. Esta cualidad está dada por la robustez química propia de los calcogenuros[38]. Este factor es muy importante a la hora de considerar las posibles aplicaciones del material. Entre las aplicaciones propuestas para esta familia de compuestos se encuentran: receptores ultrasónicos y radiadores por sus altos parámetros electromecánicos[36]; material fotovoltaico para la conversión de energía solar en energía eléctrica[41–43]; fotocatalizadores para remediación ambiental[44], generadores piroeléctricos para generación de energía a partir de calor perdido[45], actuadores piezoeléctricos[46], detectores de radiación ionizante[38,47], entre otros.

Si bien los MChX se agrupan por compartir la misma estructura cristalina, el metal presente influencia en gran medida las propiedades resultantes. Se pueden crear soluciones sólidas intermedias, sobre todo con halógenos y calcógenos de la forma $MS_{1-x}Se_xX$ o $MSX_{1-x}Y_x$ por ejemplo, además de con el metal como en $Sb_{1-x}Bi_xSI$[48], pero es notable cómo los compuestos con Sb presentan ferroelectricidad a diferencia de los compuestos con Bi[25]. Por otro lado, los compuestos con Bi pueden existir con la estequiometría $Bi_{19}S_{27}X_3$[44,49], mientras que el análogo para Sb no ha sido reportado[48].

1.4. BiSI

1.4.1. Estructura cristalina

El BiSI cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico *Pnma*, con los parámetros de celda a = 8.529, b = 4.172, c = 10.177 A˚, y z = 4, con los átomos enlazados en forma de doble cadena, con unidades estructurales $(Bi_2S_2I_2)_\infty$ (a veces descritas como $[(BiSI)_n]_2$) a lo largo de la dirección [001] como se muestra en la Figura 1-4. Estas doble cadenas conectan los átomos de Bi, S e I, con enlaces cortos de Bi-S y Bi-I en la dirección *c*. Los aniones se encuentran fuertemente empacados dentro de la estructura, y las distancias S-S, S-I, y I-I son iguales o menores a la suma de los radios típicos[20]. Como se describió en general para los MChX, existen diferentes distancias de enlace Bi-S dependiendo si los enlaces son paralelos o perpendiculares a las cadenas. El enlace Bi-S paralelo tiene una distancia de 2.73 Å, y el enlace Bi-S perpendicular tiene una distancia de 2.61 Å[50].

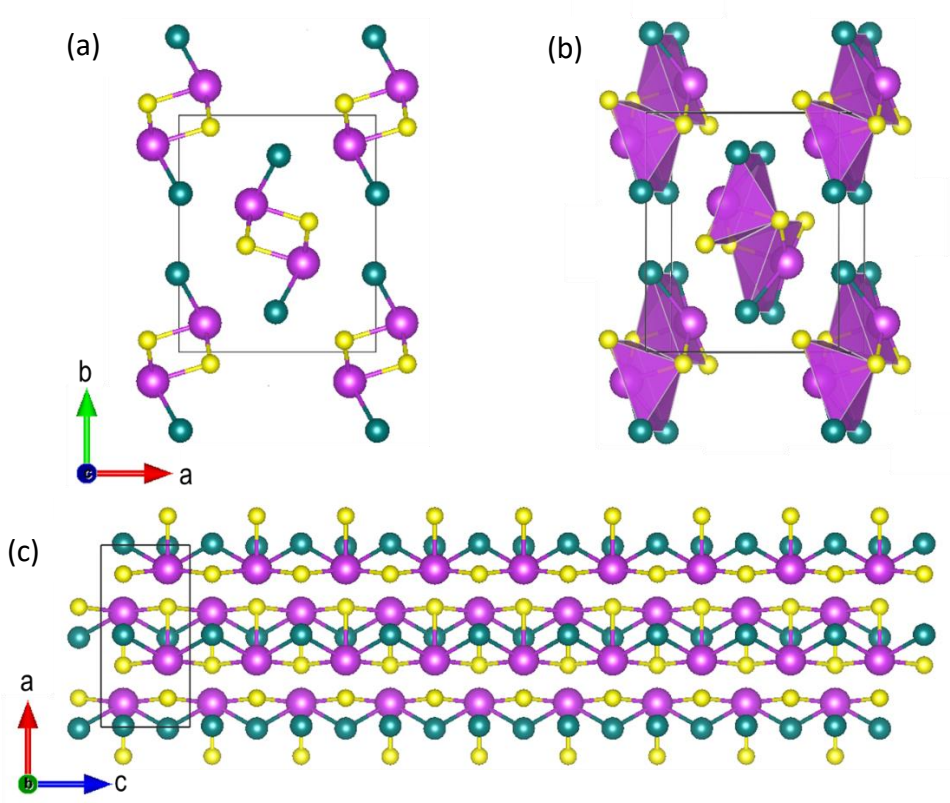


Figura 1-4. Estructura cristalina de BiSI. Realizada en el software VESTA a partir del archivo .cif de la ficha cristalográfica PDF 43-0652. Violeta: Bi, amarillo: S, verde: I. (a) Celda unidad en el eje *ab*. (b) Celda unidad en el eje *ab* con poliedros. (c) Celda unidad en el eje *ac* expandida en el eje *c*. Se observan las cadenas $[(BiSI)_n]_2$).

Las morfologías cristalinas reportadas de BiSI siempre son uniaxiales, en forma de varillas o agujas, ya sea como monocristales[51] o nanocristales[47]. A diferencia de su calcogenuro contraparte (Bi_2S_3), se ha encontrado solo un reporte donde las nanovarillas (NV) se auto ensamblan en forma jerárquica como nanoflores[52] (NF), y otro donde los nanocristales con morfología de NV cortas pueden formar suspensiones coloidales[53]. En la Figura 1-5 se muestran ejemplos de cristales y nanocristales de BiSI.

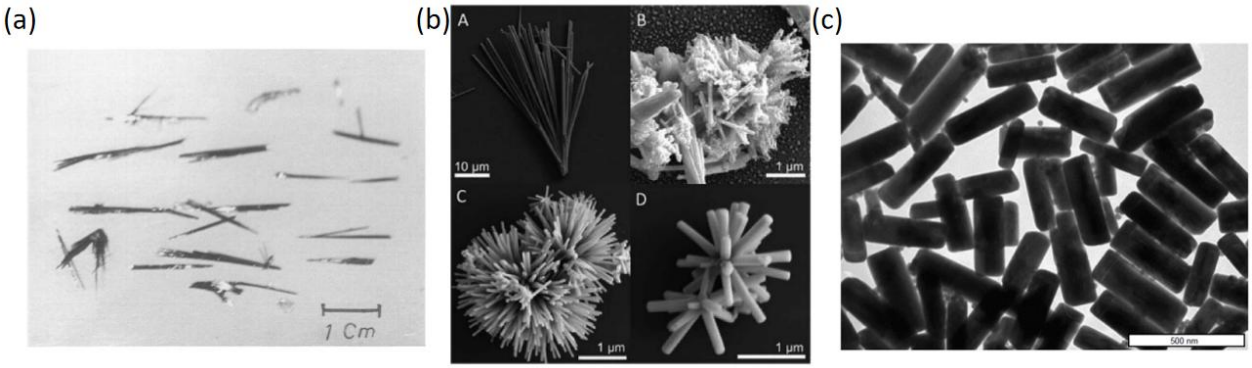


Figura 1-5. Diferentes morfologías de cristales de BiSI obtenidas con diferentes métodos de síntesis: (a) Agujas monocristalinas ([35]). (b) NF y arrelgos de NV ([52]). (c) Nanocristales coloidales ([53]).

En la naturaleza, el primer reporte de BiSI como mineral fue realizado en 2010, siendo éste el último calcohalogenuro de la forma BiSX en ser descubierto, denominado como Demicheleite-(I)[50]. Los cristales (hallados en fumarolas dentro del cráter volcánico La Fossa en Sicilia, Italia) de tamaño sub milimétrico, tienen el mismo hábito cristalino producido sintéticamente, en forma de varillas. Las temperaturas de las fumarolas donde se producen estos cristales naturalmente es de alrededor de 250 °C.

1.4.2. **Síntesis**

1.4.2.1. Síntesis de monocristales

Síntesis a partir del fundido

Las primeras síntesis de BiSI fueron de monocristales, a partir de los elementos constituyentes o de los respectivos haluro y calcogenuro, mediante el fundido[18,26], planteándose las siguientes ecuaciones para obtener calcohalogenuros[25]:

(a) $M + Ch + X \rightarrow (MChX)$ Ec. [1-1]

(b) $2M + 3X + (MX_3) \rightarrow 3(MChX)$ Ec. [1-2]

(c) $(M_2Ch_3) + (MX_3) \rightarrow 3(MChX)$ Ec. [1-3]

Utilizando el método de Bridgman-Stockbarger de crecimiento de monocristales, Nitsche[25] obtuvo un lingote de monocristales con forma de aguja a partir de fundir los componentes de BiSI por encima de su punto de fusión (525 ^oC [54]). En ese mismo trabajo también se estableció que debido a la fusión incongruente de los MChX, que se descomponen en los respectivos haluro y calcogenuro, se puede agregar a la mezcla un exceso del MX_3. El método de Bridgman también se utilizó para crecer monocristales dopados con metales de transición como Ni[39] o Co[55], que hasta la fecha son los únicos reportes de BiSI dopado de esta forma. Fue necesario un exceso de yodo para compensar la sublimación del mismo en las condiciones de crecimiento, que fueron de una presión de 10^{-4} Pa, 700 ^oC y 50 horas. Se obtuvieron monocristales de forma de aguja de 50 mm de largo y 10 mm de ancho. Mucho más adelante, se reportó el crecimiento de monocristales de BiSI en forma de varillas a partir del fundido pero con el uso de un fundente químico[48], en este caso la mezcla S/I_2 que también actúan como precursores en la formación de BiSI. Se probaron temperaturas mayores y menores a 400 ^oC, pero la primera genera la pérdida de yodo resultando en el compuesto $Bi_{19}S_{27}I_3$, y en la segunda se obtiene un menor rendimiento. Además, en varias de las condiciones se obtiene una mezcla de ambos compuestos, BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$[56]. *Si bien en ese reporte plantean esta técnica como una alternativa más simple a otros métodos como la deposición física de vapor o incluso el método solvotérmico, sigue siendo un método de alto consumo energético, y el calentamiento de la mezcla S/I_2 conlleva riesgos considerables por la volatilidad de los compuestos. En general, el crecimiento de cristales a partir*

del fundido implica temperaturas altas y sistemas de vacío, además de largos tiempos, muchas veces excediendo días.

Síntesis a partir del vapor

El crecimiento de monocristales de BiSI a partir del vapor también fue reportado en los inicios[18,35,51,57]. Por ejemplo, a partir del BiSI policristalino previamente sintetizado por el método de fundido, se crecieron monocristales por PVD (requiriendo un vacío de 10^{-5} torr), y se estudió la influencia de la geometría de la ampolla, vertical u horizontal[36]. También se estudió la diferencia de temperatura entre la zona de la fuente (constante a 520 ^{o}C) y la zona de crecimiento. Concluyeron que la diferencia de temperatura entres estas zonas no puede ser mayor a 40 ^{o}C para la formación de BiSI, ya que a partir de una diferencia mayor se obtienen *platelets* además de las características agujas de BiSI. Estas *platelets* son asignadas al compuesto cristalino BiI_3, que se forma por la disociación incongruente de BiSI a BiI_3 y Bi_2S_3 en determinadas condiciones. Cabe notar que los tiempos del proceso de PVD son de 100 horas. Seguidamente, el mismo grupo incluyó el yodo en el sistema para ayudar al transporte, en una geometría vertical[52]. La temperatura de la fuente fue menor, 460 ^{o}C, controlando de forma independiente la temperatura de la zona de crecimiento. El vacío de trabajo fue de 10^{-4} torr. Utilizando una diferencia de temperatura de 20 ^{o}C entre la zona de la fuente y la de crecimiento se obtuvo agujas gruesas de BiSI. Es interesante nombrar que en este trabajo, se menciona por primera vez (haciendo referencia a un trabajo previo) la reacción del Sb_2S_3 con yodo para dar el calcohalogenuro, para el caso de SbSI.

Síntesis solvotérmica

Existen reportes de monocristales de BiSI obtenidos mediante síntesis hidrotérmica en medio de ácido iodhídrico[36], pero las condiciones específicas para obtener monocristales de BiSI no son precisas, indicando que se parte tanto de los compuestos yoduro y sulfuro, como de los elementos refinados, se emplea un rango de temperaturas de 300 a 400 ^{o}C y de presiones de 300 a 540 atm, y un tiempo de reacción de entre 150 y 170 h. Sin embargo, existe un capítulo de libro exhaustivo[37] de los mismos autores, analizando la síntesis de monocristales de SbSI por este

método que hace análogo el estudio a otros calcohalogenuros como BiSI, donde determinaron que para poder obtener el calcohalogenuro a partir de los elementos constituyentes, es necesario un pH ácido para formar el complejo propuesto que luego se descompone dando lugar al monocristal. Es importante notar que las altas temperaturas empleadas en la síntesis requieren de recipientes para el autoclave de materiales como platino o cuarzo.

1.4.2.2. Síntesis de nanocristales

La síntesis hidrotérmica (o solvotérmica) se comenzó a emplear luego para obtener nanocristales de BiSI. Existen varios reportes en los últimos 20 años donde se utilizan solventes como agua, etanol, monoetilenglicol (MEG), o ácido acético. Las temperaturas de reacción casi siempre superan los 140 ^{o}C y los tiempos de reacción suelen rondar las 24 h. Entre los precursores utilizados, las sales de $BiCl_3$ o $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ son las más utilizadas para el precursor de Bi, mientras que para el S se utiliza tiourea como principal precursor, aunque también existen reportes con tioacetamida, azufre, o Bi_2S_3 que también provee el Bi. Finalmente, el precursor de yodo es el más variable, con I_2, sales como KI o NaI, y hasta moléculas orgánicas como yoduro de metilamonio (MAI), además del BiI_3. En la Tabla 1-1 se resumen las condiciones de síntesis de nanocristales de BiSI por el método solvotérmico reportadas hasta la fecha. Es interesante notar en la tabla que las relaciones molares entre los diferentes precursores son muy variables, y en más de un caso se obtienen otros compuestos cristalinos además de BiSI, como BiOI o $Bi_{19}S_{27}I_3$.

Tabla 1-1. Condiciones de síntesis por el método solvotérmico para la formación de BiSI reportadas en la literatura. Tu: tiourea. MEG: monoetilenglicol. rGO: óxido de grafeno reducido. TAA: tioacetamida. N/A: no aplica porque los autores no lo mencionan. *Síntesis en sistema en solución.

Precursores	Relación molar Bi:S:I	Solvente	T (°C)	t (h)	Resultado	Ref.
$BiCl_3$+Tu+NaI	2:2:4	EtOH	180	24	BiSI	58
Bi_2S_3+BiI_3	1:1	EtOH	180	24	BiSI	
$BiCl_3$+S+NaI	N/A	EtOH	200	N/A	BiSI	
$BiCl_3$+Tu+NaI	N/A	H_2O	180	N/A	BiSI	
Bi_2S_3+BiI_3	N/A	H_2O	180	N/A	BiSI	
$BiCl_3$+Tu+I_2	1:1:2	H_2O	160	30	BiSI	59
$BiCl_3$+Tu+I_2	1:1:1	H_2O	200	24	BiSI + BiOI	60
$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ + Tu + I_2	1:1:1	EtOH	160	30	BiOI	61
$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ + Tu + I_2	1:2:1	EtOH	160	30	BiSI + BiOI	
$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ + Tu + I_2	1:3:1	EtOH	160	30	BiSI	
$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ + Tu + I_2	1:4:1	EtOH	160	30	BiSI + $Bi_{19}S_{27}I_3$	
BiI_3 + Tu + MAI	2:1:3	MEG	140-210	12	BiSI	62
BiI_3 + Tu + MAI	2:2:3	MEG	140	12	BiSI	
BiI_3 + Tu + MAI	2:4:3	MEG	170-210	12	$Bi_{19}S_{27}I_3$	
$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ +Tu +I_2 + rGO	1:6:1	MEG + EtOH	160	15	BiSI	52
$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ +Tu +I_2	1:3:1	H_2O	160	15	BiSI	63
$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ +TAA + KI	1:3:1	H_2O	120	1	BiSI	63*
$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ +TAA + KI	3:3:4	Ácido acético	180	10	BiSI	64
$BiCl_3$+Tu+NaI	1:1:4	EtOH	140	24	BiSI	65

En el caso de usar precursores de $BiCl_3$ y Tu, Zhu *et al.*[58] plantean que se forma un complejo que se descompone a Bi_2S_3 por encima de 140 °C. Por otro lado, el $BiCl_3$ reaccionaría con NaI para formar BiI_3, y es así como la formación de BiSI se daría por la reacción de Bi_2S_3 y BiI_3. El complejo Bi-Tu está ampliamente reportado para reacciones de formación de compuestos de bismuto[66,67]. En todos los casos de la Tabla 1-1 que corresponden al trabajo de Zhu *et al.*[59], se obtiene BiSI en morfología de arreglos de NV, por lo que los autores concluyen que la morfología de BiSI está definida por su estructura inherente y no es afectada por factores externos como solvente o precursores. La formación de arreglos de NV se explica como que primero se forman agregados de núcleos cristalinos primarios, que luego crecen independientemente en forma de varillas pero mantienen su origen de crecimiento unido, resultando en estos arreglos de NV. Este es el primer acercamiento a las síntesis de NV de BiSI que se continuaron reportando en las siguientes dos décadas.

Un siguiente trabajo, de Su *et al.*[59] explora el efecto del solvente y la temperatura en la síntesis hidrotérmica de NV de BiSI del orden de 100 nm de ancho, determinando necesario un mínimo de 25 h para formar BiSI. En ese trabajo es destacable que reportan el rendimiento de reacción, siendo de ~60 %, y cuando cambian agua por glicol como solvente, este rendimiento aumenta a un 80 %. También se profundiza un poco más en el mecanismo de reacción y se propone el esquema de reacción de la Figura 1-6, donde se dan reacciones similares a las descritas en el párrafo anterior. Aumentando la temperatura de reacción de 160 °C a 200 °C sin embargo, se obtiene la competencia de BiSI con BiOI[60], y las NV de BiSI son más grandes (hasta 2 µm de ancho).

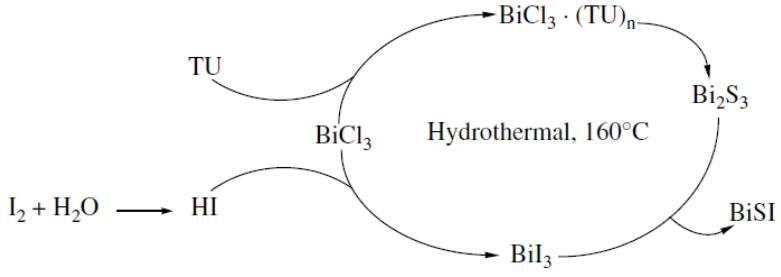


Figura 1-6. Esquema de reacción hidrotérmica de $BiCl_3$, Tu y I_2 para dar BiSI a 160 °C ([59]).

Cambiando el precursor $BiCl_3$ por $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, utilizando EtOH como solvente, se estudió la influencia de la Tu[61]. Variando la relación entre Bi y S, se observó que una baja relación molar S:Bi produce BiOI, mientras que una alta relación molar S:Bi se produce además de BiSI, $Bi_{19}S_{27}I_3$. Existe una relación óptima S:Bi que produce BiSI puro en forma de nanovarillas. En este caso se plantea que la formación de BiSI se da a partir de la formación de BiOI y la posterior reacción con la tiourea en exceso. *Sin embargo, no se respaldan las posibles reacciones planteadas con un estudio más exhaustivo.* La misma relación molar óptima utilizando agua en vez de EtOH como solvente, produce también sólo BiSI[63]. Mezclando MEG con EtOH como solvente también produce BiSI, pero con morfología de estructura jerárquica de NV dispuestas en forma radial (NF)[52], como se muestra en la Figura 1-5b.

Por otro lado, el sistema solvotérmico BiI_3-Tu-MAI en el solvente MEG para la formación de NV de BiSI (y de $Bi_{19}S_{27}I_3$ que se discutirá en la sección 1.6.2) fue extensivamente estudiado[68]. En dicho estudio variaron las relaciones molares, además de la temperatura y los solventes empleados. El uso de acetona, dimetilformamida (DMF) o dimetilsulfóxido (DMSO) por ejemplo, no da resultados exitosos en cuanto a buen rendimiento y/o compuestos puros. Es así que el solvente elegido para el estudio de relaciones molares y temperatura fue realizado con MEG. A partir de ello plantean un interesante diagrama de condiciones de reacción en las que se obtiene BiSI, $Bi_{19}S_{27}I_3$, o Bi_2S_3, que se muestra en la Figura 1-7a (en la Tabla 1-1 sólo se describen las condiciones a partir de las cuales se obtiene BiSI o $Bi_{19}S_{27}I_3$), así como un posible mecanismo de formación de las nanoestructuras. *Considerando que en general se obtienen resultados similares a otros sistemas de precursores, sería interesante saber qué pasa con otras fuentes de yodo, ya que el MAI debe ser previamente sintetizado y añade un paso más a esta síntesis.*

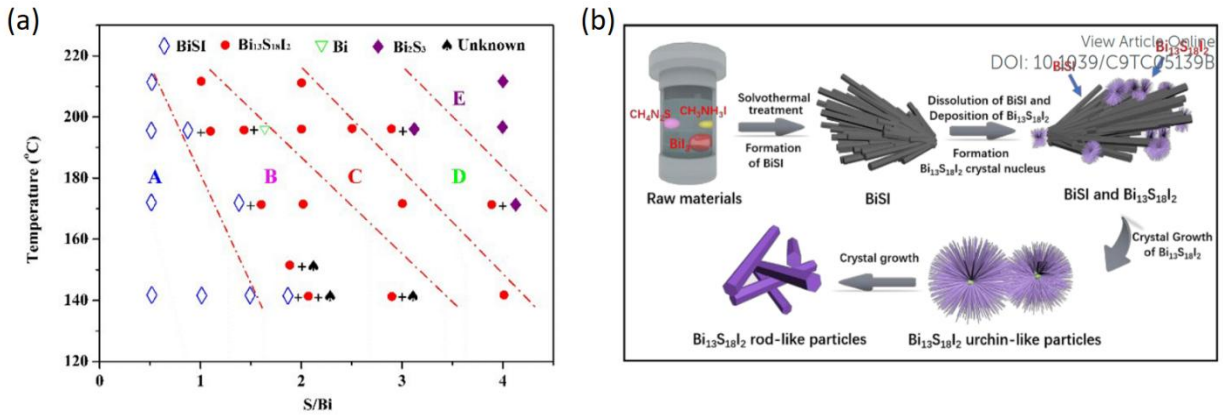


Figura 1-6. (a) Diagrama de fases para el sistema solvotérmico BiI_3-Tu-MAI en MEG con una relación molar BiI_3:MAI = 2:3. Zona A: BiSI; zona B: mezcla de BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$ ($Bi_{13}S_{18}I_2$ en la imagen); Bi, y fase desconocida; zona C: $Bi_{19}S_{27}I_3$ ($Bi_{13}S_{18}I_2$ en la imagen), zona D: mezcla de $Bi_{19}S_{27}I_3$ y Bi_2S_3; zona E: Bi_2S_3. (b) Esquema de la formación de NV de BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$ ($Bi_{13}S_{18}I_2$ en la imagen) ([68]).

Síntesis en solución

La ventaja de la síntesis en solución es que evita el uso de reactores autoclaves y disminuye considerablemente los tiempos, y como consecuencia el gasto energético. Análogo al método solvotérmico pero utilizando el equipamiento de la síntesis en solución, Sun *et al.*[63] reportan una síntesis en solución acuosa donde obtuvieron NV de BiSI dispersas, que fue nuevamente reportada recientemente con resultados similares[69]. Siendo BiSI un compuesto ternario, la síntesis en solución por el método de *hot-injection* no es muy aplicada, y se encontró solo un reporte[53] muy reciente. En ese trabajo utilizan atmósfera inerte, un medio orgánico (octadeceno) como solvente y ácido oleico como *capping agent*. El acetato de bismuto fue empleado como precursor de Bi y para S se utilizó tetrametiltiourea o bis(trimetilsilil)sulfuro, mientras que para I los precursores fueron yoduro de bencilo o trimetilsililyoduro. Las NV obtenidas son de aproximadamente 100 nm de ancho, con una pequeña dispersión de tamaños. *A pesar de ser un método fácilmente implementable, los precursores utilizados de yodo por ejemplo deben ser previamente sintetizados con compuestos orgánicos costosos, y el acetato de bismuto es considerablemente más costoso que el nitrato de bismuto por ejemplo, ampliamente utilizado en otros reportes.*

Síntesis por sustitución de aniones

Otros métodos utilizan la sustitución de aniones en la estructura cristalina de compuestos de bismuto previamente sintetizados por rutas húmedas para luego obtener el correspondiente calcohalogenuro[70–72]. Por ejemplo, a partir de *nanoplatelets* de BiOI previamente depositadas, se someten a una corriente de H_2S/Ar, y una temperatura mínima de 150 ^oC y 1 hora de reacción para obtener la conversión completa a NV cortas de BiSI, mientras que temperaturas más altas de 200 ^oC generan la pérdida de yodo y resultan en el compuesto $Bi_{19}S_{27}I_3$[70]. Dada la estructura laminar de BiOI, las moléculas de H_2S son capaces de intercalarse entre las láminas de $[Bi_2O_2]^{2+}$ y reaccionar con el O^{2-} sustituyéndolo por el anión S^{2-}. Otro compuesto utilizado (que se discutirá en los antecedentes del Grupo de trabajo donde se enmarca esta tesis) es el Bi_2S_3, que pertenece al mismo grupo espacial que BiSI, y bajo condiciones específicas reacciona con yodo, ingresando así el halógeno en la estructura del sulfuro para formar BiSI[47].

Deposición de films

La deposición de films de BiSI sobre sustratos ha sido reportada por varios métodos, la mayoría de ellos a partir de solución (Tabla 1-2). El método de *spray* pirólisis [73] en la variante tradicional, donde el pulso es continuo, y la variante APUSP, fue empleado con soluciones de $BiCl_3$ y yodo en EtOH, y Tu en agua destilada, que se depositaron sobre un sustrato caliente para reaccionar dando BiSI. El BiSI depositado consistió en NV de 200 nm de ancho promedio, y la forma de depositar las soluciones precursoras tiene una gran influencia en la dirección de crecimiento. La condición que produce nanovarillas de BiSI perpendicular al sustrato (Figura 1-7a) es utilizando la variante APUSP, donde se alternan las deposiciones de las soluciones. Utilizando este mismo método, pero diferentes soluciones precursoras y condiciones atmosféricas, Hahn *et al.*[74] estudiaron la variación de temperatura en la deposición de BiSI. A 300 ^oC además de BiSI, cristalizaron los compuestos $Bi_{19}S_{27}I_3$ y BiOI *(que considerando la literatura actualizada y esta tesis, probablemente el primero se formó por pérdida de yodo y el segundo por incorporación de oxígeno del ambiente, a esa temperatura).* Por contraparte, una temperatura menor a 250 ^oC produjo BiSI, pero tanto con una cristalinidad como con un recubrimiento más pobre del film (Figura 1-7b).

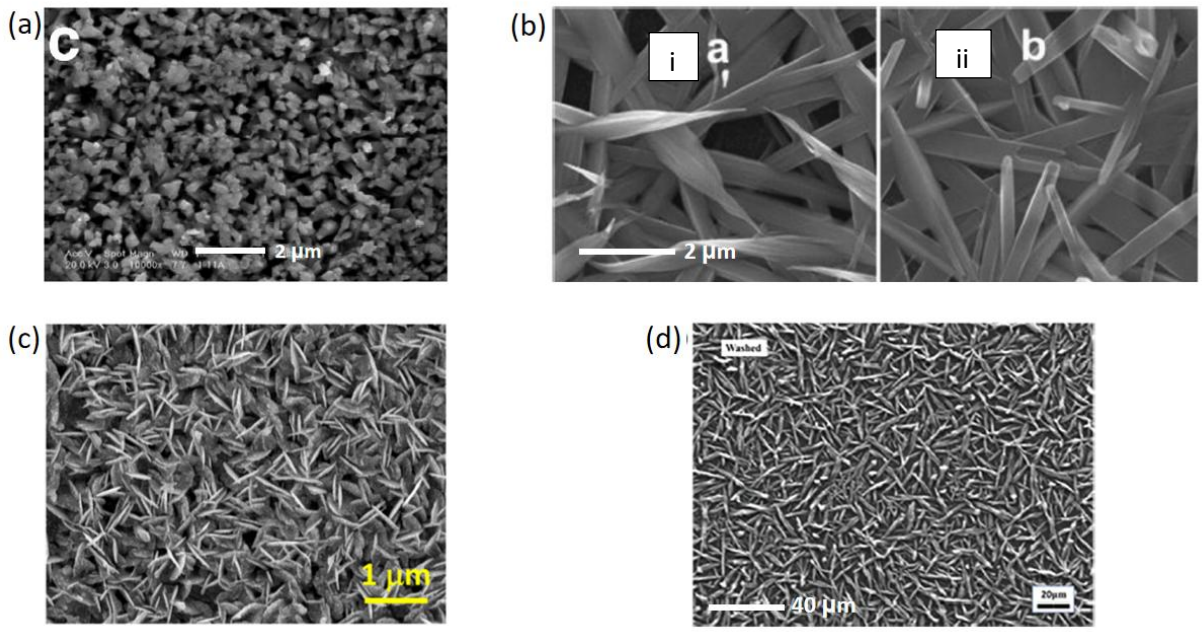


Figura 1-7. (a) Imagen de SEM de film de BiSI depositado por el método de APUSP. Se observan NV perpendiculares al sustrato ([73]). (b) Imágenes de SEM de films de BiSI depositado por *Spray* pirolisis a diferentes temperaturas: i-225 °C, ii-250 °C. ([74]). (c) Imagen de SEM de film de BiSI depositado por *spin coating* seguido de termólisis. Se observan "escamas" de BiSI perpendiculares al sustrato. ([75]). (d) Imagen de SEM de film de BiSI depositado por *spin coating* seguido de termólisis. Se observan NV paralelas al sustrato ([76]).

La técnica de *spin coating* de una solución precursora y posterior termólisis también ha sido empleada para crecer films de BiSI. Utilizando una mezcla de los solventes 2-metoxietanol y acetilacetona en una proporción 4:1 se logra una baja tensión superficial del líquido, que permite tener una fina capa del precursor depositada y asegurar un recubrimiento homogéneo del sustrato[75]. Se encontró que superar los 250 °C para la termólisis generaba oxidación parcial. Aparte del solvente, se destaca de este trabajo que la morfología de BiSI obtenido representa "escamas", y no las NV características (Figura 1-7c). Basándose en este trabajo, otro reporte realiza una mezcla diferente de precursores para depositar BiSI por *spin* coating[76]. Utilizando $BiCl_3$ en vez de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, y NaI en vez de NH_4I, además de BiSI se forman micro cristales de NaCl sobre el film, pero pueden ser eliminados diluyéndolos con metanol, que no afecta al BiSI ni compromete al film. Ese trabajo estudió varias temperaturas de termólisis para el film, y observó

que 200 ºC es la temperatura necesaria para generar la descomposición total de los precursores y la formación de NV de BiSI. En este caso también las NV aparecen paralelas al sustrato, como se muestra en la Figura 1-7d. Otros precursores menos populares fueron estudiados por Wang *et al.*[77] con resultados similares a los de Hahn *et al.*[74].

Tabla 1-2. Condiciones de reacciones en solución para la formación de films de BiSI reportadas en la literatura. FTO: SnO_2 dopado con F. NMP: N-metil-2-pirrolidinona. N/A: no aplica porque los autores no lo mencionan.

Precursores	Método	Sustrato	Relación molar Bi:S:I	Solvente	T (ºC)	t (min)	Resultado	Ref.
$BiCl_3$+Tu+I_2	*Spray* pirólisis	vidrio	N/A	EtOH + H_2O	320	15	BiSI	[73]
$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ + Tu + NH_4I	*Spray* pirólisis	FTO	N/A	MEG	250 300	N/A	BiSI BiSI + $Bi_{19}S_{27}I_3$	[74]
$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ + Tu + NH_4I	*Spin coating* + termólisis	FTO	1:2:2	2-metoxietanol + acetilacetona	200	5	BiSI	[75]
$BiCl_3$ + Tu + NaI	*Spin coating* + termólisis	N/A	1:1:1	DMF	200	10	BiSI	[76]
$Bi(OH)_3$ + I_2 + CS_2	*Spin coating* + termólisis	N/A	N/A	Butilamina, CS_2	250	2	BiSI	[77]
Bi_2S_3 + BiI_3	*Spin coating* + termólisis	FTO + TiO_2	N/A	NMP	200	30	BiSI	[78]

La reacción de Bi_2S_3 y BiI_3 para dar BiSI ya había sido reportada para crecer monocristales a partir del fundido y policristales a partir de síntesis mecánica por molienda de alto rendimiento[79]. Los primeros films a partir de esta reacción depositaron films de Bi_2S_3 por *spin coating* a partir de una solución precursora, para luego depositar por *spin coating* BiI_3 disuelto en N-metil-2-pirrolidinona (NMP) y calentar a 200 ºC[78] (esquema en la Figura 1-8a). Luego de la reacción, se lavó el film con NMP para eliminar cualquier rastro de BiI_3, un paso que los autores determinan crucial. Todo el proceso se realizó en atmósfera inerte. Variando la deposición del film de Bi_2S_3, se obtienen diferentes estructuras y morfologías del film de BiSI final. Es importante notar que en algunas

condiciones, empieza a aparecer BiOI como impureza. En vez de *spin coating*, haciendo uso del método solvotérmico, también se puede convertir el Bi_2S_3 a BiSI mediante reacción con BiI_3[80] (esquema en la Figura 1-8b). Lo destacable de este trabajo es que al lograr NV de Bi_2S_3 perpendiculares al sustrato, la conversión a BiSI mantiene esta orientación y se tiene un arreglo de NV de BiSI perpendiculares al sustrato, que es crucial para las aplicaciones donde se necesita conducción eléctrica a lo largo de los ejes de las NV. *Es sabido que el sustrato juega un papel fundamental en la orientación y morfología de los nanocristales crecidos sobre el mismo, y el uso de una lámina de tungsteno como sustrato inicial parece ser la clave en este trabajo.*

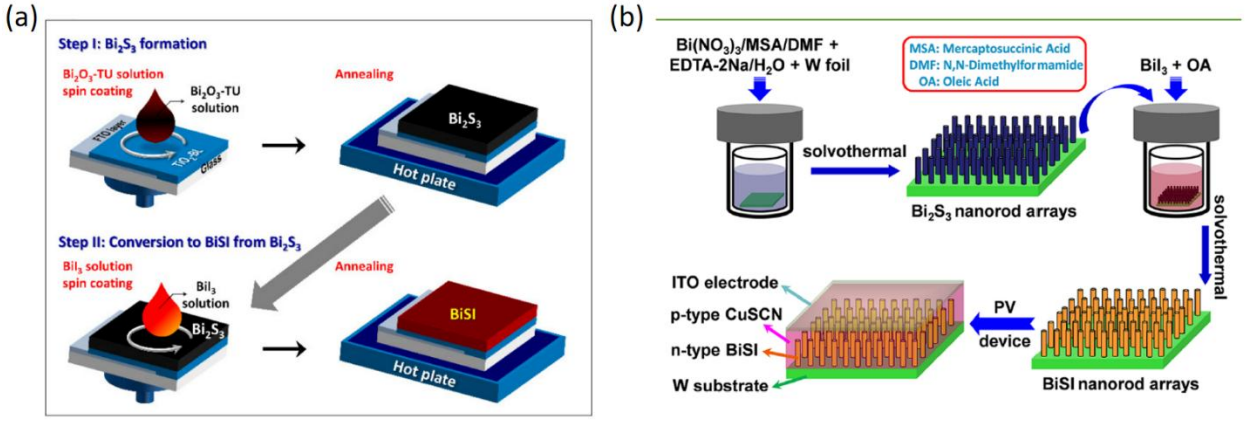


Figura 1-8. (a) Esquema del proceso de deposición de films de BiSI mediante reacción de Bi_2S_3 con BiI_3 por el método de *spin coating* + termólisis ([78]). (b) Esquema del proceso de deposición de films de NV de BiSI mediante reacción de Bi_2S_3 con BiI_3 por el método solvotérmico ([80]).

Síntesis mecanoquímica

La reacción de Bi_2S_3 + BiI_3 para dar el calcohalogenuro también se puede aprovechar en la mecanoquímica. A fines de los 2010s hay dos trabajos que sintetizan BiSI (y también $Bi_{19}S_{27}I_3$ discutido en su correspondiente sección más adelante) por este método. Uno prepara primero Bi_2S_3 por molienda de Bi y S, y posteriormente se muele con BiI_3 (en cantidades estequiométricas con el sulfuro) para obtener BiSI luego de 2 horas[79]. El segundo estudio[81] se parten de los mismos precursores Bi_2S_3 y BiI_3, pero el tiempo es muchísimo mayor: 40 horas.

1.4.3. **Propiedades optoelectrónicas**

El valor de E_g es uno de los parámetros principales a la hora de determinar posibles aplicaciones optoelectrónicas de nuevos semiconductores. Por ejemplo, E_g en el rango de 1.0-1.7 eV son óptimos para materiales absorbentes de luz solar en dispositivos fotovoltaicos[82], mientras que un E_g superior a 1.5 eV es necesario para materiales que funcionen como detectores directos de radiación ionizante a temperatura ambiente, ya que minimizan el ruido causado por portadores de carga generados térmicamente[83]. El BiSI suele aparecer reportado como un semiconductor de *band gap* indirecto con un valor alrededor de 1.6 eV. Las propiedades optoelectrónicas de BiSI se reportaron primero junto con otros MChX[23], resultados que luego se corroboraron en un estudio del BiSI solo, que además reportó el efecto fotoeléctrico en cristales de agujas de BiSI[26]. Es en este trabajo donde también se presenta por primera vez una conductividad anisotrópica de tipo n para este compuesto. El primer trabajo que reportó un valor de E_g para BiSI de 1.3 eV[84], también determinó una relación exponencial entre la temperatura y la fotocorriente, que adjudicaron a la movilidad de difusión electrónica, de 1 $cm^2/s{\cdot}V$. En la Tabla 1-3 se resumen todos los valores de E_g reportados a partir de métodos experimentales hasta la fecha, para diversas formas de BiSI como monocristales, nanocristales en forma de NV o sobre films. Los métodos empleados son variados, desde espectrometría Raman, espectrometría de absorción UV-Vis, espectrometría de reflectancia difusa (DRS), transreflectancia, o reflectancia. La mayoría de los reportes hacen uso de la ecuación de Tauc para obtener la energía E_g:

$$(\alpha \cdot h\nu)^n \sim (h\nu - E_g) \qquad \text{Ec. [1-4]}^{85}$$

Donde α es el coeficiente de absorción del semiconductor, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la radiación incidente, y E_g es el valor de band gap. El coeficiente n puede ser 2 o ½, correspondiendo en el primer caso a semiconductores con transiciones directas, y en el segundo indirectas. En el caso de BiSI, la mayoría de los autores establecen que la transición es indirecta, que se origina en los reportes originales para el análogo SbSI[86].

Tabla 1-3. Resumen de valores de E_g obtenidos a partir de métodos experimentales. DRS: Espectroscopía por reflectancia Difusa. K-M: transformación de Kubelka-Munk. Abs: Espectroscopía de absorción UV-Vis. N/A: No aplica porque los autores no lo especifican. El número de cifras significativas fue replicado de los reportes correspondientes.

Método	Directo/Indirecto	E_g (eV)	Forma	Ref.
N/A	N/A	1.3	Monocristal	[84]
Raman	N/A	1.64	Monocristal	[87]
Abs, Tauc	Indirecto	1.592	Monocristal	[39]
N/A	N/A	1.58	N/A	[88]
DRS	N/A	1.8	NV	[59]
Transreflectancia	Directo Indirecto	1.63 1.58	NV film	[74]
DRS, K-M	Indirecto	1.55	NV	[60]
DRS	Indirecto	1.51	NV	[70]
DRS, K-M	Indirecto	1.55	Monocristal	[89]
N/A	N/A	1.61	NV film	[78]
Reflectancia	Directo	1.57	"NV" film	[75]
DRS, K-M	N/A	1.81	Policristal	[79]
DRS, K-M	Indirecto	1.56	Policristal	[81]
Abs, Tauc	Directo	1.64	NV film	[76]
Abs, Tauc	Indirecto	1.57	NV film	[80]
Abs, Tauc	Directo Indirecto	1.63 1.57	NV film	[72]
Abs, Tauc	Indirecto	1.64	NV	[64]
DRS, Tauc	Indirecto	1.62	NV	[90]

Muchos reportes [39,55,84], referencian el libro de E. Kaldis "Current topics in materials science"[88], donde se determina que el E_g a temperatura ambiente para BiSI es 1.58 eV para un campo eléctrico E ⊥ *c* y 1.56 eV para E // *c*, demostrando la anisotropía del compuesto. Para policristales

de BiSI, el E_g indirecto, obtenido experimentalmente, está reportado por ejemplo en 1.56[81] y 1.81 eV[59]. Para nanocristales de BiSI, el método más empleado para determinar el E_g es la DRS, y en alguno casos[60], se utiliza la transformación de Kubelka-Munk[85] para el gráfico de Tauc. En la Figura 1-9a se observa un clásico espectro de absorción en el rango UV-Vis medido a partir de DRS para nanoestructuras de BiSI[70], donde se observa el borde de absorción característico a partir de ~800 nm. En la Figura 1-9b se observan los gráficos de Tauc para E_g directo e indirecto de BiSI.

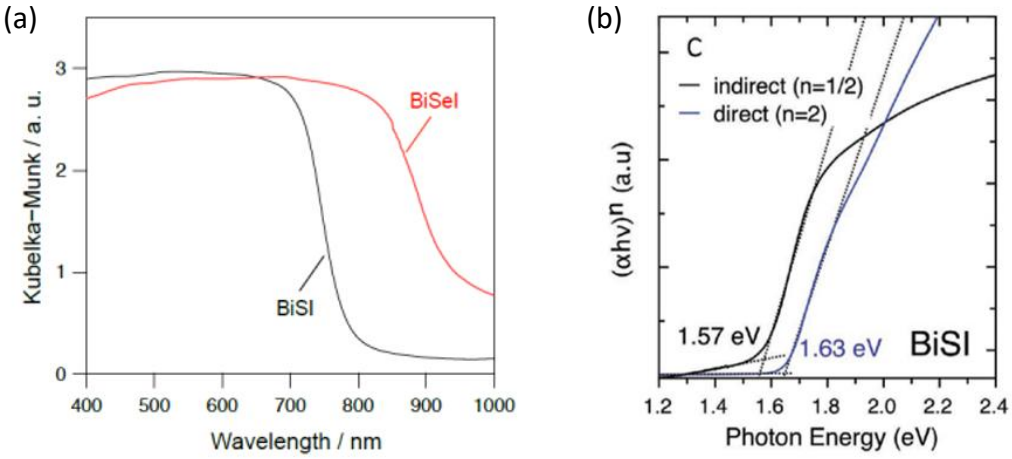


Figura 1-9. (a) Espectro de absorción UV-Vis de reflectancia difusa (transformado por la ecuación de Kubelka-Munk) de BiSI ([70]). (b) Gráfico de Tauc a partir de medidas de absorbancia por espectroscopía UV-Vis para E_g directo e indirecto de BiSI ([72]).

Algunos autores[60,75,76] también calcularon el coeficiente de absorción α, obteniendo un valor de ~5 x 10^4 cm^{-1} para longitudes de onda de 600 nm o menos[60]. Esto es corroborado por otros autores[75,76]. Por otro lado, se encontró sólo un reporte[76] que calcula la densidad de portadores de carga de forma experimental, por medidas de efecto Hall. En estas medidas el BiSI aparece como semiconductor de tipo p y la densidad obtenida es de 1.33 x 10^{20} cm^{-3}, un valor más que aceptable para aplicaciones del tipo de fotodetector o celdas solares.

Cálculos teóricos de valores de E_g por diferentes métodos han sido reportados, con variabilidad de correspondencia con los resultados experimentales (en la Tabla 1-4 se encuentran los valores reportados hasta la fecha). Un exhaustivo y reciente trabajo[89] detalla diferentes modelos matemáticos empleados para calcular las propiedades optoelectrónicas de BiSI, y diferencian que

el cálculo realizado a 0 K da un valor de E_g de 1.76 eV, mientras que el valor corregido a temperatura ambiente es de 1.56 eV, mucho más cercano al valor experimental. Además, los datos teóricos siguen un comportamiento de dependencia del E_g con la temperatura acorde al reportado previamente[91], con un valor de dE_g/dT = -7.0 x 10^{-4} eV/K. Estos resultados fueron corroborados por otros autores[75].

Tabla 1-4. Resumen de valores de E_g obtenidos a partir de métodos computacionales. PBE: Perdew, Burke y Ernzerhof. GGA: Generalised Gradient Approximation. TB-mBJ: Becke-Johnson modificados por Tran-Bahla. SOC: spin orbit coupling. hQSGW: hybrid quasiparticle self-consistent GW theory. * calculado a 0 K. **calculado a T_{amb}.

Método computacional	Directo/Indirecto	E_g (eV)	Ref.
PBE	Directo	1.09	92
	Indirecto	1.07	
PBE + Ernzerhof GGA	Directo	1.38	93
	Indirecto	1.55	
TB-mBJ	Directo	1.61	92
	Indirecto	1.57	
N/A	N/A	1.88	40
SOC	N/A	1.78	94
SOC	Directo	1.87	95
	Indirecto	1.66	
hQSGW	N/A	1.76*	89
		1.56**	

Una de las razones por las cuales los semiconductores compuestos basados en bismuto, como el BiSI, cobraron relevancia en los últimos años, es por su estructura electrónica de bandas[96]. En particular, los cationes estables de metales pesados con configuración electrónica ns^2, como el Bi^{3+} (o Pb^{2+} y Sn^{2+} [97]), forman compuestos donde el orbital s está totalmente ocupado y forma un híbrido con el orbital p del anión, resultando en una banda de valencia (BV) dispersa. Esto

también está dado por el acoplamiento espín-órbita que se da producto de que el Bi^{3+} sea un catión pesado. Asimismo, esta característica también influye en la gran polarizabilidad del catión que resulta en una alta carga efectiva de Born (que es una medida de cuánto se polariza la celda con el desplazamiento atómico), lo que determina una alta constante dieléctrica, que es importante para aplicaciones donde la conductividad eléctrica cumple un rol fundamental. Por otro lado, la banda de conducción (BC) está dominada por los estados p extendidos del catión (Bi^{3+}) que se hibridan con los estados p del anión en la VB. En la Figura 1-10 se muestra un esquema donde se compara la densidad de estados (DOS por su sigla en inglés) para un semiconductor compuesto típico, y la DOS para un semiconductor compuesto con catión del tipo ns^2. Esta configuración de bandas en el compuesto resulta en que los enlaces tengan una característica mixta entre iónicos y covalentes (algo que ya se ha reportado para el BiSI[16]). Además, estas características de las bandas electrónicas, debidas en gran parte al par de electrones solitario ns^2, resultan en que los defectos estén confinados a estados superficiales en los bordes de las bandas. Esto produce lo que se conoce en la literatura como "tolerancia a los defectos": una baja recombinación de Shockley-Read-Hall de los portadores de carga que acceden a estos estados superficiales por los posibles defectos cristalinos, y así no se comprometerían en gran medida las propiedades optoelectrónicas[95,98–100].

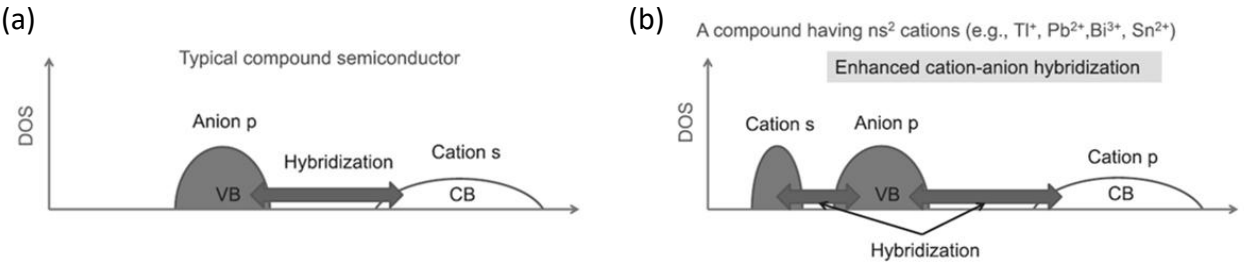


Figura 1-10. (a) Esquema de la DOS para un semiconductor compuesto típico. (b) Esquema de la DOS para un semiconductor compuesto con un catión ns^2. VB: banda de valencia, CB: banda de conducción ([92]).

El primer trabajo exhaustivo en cuanto a cálculos de la estructura electrónica de bandas de BiSI utilizó datos experimentales de medidas por XPS de varillas monocristalinas seccionadas longitudinal y transversalmente (planos (0 0 1) y (1 1 0), respectivamente) y el cálculo *ab initio*

con el método Hartree-Fock-Roothan[101]. Si bien existen discrepancias entre los datos experimentales y teóricos debido a las limitantes de los métodos de cálculo empleados, los resultados son concordantes con los siguientes reportes que aparecieron en la literatura analizando la estructura electrónica de BiSI mediante otros métodos de cálculos teóricos más modernos, y utilizando la primera zona de Brillouin como referencia[57,70,93–95,102,103].

Es importante notar que el desdoblamiento de Rashba mencionado en la sección de los calcohalogenuros (1.3), que es una característica fundamental del gran desempeño de las perovskitas de plomo en celdas solares, no se ha observado para BiSI en los cálculos de estructura de bandas. Sin embargo, en todos los cálculos se corrobora que el BiSI tiene una transición de E_g indirecta, con el máximo de la BV entre los puntos Z y Γ de la primera zona de Brillouin, y el mínimo de la BC está entre los punto Z y T de la primera zona de Brillouin[57,92,93] (en la Figura 1-11 se puede ver el diagrama de bandas). La implicancia es una muy pequeña diferencia en valor con la transición directa, que debería disminuir la velocidad de recombinación radiativa de los portadores de carga[89].

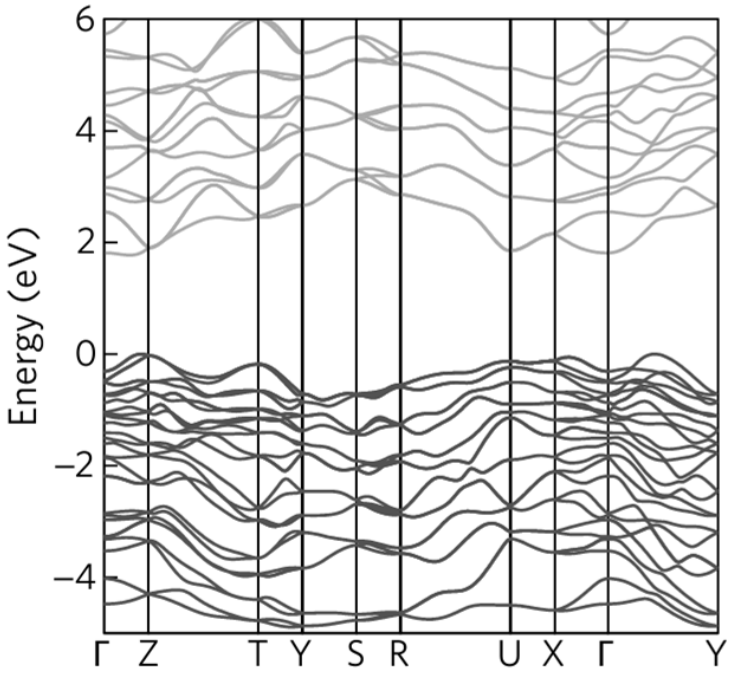


Figura 1-11. Estructura de bandas de BiSI calculada mediante hQSGW. El máximo de la banda de valencia se fija en 0 eV ([42]).

La DOS calculada (Figura 1-12) demuestra que los estados ocupados de mayor energía en la BV derivan de los orbitales completos 5p del I y 3p del S, con una contribución antienlace significativa de los orbitales 6s del Bi, que produce la hibridación entre las bandas 6s del Bi y 5p del I. En el caso del BiSI, la contribución del I es mayor que para el BiSBr o BiSCl, por ser el halógeno más grande[95] y tener funciones de onda extendidas en el espacio, generando un mejor contacto y acoplamiento entre las cadenas atómicas $[Bi_2S_2I_2]n$[104]. La hibridación a través del band gap mencionada anteriormente se corrobora para BiSI por su DOS, ya que los orbitales p del Bi y los p de los aniones se superponen tanto en la BV como en la BC (Figura 1-11). Esto le otorga características covalentes a los enlaces iónicos de BiSI y la carga efectiva de Born para el Bi calculada a lo largo del eje paralelo a las cadenas es de 6.42, a diferencia de ~3 y ~4 para los ejes perpendiculares[92].

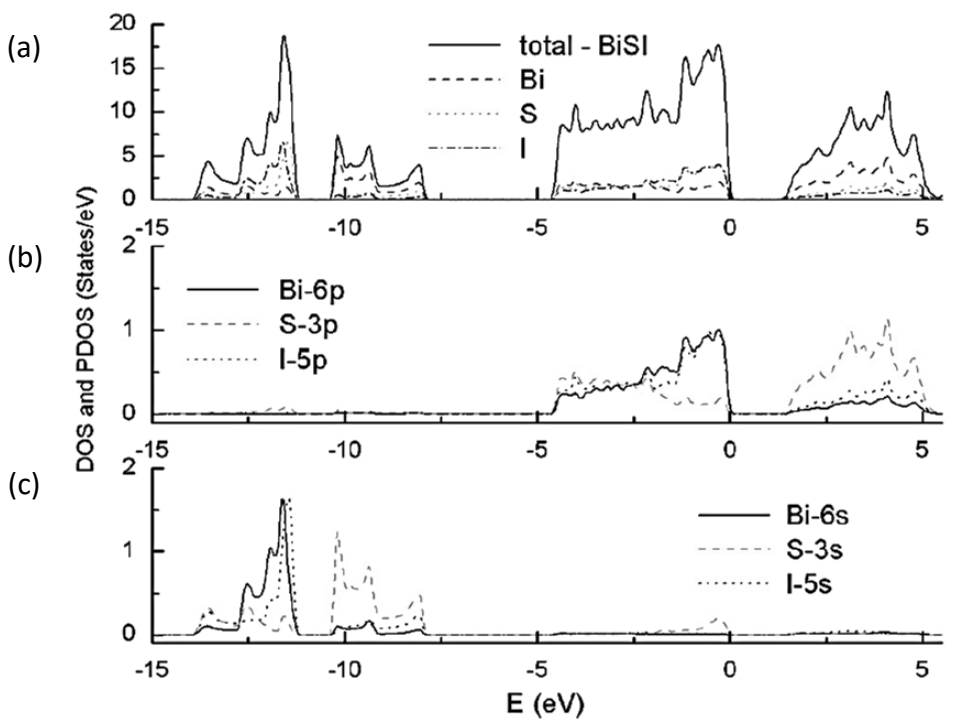


Figura 1-12. Densidad de estados (a) total y (b), (c) parcial de BiSI, calculada resolviendo la ecuación de Kohn-Sham usando el método FP-LAPW, en el marco de DFT con GGA([57]).

En la estructura de bandas calculada para BiSI, las BV resultantes son bastante planas y dispersas tanto en la dirección paralela como perpendicular a las cadenas[92]. Esto produce que la masa

efectiva de los huecos (m_h) sea típicamente mayor a la masa del electrón en reposo m_0, pero los cálculos no siempre reflejan esto. En un solo reporte se cumple esto[89], donde obtienen m_h = 1.72m_0 y m_e = 0.45m_0 (masa efectiva de electrones). Otros trabajos obtienen valores menores, como por ejemplo m_h = 0.95m_0 y m_e = 0.53m_0[75], m_h = 0.79m_0 en la dirección paralela e las cadenas[95]. Incluso valores menores fueron reportados como m_h = 0.32m_0[57], comparable con la del $CH_3NH_3PbI_3$, que es la perovskita de plomo prototipo más estudiada. En varios de los estudios se calculan las masas efectivas a lo largo de los ejes x, y, z demostrando la anisotropicidad eléctrica del material[75]. Asimismo, existe un reporte[100] que compara la estructura de bandas de BiSI con las de $CH_3NH_3PbI_3$, y la contribución de los orbitales 6s del Bi es menor que la de los 6s del Pb, teniendo una menor interacción orbital catión-anión, la que es responsable de la dispersión del máximo de la BV y a su vez de las pequeñas masas efectivas en el $CH_3NH_3PbI_3$. Es así que el BiSI carece de la buena movilidad de huecos presente en la perovskita de plomo.

La constante dieléctrica ε para BiSI fue calculada por algunos autores. Por ejemplo en el eje [0 0 1] se calcula un valor de ε ~200[101], y en otro exhaustivo estudio[57] (tanto experimental como teórico) de los espectros de las partes real e imaginaria de ε a temperatura ambiente, observaron que la constante dieléctrica es mayor en la dirección paralela a las cadenas de la estructura. La gran polarización del Bi en el BiSI sería la responsable de esto, y por ejemplo otros valores reportados a lo largo del eje [0 0 1] (en la estructura con notación *Pnam*) son ε_∞ = 12.39 y ε_{st} = 71.32 (en este caso ε_{st} para los ejes a y b son 14.26 y 24.17, respectivamente)[92]. Cabe notar que para estos cálculos no se tomó en cuenta el acoplamiento espín-órbita. Si volvemos a comparar con el $CH_3NH_3PbI_3$, los valores reportados de ε_∞ = 6.5[105] mientras que para ε_{st} ~ 25-60[106]. Según autores[95], el alto valor de constante dieléctrica es favorable para apantallar los defectos de cargas y para una alta movilidad.

La alta resistividad del BiSI fue reportada desde los primeros estudios[26], reportando un valor de 10^9 Ω para agujas de hasta 12 mm de largo. La resistividad determinada a temperatura ambiente fue de 10^{10} Ω·cm en otro trabajo[84]. Décadas después, se reportan valores para BiSI prensado como pastillas. Para pastillas con contactos de oro en la superficie se obtuvo un valor de

resistividad de 10^{11} Ω·cm [47]. Por otro lado, se puede estimar un valor de resistividad del orden de 10^{7} Ω·cm con pastillas prensadas de forma diferente (y sin especificación de si se tienen contactos metálicos), a partir de una conductividad reportada de BiSI de ~10^{-7} S/cm [107]. Las diferencias entre estos dos valores pueden entonces no sólo deberse al prensado del BiSI sino al método de medida. Una alta resistividad es deseable para aplicaciones en detectores de radiación ionizante, y estos valores de resistividad son comparables con detectores de semiconductores compuestos que ya están en una etapa comercial, como por ejemplo el CdTe y CdZnTe que poseen resistividades entre 10^{9}-10^{11} Ω·cm[14,108,109].

Los defectos de BiSI por otro lado fueron recientemente estudiados[92], incluso determinando las energías de formación de defectos de tipo p o n[89]. Para una conductividad de tipo p, los defectos más probables son intersticiales, pero debido a las temperaturas moderadas que generalmente se utilizan en la síntesis de BiSI, la concentración de defectos a temperatura ambiente (que sería la temperatura de operación de un dispositivo electrónico) sería muy baja y no comprometerían la conductividad del material. Por contraparte, para obtener una conductividad de tipo n, los autores recomiendan realizar un tratamiento térmico en un ambiente rico en azufre, por las vacancias de S o sustitución de Bi por S, que se pueden generar más fácilmente.

1.4.4. **Aplicaciones**

Celdas solares

La principal aplicación de BiSI estudiada hasta el momento es en celdas solares. Si bien el efecto fotoeléctrico fue reportado en 1965[26], el primer trabajo reportado para este fin fue en 2012[110], y no fue hasta 2015 en la revisión de Brandt *et al.*[103] donde analizaron un gran número de semiconductores que podían competir con las perovskitas de plomo, que puso al BiSI en el foco de atención junto con otros semiconductores compuestos basados en bismuto. En esta revisión, utilizando cálculos computacionales, determinaron que de la familia de los calcohalogenuros de Bi, BiSI estaría dentro de los semiconductores más promisorios para lograr celdas solares con alta

eficiencia por su bajo valor de masas efectivas de portadores de cargas, grandes constantes dieléctricas, fuerte absorción en el rango UV-Vis y gran acoplamiento espín-órbita (que se discutieron en la sección anterior). Esto fue corroborado por otros autores[94,96,104,111].

Existen varios estudios sobre BiSI para celdas fotoelectroquímicas (PEC por sus siglas en inglés). En todos los casos se utiliza alguna variante de solución electrolítica que contiene el par redox I^-/I_3^-. A partir de films de BiSI depositados por *spray* pirólisis, Hahn *et al.*[74] realizan el primer estudio experimental de este material como potencial absorbente de luz solar en celdas solares del tipo PEC (Tabla 1-5). Para el film con mejor morfología, cristalinidad y recubrimiento de sustrato (discutido en la sección 1.4.3), el BiSI se comporta como un semiconductor de tipo n. También determinan una alta resistividad del material y corta longitud de difusión de huecos (~$5x10^{-6}$ cm). Sobre este trabajo, y para mejorar las propiedades fotovoltaicas de este material, Hahn *et al.*[110] dopan el BiSI con Se, de esta forma modificando su valor de E_g para valores menores y representando un aumento teórico de 19% en la absorción de luz solar. El desempeño general de las celdas solares PEC de BiSI dopado con Se no parece mejorar considerablemente respecto a las celdas de BiSI solo, principalmente por la inestabilidad del semiconductor en la solución electrolítica. Kunioku *et al.*[70] no llegaron a realizar celdas pero sí construyeron electrodos de BiSI (y también $BiSBr_{1-x}I_x$ con $0 \leq x \leq 1$) depositando directamente las NV sobre un sustrato de FTO. Una vez más se determinó una conductividad de tipo n para el electrodo, y una alta resistividad del dispositivo. En cuanto a la comparación con los compuestos con Br, el BiSI se desempeñó mejor, dado por su superior absorbancia en el espectro UV-Vis. Es importante destacar que este trabajo demuestra que no sólo las propiedades intrínsecas de BiSI son importantes para la absorción de luz visible, sino que la construcción del dispositivo es crucial para mejorar el desempeño del mismo: el estudio de variaciones en la compactación de los cristales depositados en el film demuestra una gran dependencia con el desempeño del dispositivo. Asimismo, las masas efectivas para huecos y electrones calculadas en este trabajo comprueban que la dirección preferencial de conducción eléctrica es a lo largo del eje paralelo a las cadenas en la estructura cristalina, que también es la dirección de crecimiento preferencial de los cristales, por lo que controlar la dirección de crecimiento de las NV de BiSI es esencial para mejorar el desempeño del

dispositivo. Un estudio muy similar[71] presenta también la síntesis de BiSI por la conversión del BiOI, pero en este caso mejoran la compactación por un tratamiento de prensado del film. La comparación entre los films con y sin prensado muestra la ventaja de este paso, duplicando la fotocorriente, llegando a un valor similar al de Hahn *et al.*[74]. De cualquier forma, en todos estos estudios hay que tener en cuenta que el uso de un par redox I^-/I_3^- favorece la descomposición del BiSI tanto en condiciones de medida como en circuito abierto.

Tabla 1-5. Resumen de figuras de mérito para celdas solares construidas con BiSI. PEC: celda fotoelectroquímica. SS: celda de estado sólido en capas. SS radial: celda de estado sólido radial. V_{oc}: Voltaje de circuito abierto. ff: *fill factor*. Ef%: Eficiencia. J_{sc}: densidad de corriente en corto circuito.

Tipo de celda	Configuración	V_{oc} (V)	ff	Ef %	J_{sc} (mA/cm^2)	Ref.
PEC	FTO/n-BiSI/$I^-I_3^-$/Pt	0.38	0.28	0.25	2.5	[74]
SS	Pt-FTO/p-CuSCN/n-BiSI/FTO	0.39	0.4	0.012	0.07	[74]
SS	FTO/TiO_2/n-BiSI/P3HT/Au	0.0004	0.11	~10^{-6}	0.1	[49]
SS	FTO/SnO_2/n-BiSI/F8/Au	0.445	0.35	1.32	8.44	[75]
SS radial	ITO/p-CuSCN/n-BiSI/W	0.46	0.53	0.66	2.73	[80]

Celdas solares de BiSI del tipo heterounión en estado sólido fueron también construidas por Hahn *et al.* en el mismo trabajo del estudio PEC[74]. Utilizaron la configuración Pt-FTO/p-CuSCN/n-BiSI/FTO para determinar si este tipo de celda sortea las dificultades de estabilidad de las celdas PEC. Sin embargo, comparando los parámetros de celda (Tabla 1-5), esta arquitectura resulta en una celda solar más pobre. El p-CuSCN es utilizado como capa portadora de huecos y su valor de potencial está alineado con el de n-BiSI, sin embargo, esto no es suficiente para generar una buena recolección y transporte de cargas para tener un dispositivo eficiente. Más adelante, Choi *et al.*[78] reportan la configuración FTO/TiO_2/n-BiSI/P3HT/Au para celdas solares de NV de BiSI con un desempeño despreciable, como se muestra en la Tabla 1-5. En este caso el portador de huecos es el polímero orgánico conductor poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), pero el orbital HOMO del P3HT está en un nivel de energía inadecuado respecto al BiSI para un eficiente transporte de cargas.

Lo mismo ocurre con el TiO_2 pero para el transporte de electrones. En la Figura 1-13 se muestran materiales semiconductores análogos al BiSI y diferentes elementos transportadores de electrones o huecos con sus respectivos niveles electrónicos que ilustran las alineaciones de bandas posibles.

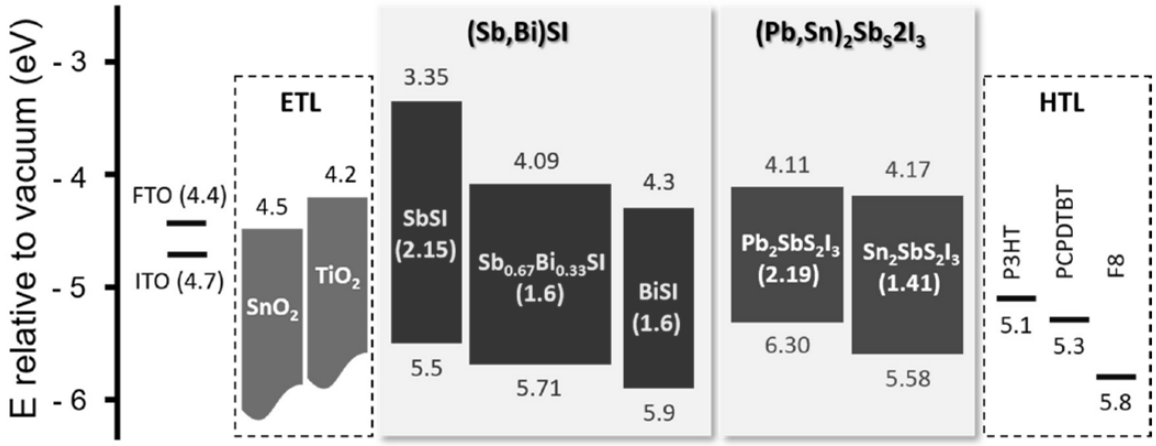


Figura 1-13. Diagrama de energía de bandas para MChX de Bi/Sb y niveles de energía de óxidos conductores típicos usados como capa transportadora de electrones (ETL) y polímeros conductores típicos usados como capa transportadora de huecos (HTL). ITO: SnO_2 dopado con In. PCPDTBT: poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]. F8: poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl) ([49]).

Ganose *et al.*[96] en un multiestudio de materiales alternativos a las perovskitas de plomo en celdas solares sugieren materiales alternativos como capas transportadoras de cargas que se alinearían mejor con los niveles electrónicos de BiSI. Por otro lado, Shi *et al.*[104] discuten en su trabajo que la poca dispersión de la banda de conducción de BiSI sugiere que el transporte electrónico puede ser ineficiente. *Esto está en discusión, siendo que en la mayoría de los reportes (ver sección 1.4.3), se determinó que la masa efectiva de los huecos era mayor que la masa efectiva de los electrones, siendo así que el BiSI sería un transportador de electrones más eficiente, pero hay discrepancia entre los valores. De todas formas, sería interesante tener dentro de las celdas al BiSI como semiconductor de tipo p, actuando como capa absorbente de luz y material transportador de electrones a la vez que se haya comprobado que su masa efectiva de electrones es menor que la de huecos.* Hasta la fecha todos los trabajos que estudian el tipo de semiconductor en BiSI (sea

sobre film o disperso) lo han determinado como tipo n, siendo sólo el trabajo de Sugathan[76] quien lo reportó como p, obteniendo prometedores valores de fotodetección pero sin llegar a construir una celda solar que demuestra la propuesta teórica. Tiwari *et al.*[75] comprueban lo propuesto por Ganose en cuanto a la alineación, utilizando SnO_2 como capa transportadora de electrones y el polímero F8 (poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)) como capa transportadora de huecos, teniendo así una configuración FTO/SnO_2/n-BiSI/F8/Au, con un mejor alineamiento de banda. Esto mejora considerablemente la eficiencia de la celda solar, llegando a 1.32%, que aunque esté muy lejos de lo obtenido para otros materiales como las perovskitas de plomo, es hasta la fecha la celda con las mejores figuras de mérito reportadas para BiSI.

Como ya se estableció, la orientación de las NV de BiSI es clave para el desempeño de dispositivos electrónicos. Es centrándose en esto que Xiong *et al.*[80] construyen celdas solares de de junta p-n de tipo radial; es decir que en vez de tener los componentes dispuestos en capas paralelas al sustrato, están en forma radial, logrando así disminuir considerablemente las distancias que deben recorrer los portadores de carga. El BiSI actúa en este caso como semiconductor de tipo n, pero para la junta p-n usan p-CuSCN, que ya se observó no posee el mejor alineamiento de bandas con n-BiSI. Es así que la celda solar prototipo, si bien tiene promisorias figuras de mérito en general (Tabla 1-5), no supera el 1% de eficiencia. *Un detalle que los autores no estudian en profundidad es qué tan lograda está la junta p-n radial, ya que en las imágenes de SEM parecen más bien estar el p-CuSCN por encima del arreglo de NV de BiSI y no permeándolo, algo que por ejemplo se podría haber corroborado con mapeo elemental por EDS. Viendo que el trabajo de Tiwari et al. logran mejorar el desempeño con adecuados elementos transportadores de electrones y huecos, es claro que futuros estudios tienen que seguir por ese camino.*

La fotodetección directa fue probada sobre films de BiSI de NV depositadas paralelas al sustrato por Sugathan *et al.*[76], iluminando el film con un LED azul de 445 nm y detectando una fotorrespuesta. Es importante remarcar que este film demostró tener semiconductividad de tipo p, algo ya propuesto por Ganose *et al.*[89] como ventajoso para la fotoconducción. Los parámetros obtenidos de responsividad (R) y detectabilidad (D) fueron de 0.91 mA/W y 18 x 10^9 Jones,

respectivamente. El mismo año Farooq *et al.*[72], con un film de morfología muy similar pero midiendo en geometría paralela, determinan una responsividad de 90 mA/W (para la misma LED azul que Sugathan) y detectabilidad de 2 x 10^{13} Jones, claramente superando el trabajo anterior. Ese trabajo también prueba la fotorrespuesta para longitudes de onda en el orden del verde y el rojo, observando hacia mayores longitudes de onda una mejor fotorrespuesta. La comparación de estos parámetros con los reportados para otros compuestos similares como calcohalogenuros de Sb o oxihaluros de Bi, demuestran el superior desempeño de BiSI. *Comparado con Sugathan* et al.*, Farooq et al. realizan un dispositivo más robusto depositando contactos de Au por litografía sobre las NV de BiSI, mientras que Sugathan* et al. *no especifica la construcción de un dispositivo prototipo. Además, el film de Farooq* et al. *tiene una menor orientación de las NV paralelas al sustrato, comparando los difractogramas de XRD, y las NV son considerablemente más chicas y tienen un mejor entrecruzamiento.*

Detectores de radiación ionizante

El BiSI ha sido propuesto como un material adecuado para la detección de radiación ionizante a temperatura ambiente por Shi *et al.*[104] y Ran *et al.*[95]. Esta propuesta se basa en su valor de band gap, discutido anteriormente, y en su masa efectiva de portadores de carga[95]. En dispositivos de detección, generalmente se optimiza la recolección de un solo tipo de portador de carga, ya que en semiconductores compuestos las movilidades de electrones y huecos suelen ser significativamente diferentes, lo que ha sido corroborado en casi todos los estudios sobre BiSI. Por ello, el diseño de estos dispositivos debe considerar esta característica. Wlazlak *et al.*[44] calcularon una energía de formación de pares electrón-hueco de 4.9 eV, un valor comparable al de otros materiales ampliamente estudiados para la detección de radiación ionizante a temperatura ambiente, como PbI_2 (4.9 eV) y GaAs (4.2 eV)[83]. Además, se sugiere que el campo eléctrico aplicado sea paralelo al eje de las cadenas[92] para optimizar el rendimiento del material. El único estudio previo de BiSI como detector de radiación ionizante fue realizado como trabajo previo a esta Tesis[47] y se discute en la sección 1.7. “Antecedentes del Grupo de Trabajo donde se lleva a cabo la Tesis”.

Supercapacitores

Más recientemente, la aplicación de BiSI en supercapacitores también está generando interés en la comunidad científica. Los supercapacitores se dividen en dos tipos: capacitores eléctricos de doble capa (EDLC por sus siglas en inglés) y pseudocapacitores. Los materiales que componen los electrodos son elementos claves en el desempeño de los dispositivos. Sun *et al.*[63] estudiaron NV de BiSI y encontraron que tenía propiedades promisorias en pseudocapacitores, no así en EDLC. Seguidamente, desarrollaron un nanocompósito de la forma rGO-BiSI[52] (siendo rGO óxido de grafeno reducido) que demostró propiedades prometedoras tanto como pseudocapacitor por la parte de BiSI y como EDLC por la parte de rGO, pasando de una capacitancia de BiSI de 88 C/g en el trabajo anterior, a 234 C/g para BiSI-rGO. Además, posee una buena estabilidad, con una retención de 92.4% luego de 2000 ciclos. El potencial de BiSI en dispositivos de almacenamiento de energía foto-cargables como supercapacitor que pueda ser cargado por luz, sin fuente de energía externa, fue estudiado por Pathak *et al.*[112] Si bien el BiSI sintetizado en este caso contiene BiOI como impureza (9%), los resultados del estudio fueron alentadores.

Fotocatálisis

Otra promisoria aplicación para el BiSI es la degradación de compuestos orgánicos y la reducción de metales por fotocatálisis. Hasta ahora para el BiSI, la literatura suele reportarlo en forma de heteroestructura con otros compuestos semiconductores, y siempre se encuentra que la heteroestructura con BiSI tiene un mejor rendimiento que los compuestos por separado. El primer reporte para BiSI fue de Bargozideh *et al.*[113], recién en 2018, con la heteroestructura BiSI/MoS_2. Para crear esta heteroestructura se mezclaron NV de BiSI y nanoflores de MoS_2 sintetizadas previamente por separado, y sin ningún tratamiento posterior. *Esto hace que en realidad este material no sea una heteroestructura ya que no hay una interfase definida entre los dos compuestos, sino que es más bien un nanocompósito.* De cualquier forma, la constante de velocidad de degradación para la mezcla es 6 veces mayor a BiSI solo. Bargozideh *et al.* también estudiaron el nancompósito BiSI/BiOI/CNT (CNT: nanotubos de carbono) en otro trabajo para la degradación de verde malaquita[114], que presentó una mejora de sus resultados anteriores con

BiSI/MoS_2. El nanocompósito BiSI/Ag_2CO_3 fue estudiado para la degradación de rodamina B (RhB)[115], detemrinando un 40 % de BiSI como la cantidad óptima para la degradación más eficiente (Figura 1-14a). En este caso se sintetiza primero BiSI por un método solvotérmico y luego se agrega a la síntesis de Ag_2CO_3 en agua. El mismo grupo también estudió el heterocompuesto BiSI/Bi_2WO_6/g-C_3N_4[64], donde la síntesis de BiSI y g-C_3N_4 fue realizada por separado, y luego se colocaron estos dos compuestos en la síntesis solvotérmica de Bi_2WO_6. La muestra que tendría 20% de g-C_3N_4 y una cantidad desconocida (pero baja) de BiSI fue la que mejor fotocataliza el contaminante tetraciclina, utilizado como modelo en este caso (Figura 1-14b). El g-C_3N_4 también fue probado con BiSI[90] pero en este caso se sintetizó primero el g-C_3N_4 y luego se agregó a la síntesis solvotérmica de BiSI, en una mezcla 30% g-C_3N_4/BiSI. El añadido de BiSI permite la absorción de luz en el rango visible por su band gap de 1.62 eV (el g-C_3N_4 tiene un band gap en el rango casi UV) y genera una separación de portadores de carga más eficiente. En la fotocatálisis se utilizó azul de metileno como molécula orgánica contaminante, y comparado con BiSI solo, la velocidad de degradación es casi 10 veces mayor para la heteroestructura 30%g-C_3N_4/BiSI (Figura 1-14c). La heterounión de tipo p-n también ha sido estudiada para BiSI muy recientemente en el nanocompósito BiSI/AgI[65], para la degradación del colorante rojo ácido 1. Ese trabajo reporta la constante de degradación más alta para cualquier nanocompósito de BiSI en degradación de colorantes (Figura 1-14d). Finalmente, existe un estudio de degradación de metales pesados como el Cr(VI) para el BiSI/BiOI[116], que mejora 10 veces la velocidad de degradación respecto a BiSI. Recién en 2024 se reporta al BiSI como compuesto único para la fotocatálisis: en el trabajo de Zarandona et al.[69], se sintetizan NV de BiSI y se estudian en la degradación de RhB. Sin embargo, el proceso de degradación involucra mayoritariamente la adsorción del contaminante sobre las NV, que debe ser asistido por sonocatálisis. En todos estos estudios la estabilidad del fotocatalizador se demostró al menos para 3 ciclos, y nuevamente el BiSI se determina experimentalmente como un semiconductor de tipo n.

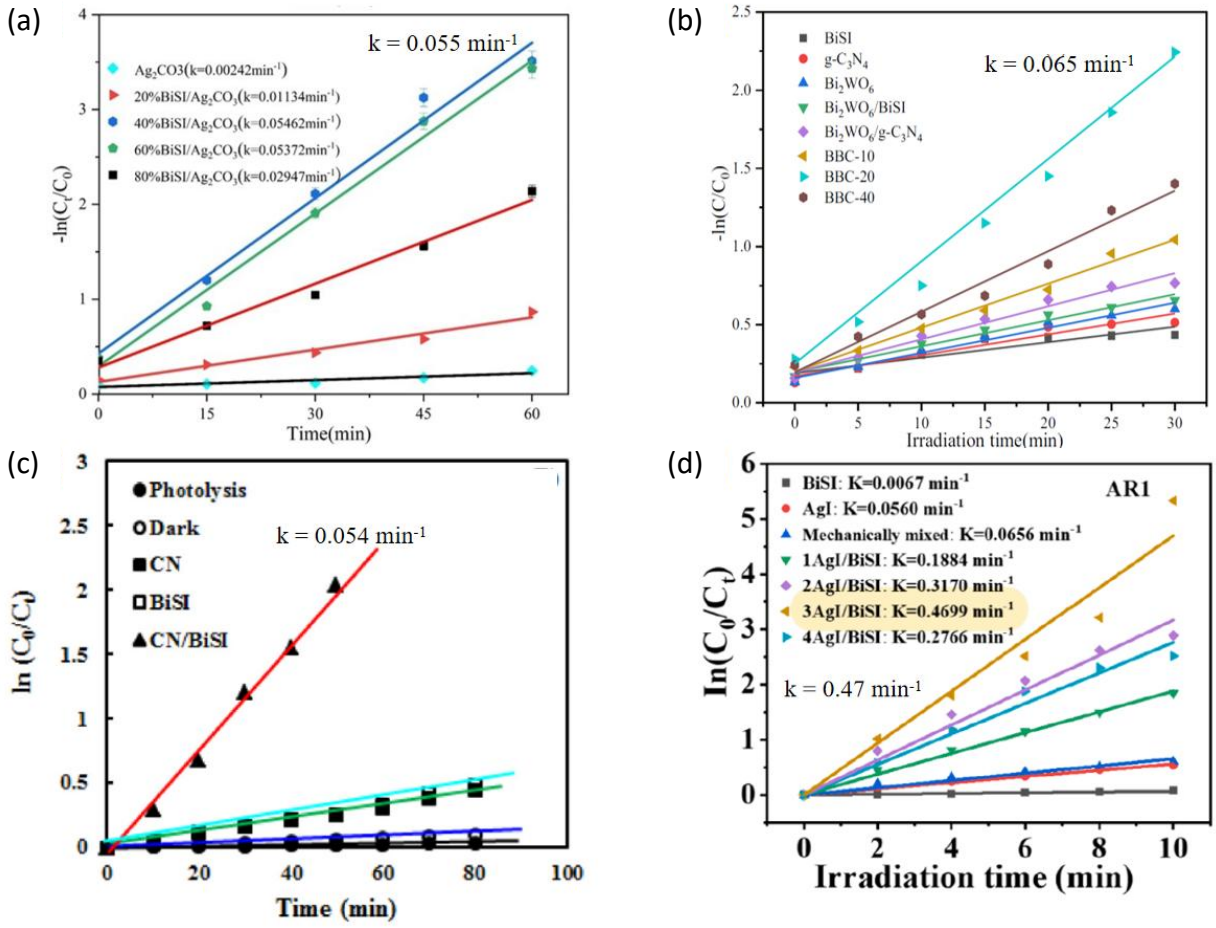


Figura 1-14. (a) $\ln(C_0/C)$ vs tiempo para la fotodegradación de RhB por $AgCO_3$, 20%BiSI/$AgCO_3$, 40%BiSI/$AgCO_3$, 60%BiSI/$AgCO_3$ y 80%BiSI/$AgCO_3$. ([115]). (b) $\ln(C_0/C)$ vs tiempo para la fotodegradación de tetraciclina por BiSI, Bi_2WO_6, g-C_3N_4 y las diferentes mezclas ([64]). (c) $\ln(C_0/C)$ vs tiempo para la fotodegradación de azul de metileno por BiSI, g-C_3N_4 y BiSI/g-C_3N_4 ([90]). (d) $\ln(C_0/C)$ vs tiempo para la fotodegradación de rojo ácido 1 por BiSI/AgI ([65]). Los ajustes determinan las constantes de velocidad de degradación k de pseudo-primer orden. Se describe la mayor k obtenida.

1.5. $Bi_{19}S_{27}I_3$

1.5.1. Estructura cristalina

El $Bi_{19}S_{27}I_3$ es un compuesto cristalino mucho más recientemente reportado, por primera vez en 1968[117]. En los primeros trabajos, el $Bi_{19}S_{27}I_3$ se reportaba como $Bi(Bi_2S_3)_9I_3$[118], o $(Bi(Bi_2S_3)_9I_3)_{0.667}$ y hoy día se siguen encontrando reportes con esta notación[119], pero cada vez más se está adoptando la notación $Bi_{13}S_{18}I_2$[56]. En 1971 Miehe *et al.*[118] reportaron por primera vez su estructura cristalina, siendo esta hexagonal, ajustando al grupo espacial $P6_3/m$ o $P6_3$, ya que la diferencia entre ambos ajustes no tuvo una diferencia significativa. Los parámetros de celda reportados fueron a = 15.63 Å y c = 4.02 Å, y z = 2/3. Al igual que los MChX de estequiometría 1:1:1, los átomos se ordenan en forma de cintas a lo largo del eje c, pero de la forma $(Bi_4S_6)_\infty$ comparables a las cadenas de Bi_2S_3 como se muestra en la Figura 1-15. Estas cadenas se unen entre sí formando canales triangulares, dentro de los cuales se encuentran los átomos de yodo.

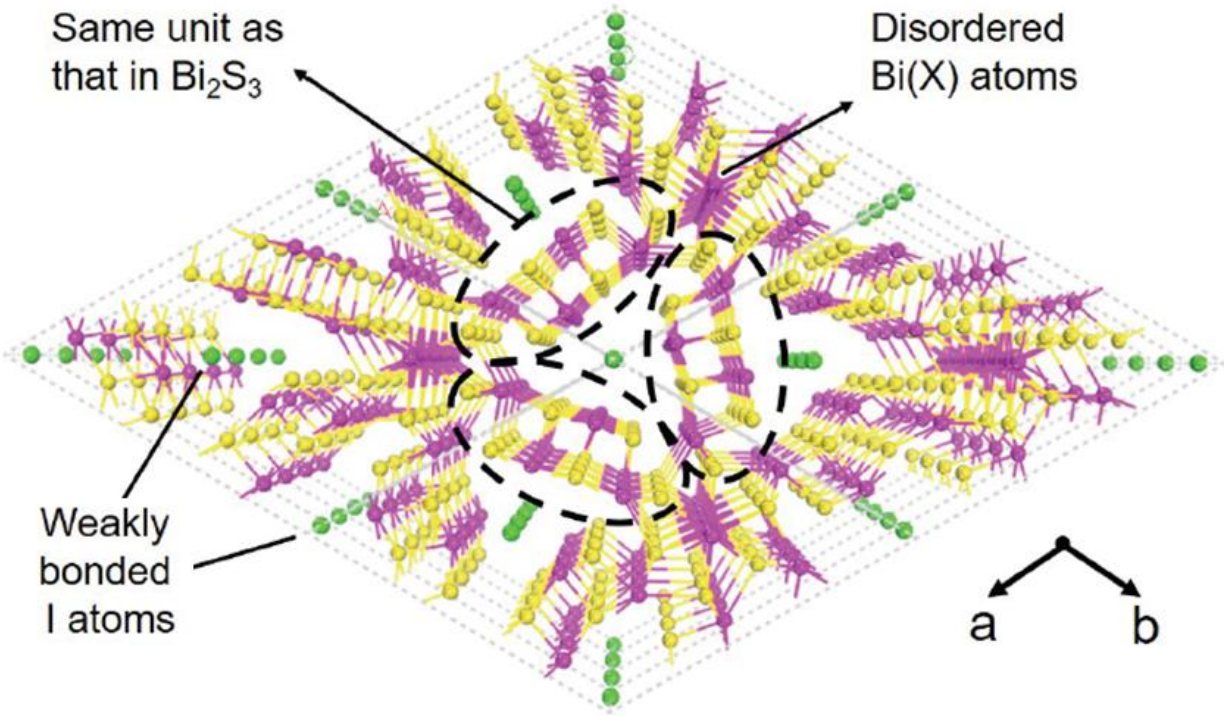


Figura 1-15. Estructura cristalina de $Bi_{19}S_{27}I_3$ representada en la expansión de 4 celdas en los ejes ab (líneas punteadas). En negro se marcan las unidades que son iguales en la estructura cristalina del Bi_2S_3. Violeta: Bi, amarillo: S, verde: I. ([120]).

Recientemente, utilizando datos de refinamiento de XRD de monocristales y de XRD en polvo medido en sincrotrón, Groom *et al.*[56] hacen un exhaustivo trabajo cristalográfico donde justifican por qué la fórmula $Bi_{13}S_{18}I_2$ se ajusta mejor a este compuesto, y cómo en su estructura se encuentra un dímero $[Bi]_2^{4+}$ que hace que en realidad la notación estequiométrica sea $(Bi^{3+})_{12}(Bi_2^{4+})_{0.5}(S^{2-})_{18}(I^-)_2$. El Bi es un metal que se suele encontrar en el estado de oxidación +3 en compuestos iónicos y/o covalentes (como en el BiSI, por ejemplo), pero bajo ciertas condiciones reductoras, puede existir en estados de oxidación más bajos, siendo el más común el Bi^{2+} introducido como dopante en bajas concentraciones en $BaSO_4$, SrB_6O_{10}, etc[121]. Groom *et al.* ajustan la estructura de $Bi_{19}S_{27}I_3$ a un grupo espacial de menor simetría, el P3. En el grupo espacial $P6_3$, existe un bismuto (asumido como Bi^{3+}) que se encuentra en una ocupación parcial dentro de la celda unidad, en 33% (o 1/3). Sin embargo, los refinamientos de Groom indicaban una ocupancia de 24%, siendo una diferencia muy grande para que se contemplase dentro del error, e intentar forzar la ocupación a 1/3 llevaba a un refinamiento inestable. Para ello, se refinó bajando la simetría y tomando el grupo espacial P3, que implica un cambio en el origen pero mantiene la estructura inalterada, y permite que todos los sitios (*0, 0, z*) del grupo $P6_3$ sean independientes entre ellos. Si estos 4 sitios de Bi^{3+} desordenado se convierten en un sitio de Bi^{2+} por celda unidad, la carga en la estructura estaría balanceada, y se corroboraría el ~24% de ocupación obtenido experimentalmente (en la Figura 1-16a se explica la transformación propuesta). Es así que el $Bi_{12}S_{18}I_2$ entraría en el reducido grupo de compuestos que poseen un dímero Bi-Bi de la forma $[Bi_2]^{4+}$, cuya presencia también se corroboró por espectrometría Raman y por análisis térmico. En este compuesto, cada dímero tiene un enlace Bi-Bi de 3.16 Å y una distancia entre dímeros de 4.88 Å. En las Figuras 1-16b y 1-16c se muestra cómo cambia la celda unidad del grupo espacial $P6_3$ al P3.

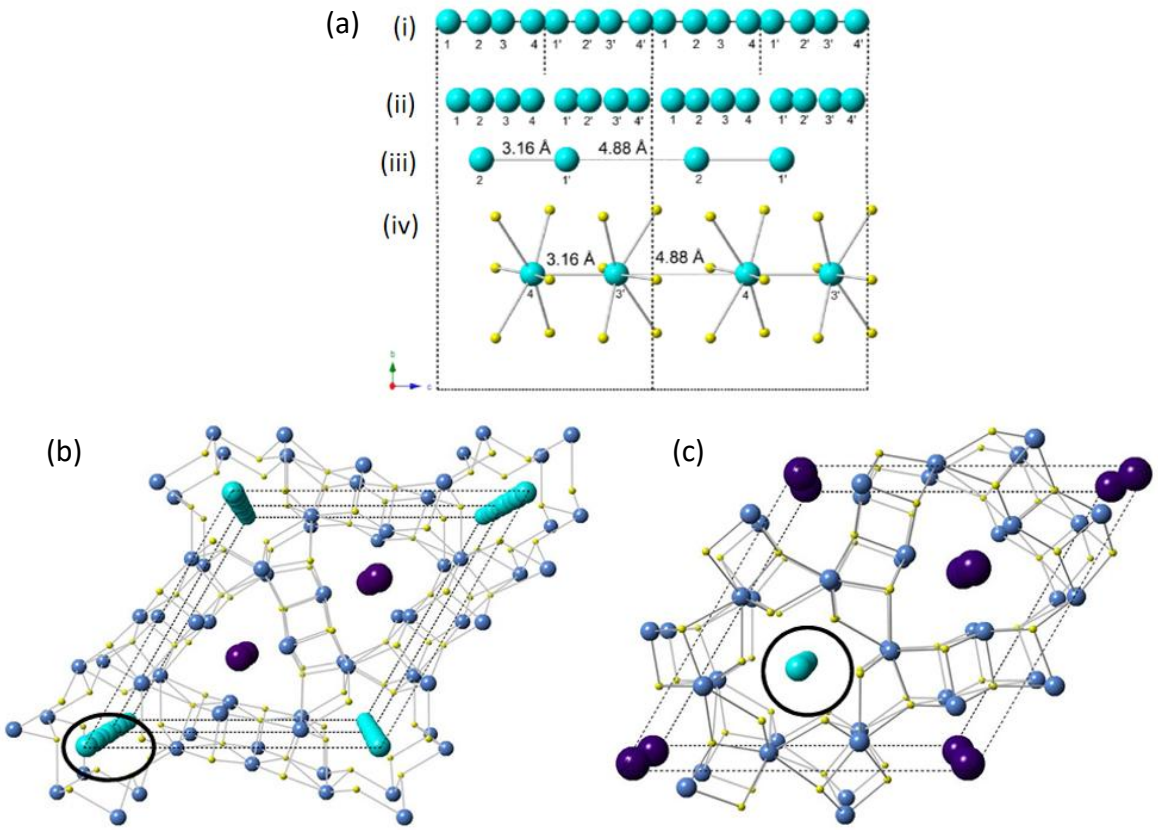


Figura 1-16. (a) Posicionamiento de los sitios de Bi parcialmente ocupados y desordenados en $Bi_{12}S_{18}I_2$, visto perpendicular al eje *c*. (i) Representación $P6_3$ de cuatro celdas unidad. (ii) Representación de la superestructura P3 de dos celdas unidad con el eje c duplicado (nótese el cambio de origen). (iii) y (iv) son las representaciones del dímero Bi-Bi de la forma 2-1' y 4-3', respectivamente. En el caso (iv) se muestran los enlaces de S circundantes. Ambas formas son válidas para el ajuste por refinamiento. (b) Representación de la estructura de la celda unidad promedio para $Bi_{12}S_{18}I_2$ en el grupo espacial $P6_3$ (dos celdas unidad a lo largo del eje c). (c) Representación de la superestructura de la celda unidad promedio para $Bi_{12}S_{18}I_2$ en el grupo espacial P3 (donde c' = 2c). El círculo negro muestra los sitios de Bi desordenados en (b) y los dímeros promediados en (c). Celeste: Bi desordenado. Azul: Bi. Violeta: I. Amarillo: S.

No se ha reportado el $Bi_{19}S_{27}I_3$ como mineral, a diferencia del BiSI. Sí se han estudiado compuestos intermedios con otros halógenos, como $Bi_{19}S_{27}(Br_{x-1}I_x)_3$ por ejemplo, donde la estructura cristalina sigue la ley de Vegard al pasar de $Bi_{19}S_{27}Br_3$ a $Bi_{19}S_{27}I_3$ con $0 \leq x \leq 1$[122].

1.5.2. **Síntesis**

Así como con BiSI, las primeras síntesis de $Bi_{19}S_{27}I_3$ fueron de monocristales, obtenidos a partir de calentamiento y sublimación de Bi_2S_3, azufre y yodo en un crisol abierto. Mediante este método se obtuvieron cristales de hábito prismático hexagonal de 1 mm de largo[118]. Kramer utilizó la descomposición térmica de BiSI bajo atmósfera de nitrógeno para obtener $Bi_{19}S_{27}I_3$, a partir de 400 ^oC[123]. Tuvieron que pasar dos décadas para que este compuesto vuelva a aparecer en la literatura, esta vez incursionando en la síntesis de nanocristales.

Método en solución

El método en solución se utilizó para sintetizar NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$ con sistemas muy similares a los reportados para BiSI. Por el método de poli-ol, partiendo de $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$, Tu y NaI, se obtuvieron NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$, monocristalinas según el patrón de difracción de electrones obtenido (Figura 1-17a)[124]. Además de la capacidad reductora a la temperatura de trabajo, los glicoles tienen alta viscosidad y permiten mejorar la solubilidad, difusión y cristalización de los componentes disueltos en ellos. En este trabajo se estudió la influencia de diferentes glicoles, y por ejemplo, utilizando glicerina, se obtuvo una mezcla de $Bi_{19}S_{27}I_3$ y Bi_2S_3. Bi_2S_3 también se obtuvo con un tiempo de reacción más corto (30 minutos vs 2 horas), siendo así que la formación del $Bi_{19}S_{27}I_3$ pasaría por la formación previa del sulfuro. La ausencia de compuestos como BiI_3 se debe a la solubilidad del mismo en el glicol. Con este mismo método, utilizando MEG y glicerol, y KI en vez de NaI, además de ácido tánico como *capping agent*, Amiri *et al.*[125] producen varias nanoestructuras de $Bi_{19}S_{27}I_3$, desde NP hasta nanoestructuras jerárquicas como NF, variando condiciones de temperatura y tiempo, con al menos 120 ^oC necesarios para tener nanoestructuras con una buena cristalinidad. Asimismo, la mezcla de $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$, tioacetamida, y KI en exceso, con PVP como *capping agent* y formamida como solvente, a 150 ^oC bajo atmósfera de argón, produce NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$ [120].

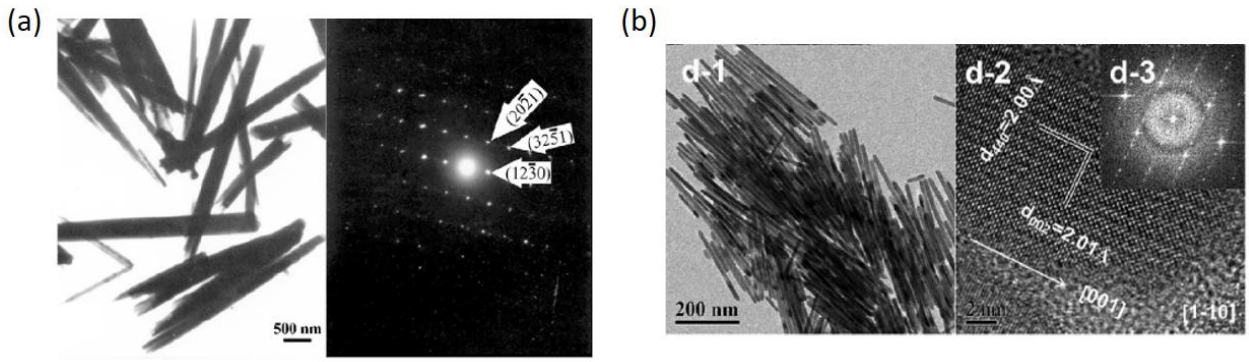


Figura 1-17. (a) Imagen de TEM de nanoagujas de $Bi_{19}S_{27}I_3$. Patrón de difracción de electrones correspondiente ([124]). (b) Imagen de TEM de NW de $Bi_{19}S_{27}I_3$. y HR-TEM con el patrón de FFT correspondiente ([122]).

Utilizando el método en solución de *hot injection* en condiciones orgánicas, se obtuvieron los primeros nanohilos (*nanowires* NW) de $Bi_{19}S_{27}I_3$ (Figura 1-17b)[122]. Se partió de BiI_3 y bis(trimetilsilil)sulfuro, en octadeceno (ODE) como solvente, con oleilamina y ácido oleico, clásicos compuestos orgánicos usados como *capping agents*[126] se añadió además un complejo de Al^{3+}, el acetilacetonato de aluminio [$Al(acac)_3$], que fue clave en la obtención de NW de $Bi_{19}S_{27}I_3$ con una pequeña dispersión de tamaños y un promedio de ancho de 14 nm, ya que de estar ausente en la reacción, el resultado eran NW pero de Bi_2S_3. El catión Al^{3+} competiría con el Bi^{3+} en la captación de S^{2-}, previniendo así la completa transformación a Bi_2S_3 y posibilitando el compuesto deficiente en yodo $Bi_{19}S_{27}I_3$. La prueba con otros cationes de metales de transición dio resultados muy similares.

Tabla 1-6. Condiciones de síntesis por el método en solución para la formación de $Bi_{19}S_{27}I_3$ reportadas en la literatura. TAA: tioacetamida. OLA: oleilamina. AO: ácido oleico. N/A: no aplica porque los autores no lo mencionan.

Precursores	Relación molar Bi:S:I	Solvente	*Capping Agent*	T (°C)	t (h)	Resultado	Ref.
$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ + Tu + NaI	N/A	glicol	N/A	195	2	$Bi_{19}S_{27}I_3$	124
		glicerina		195	2	$Bi_{19}S_{27}I_3$ + Bi_2S_3	
		glicol		195	0.5	Bi_2S_3	
$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ + Tu + KI	N/A	MEG + glicerol	Ácido tánico	120	1-10	$Bi_{19}S_{27}I_3$	125
BiI_3 + bis(trimetilsilil)sulfuro		ODE	OLA + AO +[$Al(acac)_3$]			$Bi_{19}S_{27}I_3$	
$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ + TAA + KI	4:5:20	Formamida	PVP	150	4	$Bi_{19}S_{27}I_3$	120
$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ + TAA + KI	1:3:0.2	H2O	N/A			$Bi_{19}S_{27}I_3$	63

Método solvotérmico

Las síntesis solvotérmicas también se han reportado para $Bi_{19}S_{27}I_3$, y existen una variedad de combinación de precursores, solventes y *capping agents* que producen NV de este compuesto (Tabla 1-7). Yan *et al.*[127] reportan una síntesis solvotérmica en MEG, donde con el agregado de un sustrato al autoclave se obtuvieron los arreglos de NV que se observan en la Figura 1-18a, mientras que sin sustrato se obtuvieron NV dispersas (Figura 1-18b). Observando el producto de la reacción con sustrato a tiempos intermedios, determinan que en la primera hora de reacción se forman nanoflores radiales con las estructuras axiales en forma de aguja y no de varilla. A medida que pasa el tiempo la densidad de estructuras en el agregado disminuye, y las varillas toman una forma más geométrica definida de prisma hexagonal. En la síntesis hidrotérmica presentada por Guo *et al.*[119] obtuvieron NV donde se puede apreciar en la Figura 1-18c el corte transversal hexagonal del nanocristal, concordante con la estructura de $Bi_{19}S_{27}I_3$. Como se discutió en la sección de BiSI, Li *et al.*[68] prueban varias condiciones de síntesis solvotérmica con

los precursores BiI_3, Tu y MAI, y MEG como solvente. En los casos de un exceso de Tu, con una relación S:Bi superior a 2:1 se obtienen NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$ (Figura 1-18d). Utilizando el método solvotérmico en medios apolares también se pueden obtener NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$: Xiong *et al.*[128] disuelven oleato de bismuto, I_2 y S en parafina líquida, y dependiendo el *capping agent* utilizado se obtienen NV cortas de $Bi_{19}S_{27}I_3$ (Figura 1-18e), partículas grandes o microvarillas. Otro trabajo reporta el uso de PVP como *capping agent*, en un sistema solvotérmico con manitol como solvente[129]. 4 horas de reacción a 160 °C son necesarias para producir NV cristalinas del orden de decenas de nm de ancho (Figura 1-18f), mientras que el aumento de temperatura o de tiempo solo aumenta este tamaño. Temperaturas menores producen resultados con una cristalinidad más pobre, y disminuir la cantidad de KI produce la fase BiOI en competencia con el $Bi_{19}S_{27}I_3$.

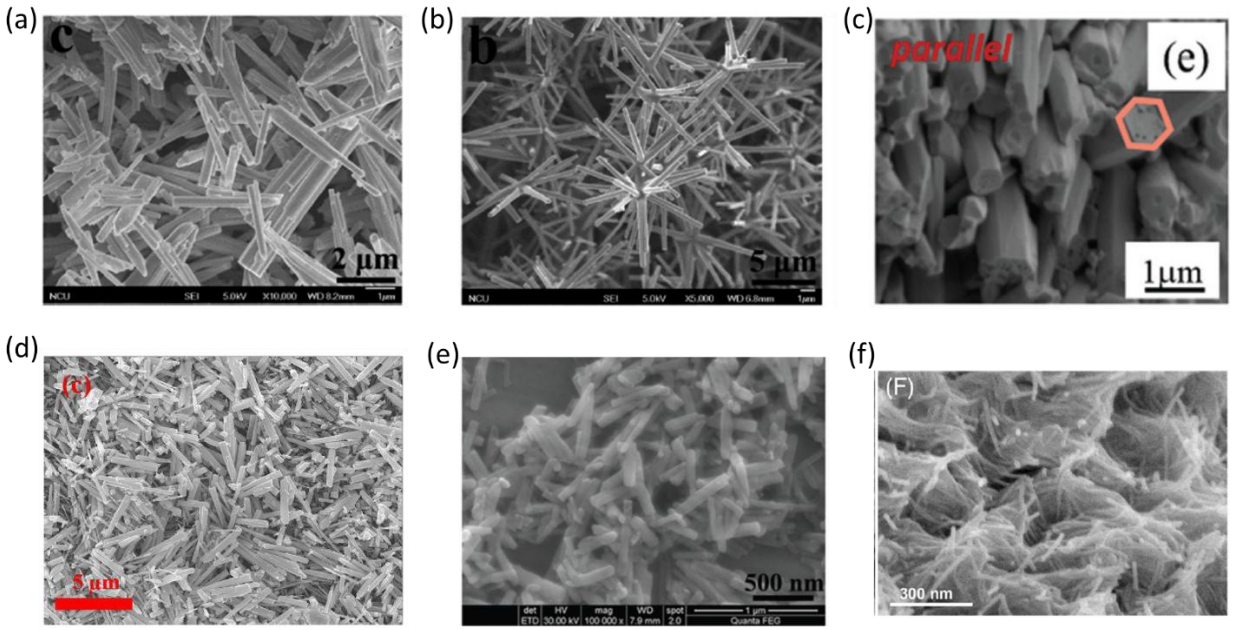


Figura 1-18. (a) Arreglo de NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$ sintetizadas por el método solvotérmico sobre un sustrato. (b) NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$ sintetizadas por el método solvotérmico sin sustrato ([127]). (c) NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$ sintetizadas por el método hidrotérmico donde se observa un corte transversal de la NV ([119]). (d) NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$ sintetizadas por el método solvotérmico utilizando $BiCl_3$, Tu y MAI como precursores ([68]). (e) NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$ sintetizadas por el método solvotérmico en medio apolar ([128]). (f) NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$ sintetizadas por el método solvotérmico con PVP como *capping agent* ([129]).

Tabla 1-7. Condiciones de síntesis por el método solvotérmico para la formación de $Bi_{19}S_{27}I_3$ reportadas en la literatura. N/A: no aplica porque los autores no lo mencionan. *Método en solución.

Precursores	Relación molar Bi:S:I	Solvente	*Capping Agent*	T (°C)	t (h)	Resultado	Ref.
$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ + ácido mercaptosuccínico + I_2	2:3:1	MEG	EDTA-2Na	180	20	$Bi_{19}S_{27}I_3$	[127]
$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ + Tu + HI	N/A	H_2O	Ácido tioglicólico	140	16	$Bi_{19}S_{27}I_3$	[119]
Oleato de Bi + I_2 + S	N/A	Parafina líquida	EDTA-2Na PEG6000 Ácido cítrico	180	6	$Bi_{19}S_{27}I_3$	[128]
$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ + TAA + KI	1:3:1	Manitol	PVP	160	4	$Bi_{19}S_{27}I_3$	[129]
$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$, Tu y I_2	2:0.06:0.5	H_2O	N/A	160	15	$Bi_{19}S_{27}I_3$	[63]
$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ + TAA + KI	1:3:0.2	H_2O	N/A	160	15	$Bi_{19}S_{27}I_3$	[63]*

Otras nanoestructuras interesantes de $Bi_{19}S_{27}I_3$ también se obtuvieron por el método hidrotérmico por Sun *et al.*[63] (que también estudiaron el BiSI), utilizando $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$, Tu y I_2, en una relación molar 2:0.06:0.5 en el caso hidrotérmico. Luego de 15 h a 160 °C se obtienen nanoestructuras jerárquicas, como nanoflores de NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$ (Figura 1-19a). Con un sistema parecido pero en solución, los autores obtienen estructuras aún más complejas. Mantienen el $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ y el medio acuoso, cambian los precursores de S y I, y las relaciones molares. Al igual que para BiSI el rendimiento de reacción es mejor que en el caso solvotérmico. Sin embargo, en el caso de BiSI no es tan notoria la diferencia en morfología, pero para $Bi_{19}S_{27}I_3$ sí lo es. Se obtiene $Bi_{19}S_{27}I_3$ nanoestructurado con una jerarquía de segundo orden: NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$ entrelazadas formando una red, que a su vez forman los "pétalos" tipo láminas de la NF (Figura 1-19b y c). Esta nanoestructura presenta una relación de superficie/volumen extremadamente alta, lo que la hace atractiva para varias aplicaciones.

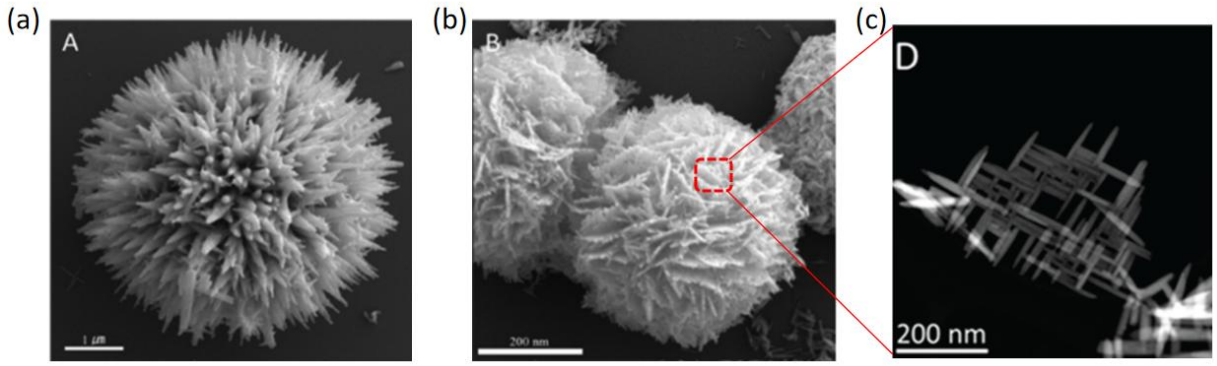


Figura 1-19. (a) Imagen de SEM de nanoestructura jerárquica de primer orden de NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$ sintetizada por el método solvotérmico. (b) Imagen de SEM de nanoestructura jerárquica de segundo orden de NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$sintetizada por el método en solución. (c) Imagen de TEM en *dark field* de un "pétalo" de la nanoflor de (b) ([63]).

Films cristalinos

Films de $Bi_{19}S_{27}I_3$ también fueron producidos por diversos métodos. Li *et al.*[68] reportan la deposición por PVD a partir del $Bi_{19}S_{27}I_3$ sintetizado previamente por el método solvotérmico (ya discutido). En este caso el $Bi_{19}S_{27}I_3$ se coloca en una canasta de W dentro de un evaporador que se lleva a vacío (10^{-5} Pa). Al pasar una corriente por la canasta de W, se calienta el $Bi_{19}S_{27}I_3$ y se evapora, depositándose de forma amorfa sobre el sustrato. Para que se produzca la cristalización, se hace un tratamiento térmico al film bajo atmósfera de N_2 durante 12 h a por lo menos 250 ^oC. Esta forma de depositar $Bi_{19}S_{27}I_3$ es hasta ahora la única que consigue una capa homogénea compacta y cristalina, donde no se generan NV con espacios entre medio y se logran espesores de hasta 400 nm.

Adams *et al.*[130] utilizaron el método de *spin coating*, con una solución precursora de xantato de bismuto (Bi(tx)3, sintetizado previamente), que es un compuesto organometálico que contiene azufre, y BiI_3. Se probaron varias relaciones $Bi(tx)_3$:BiI_3, y al film formado se le hizo un tratamiento de *annealing* a 150 ^oC para promover la descomposición térmica del $Bi(tx)_3$ y generar la reacción con BiI_3. La mejor relación $Bi(tx)_3$:BiI_3 fue de 18:1, produciendo NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$ cristalino sobre el sustrato de cuarzo. Una relación mayor genera Bi_2S_3 además del compuesto deseado.

Es interesante notar que varios artículos hacen referencia a la dificultad de obtener la fase cristalina $Bi_{19}S_{27}I_3$, mencionando su metaestabilidad[56,124]. Esto se contradice con el exhaustivo trabajo de los diagramas de fase realizado por Aliev *et al.*[54], que concluyen que la energía de formación de Gibbs del $Bi_{19}S_{27}I_3$ es considerablemente mayor a la de BiSI. Esto se corrobora cuando en muchos de los reportes de síntesis, en particular cuando se parte de precursores salinos por separado de Bi, S y I, es común obtener mezcla de $Bi_{19}S_{27}I_3$ y BiSI, o directamente $Bi_{19}S_{27}I_3$ como única fase. Visto que las condiciones para obtener tanto BiSI como $Bi_{19}S_{27}I_3$ son muy similares, ya que los precursores utilizados en la literatura discutida son casi los mismos para ambos compuestos, y tampoco existe una regla por ejemplo de relación molar para dar una estequiometría dada. Por ejemplo, en algunos casos usan exceso de precursor de azufre, que correspondería con el compuesto $Bi_{19}S_{27}I_3$, pero obtienen BiSI; o por el contrario utilizan un exceso de yodo pero obtienen la fase deficiente en el mismo. La temperatura en algunos casos es un parámetro que define si a mayor temperatura se obtiene $Bi_{19}S_{27}I_3$ por pérdida de yodo y a menor temperatura se logra BiSI, pero muchas veces es difícil obtener sólo BiSI. El trabajo de Aliev *et al.*[54] que define varios diagramas de fase para la combinación Bi-S-I, es una interesante explicación de por qué la obtención de BiSI o de $Bi_{19}S_{27}I_3$ no es un proceso trivial. Además que de esa combinación Bi-S-I, Aliev establece que se pueden obtener 15 compuestos binarios y 4 ternarios.

1.5.3. **Propiedades optoelectrónicas**

El $Bi_{19}S_{27}I_3$ es un compuesto semiconductor, pero sus propiedades optoelectrónicas no están del todo determinadas, en especial la naturaleza directa o indirecta de la transición del E_g. En dos trabajos se corroboró el comportamiento de semiconductor del $Bi_{19}S_{27}I_3$ por su variación del E_g con la temperatura[131,132]. En la Tabla 1-8 se comparan los diferentes valores de E_g obtenidos por diferentes autores, así como su naturaleza directa o indirecta y el método experimental utilizado.

Tabla 1-8. Resumen de valores de E_g calculados a partir de métodos experimentales. * Medido a 30 K.

Método	Directo/Indirecto	E_g (eV)	Forma	Ref.
Transreflectancia, Reflectancia	Indirecto	0.73	Microvarillas	131
	Directo	1.08		
	Directo	1.18*		
Abs, Tauc	Directo	0.825	NW	132
Abs, K-M, Tauc	Directo	0.86	NV arreglo	119
Abs, Tauc	Directo	0.83	NV	133
Abs, Tauc	Directo	0.85	NV	134
Abs, Tauc	Indirecto	0.81	NV	135
	Directo	0.91		
DRS, Tauc	Indirecto	0.85	Policristal	56
	Directo	0.90		
Abs, K-M, Tauc	Indirecto	0.75	NV film	130
	Directo	1.3		
DRS, Tauc	Directo	1.15	NV	125
Abs, Tauc	Directo	1.8	NV	129

En la Figura 1-20 se muestran algunos de los gráficos de Tauc con la transformación de Kubelka-Munk para obtener los valores de E_g mencionados en la Tabla 1-8. En el trabajo de Groom *et al.* [56], comentan que el hecho de que la pendiente del E_g directo de $Bi_{19}S_{27}I_3$ no caiga a cero, indica que el E_g estaría en realidad en valores más bajos (Figura 1-20a). Es interesante que a diferencia de Guo *et al.*[119] (Figura 1-20b) o Groom *et al.*[56] por ejemplo, partir de los gráficos de Tauc de Adams *et al.*[130] se observa que hay dos bordes de absorción en el $Bi_{19}S_{27}I_3$ que no se discuten (Figura 1-20c y d). Estos autores calculan el gráfico de Tauc para el caso directo $(\alpha h\nu)^2$ y el indirecto $(\alpha h\nu)^{1/2}$ y sacan el E_g del primer borde en ambos casos, desestimando el segundo.

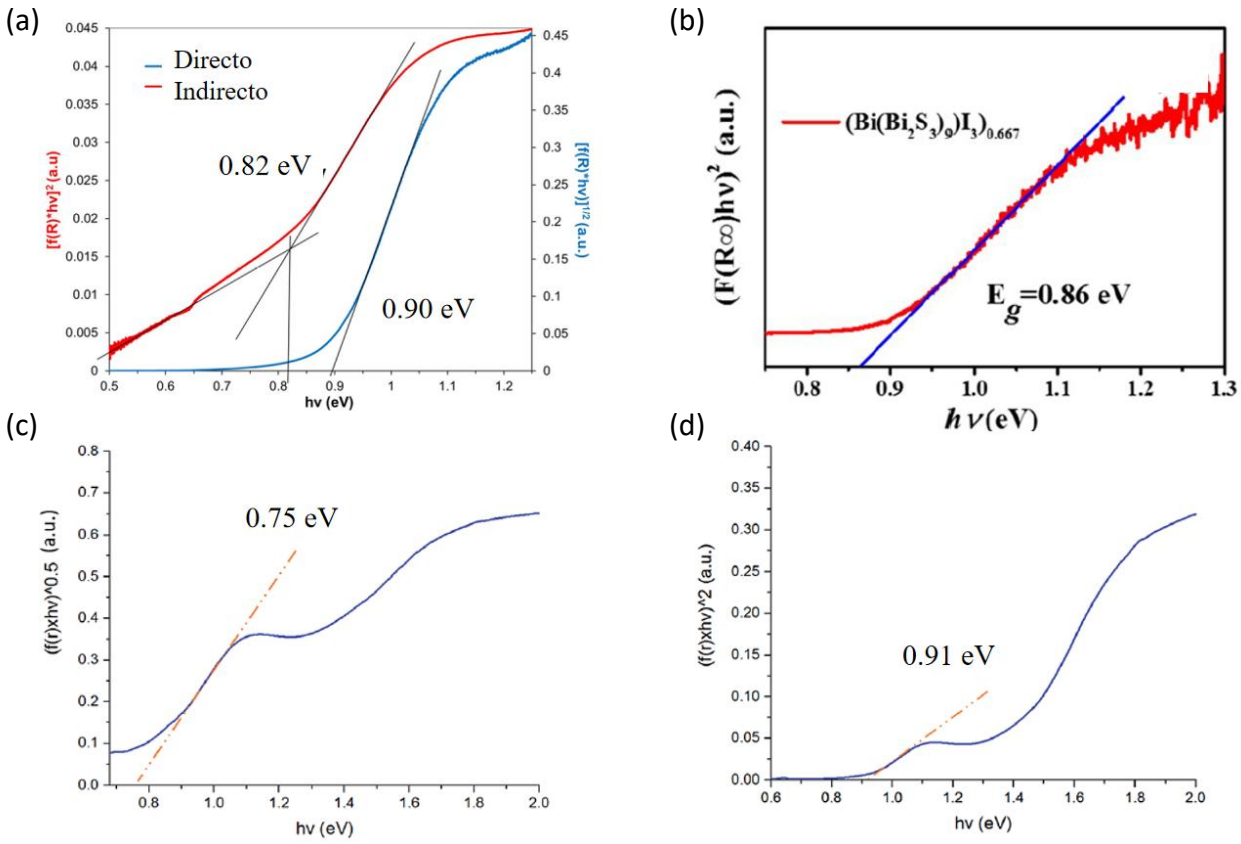


Figura 1-20. Gráficos de Tauc de (a) E_g directo (rojo) e indirecto (azul) a partir de medidas de DRS para una muestra policristalina de $Bi_{19}S_{27}I_3$ ([56]). (b) E_g directo de $Bi_{19}S_{27}I_3$ ([119]). (c) E_g indirecto y (d) E_g directo de films de NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$ ([130]).

En el trabajo de Li *et al.*[135], este mismo espectro con dos bordes de absorción se observa, y se calcula para el primer borde de absorción (en el rango visible) la transición directa, dando un E_g = 0.81 eV y para el segundo borde de absorción (en el rango NIR) la transición indirecta, dando un E_g= 1.34 eV (Figura 1-21a, b y c). La justificación para este tratamiento de los datos se basa sólo en la similitud de los valores de E_g reportados por Ho *et al.*[131] y Groom *et al.*, pero no utiliza ninguna otra herramienta como por ejemplo la estructura electrónica de bandas. *En el trabajo de Xiong et al.*[128]*, directamente se toma el segundo borde de absorción como el E_g directo en el gráfico de Tauc sin justificación y sin procesamiento de datos adecuado que considere el primer borde en la extracción del valor de E_g (Figura 1-21e).* En ambos casos el $Bi_{19}S_{27}I_3$ está formado por nanovarillas, aunque las de Xiong *et al.* sean de menor longitud la variación en tamaño no es suficiente para la diferencia de valores obtenida. *Si bien la mayoría de los reportes promedian un*

valor de band gap de 0.8 eV, la naturaleza de este band gap y las diferencias en los espectros obtenidos, donde en algunos casos se observan dos bordes de absorción y en otros no, independientemente del tamaño y morfología del $Bi_{19}S_{27}I_3$, dejan claro que falta más estudio para tener propiedades ópticas claras de este material.

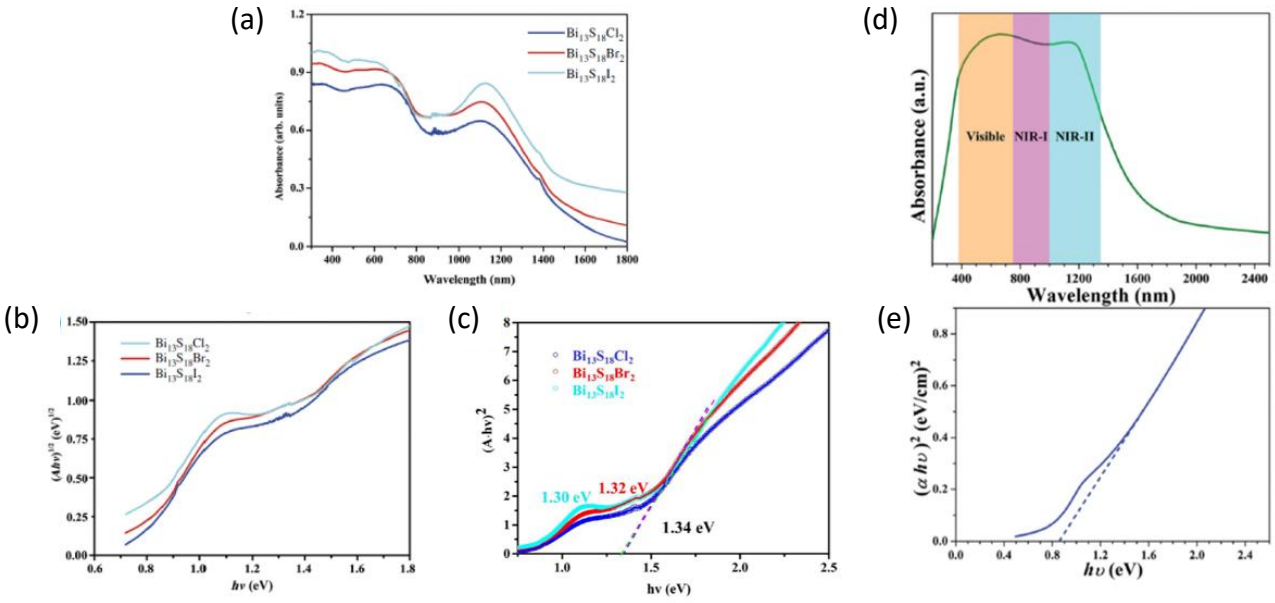


Figura 1-21. (a) Espectro de absorción UV-Vis para NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$ (y $Bi_{19}S_{27}Br_3$ y $Bi_{19}S_{27}Cl_3$) sintetizadas por el método solvotérmico en medio polar. Gráfico de Tauc para NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$ (y $Bi_{19}S_{27}Br_3$ y $Bi_{19}S_{27}Cl_3$) para (b) el caso indirecto $(\alpha h\nu)^{1/2}$ y (c) el caso directo $(\alpha h\nu)^2$. Se marca el valor del E_g extraído de la pendiente del segundo borde en el caso directo ([135]). (d) Espectro de absorción UV-Vis para NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$ sintetizadas por el método solvotérmico en medio apolar. (e) Gráfico de Tauc para el caso directo ([134]).

Cálculos de DFT de la estructura de bandas y densidad de estados del $Bi_{19}S_{27}I_3$ realizados por Xu *et al.*[120], resultan en un E_g de 0.7 eV. Este valor es considerablemente menor a los E_g de compuestos relacionados con el $Bi_{19}S_{27}I_3$ como el Bi_2S_3 o BiSI. Esto sería por la presencia de los átomos de Bi intersticiales con los enlaces Bi-Bi del $Bi_{19}S_{27}I_3$. Cálculos realizados por el método *ab initio* permitieron tener por primera vez la DOS del $Bi_{19}S_{27}I_3$ en el trabajo de Wu *et al.*[136]. El máximo de la BV está principalmente compuesto de los estados 3p del S, y el mínimo de la BC consiste principalmente de los estados 6p del Bi, con una pequeña contribución de los orbitales

3p del S. Por el contrario, los orbitales 5p del I contribuyen en gran medida en la región inferior de la BV, lo que explicaría la mínima variación en el valor de E_g cuando se sustituye en la estructura otros halógenos como Br. El valor de E_g calculado a partir de estos datos es de 0.6 eV, a diferencia del 0.825 eV obtenido experimentalmente, pero el método computacional GGA utilizado por los autores suele subestimar este valor.

Groom *et al.*[56] calcularon no sólo el DOS sino también la estructura electrónica de bandas (Figura 1-22a y b), basados en su propuesta de reformular el $Bi_{19}S_{27}I_3$ como $Bi_{13}S_{18}I_2$, en el grupo espacial P3. Los resultados dan al $Bi_{19}S_{27}I_3$ como un semiconductor de E_g indirecto, con un valor E_g = 0.30 eV, entre los puntos Γ y L. Las transiciones directas en la dirección Γ se encuentran a una distancia de 0.76 y 0.91 eV, que concuerdan con lo obtenido experimentalmente. Groom *et al.* establecen que la transición de 0.30 eV no es observable empíricamente porque las medidas de DRS están limitadas en su rango de energía, y además esta transición indirecta tendría un bajo coeficiente de absorción. En este caso, el DOS indica que la BV está dominada por los estados del I, a diferencia del cálculo de Wu *et al.* discutido en el párrafo anterior, aunque en concordancia con estos autores los orbitales 3p del S también contribuyen a la BV. En la banda de conducción se tiene la contribución de los orbitales del Bi^{3+} y los 6p vacíos del dímero $[Bi_2]^{4+}$.

Ai *et al.*[129] también calcularon la estructura electrónica de bandas para el $Bi_{19}S_{27}I_3$ mediante cálculos de DFT y obtuvieron que el mínimo de la BC y el máximo de la BV están situados en el punto de alta simetría Γ (Figura 1-22c), indicando a diferencia de Groom *et al.* que el $Bi_{19}S_{27}I_3$ es un semiconductor de E_g directo. *Si bien no lo explicitan, se puede deducir que la estructura seleccionada en este caso es la del grupo espacial $P6_3$, en vez del P3.* El mínimo de la BC contiene principalmente orbitales 6p del Bi, y el máximo de la BV constituye orbitales 6p del Bi, 5p del I, y 3p del S. A partir de estos cálculos el E_g = 0.24 eV, similar a lo obtenido por Groom *et al.* y considerablemente menor a lo obtenido experimentalmente en el mismo trabajo (1.8 eV). En este caso, los autores adjudican la diferencia a las limitaciones de los métodos de simulación, que ya se ha observado en casos anteriores resulta en la subestimación del E_g.

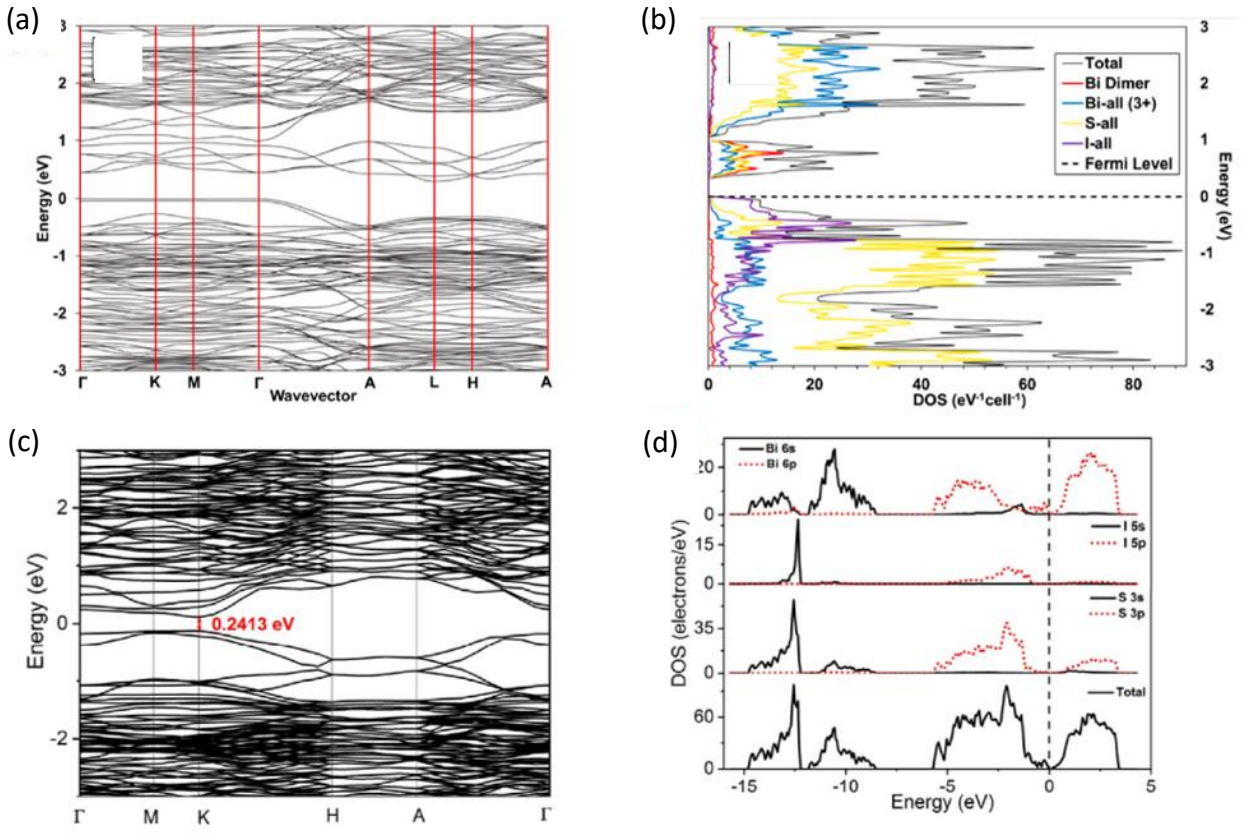


Figura 1-22. (a) Estructura electrónica de $Bi_{19}S_{27}I_3$ calculada para la estructura de grupo espacial P3. (b) DOS de $Bi_{19}S_{27}I_3$ calculada para estructura de grupo espacial P3 ([56]). (c) Estructura electrónica de $Bi_{19}S_{27}I_3$ calculada para la estructura de grupo espacial $P6_3$ (d) DOS de $Bi_{19}S_{27}I_3$ calculada para la estructura de grupo espacial $P6_3$ ([129]).

Así como para BiSI, el $Bi_{19}S_{27}I_3$ puede exhibir alta conductividad por la estructura de cadenas $[Bi_4S_6]$ (la dirección del eje *c*). La conductividad medida para monocristales de $Bi_{19}S_{27}I_3$ por Ho *et al.*[132] arrojó un valor del orden de 10^{-3} S/cm, mientras que para NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$ prensadas como pastillas por Li *et al.*[68,135] fue de 10^{-6} S/cm, considerablemente menor. El hecho de tener un prensado de NV y que por consiguiente exista un número importante de defectos y bordes de grano debe jugar un papel en la conductividad reducida del material. A partir de determinación de la energía de Fermi, que está cerca de la banda de conducción, y por medidas de Mott-Schottky, el $Bi_{19}S_{27}I_3$ se ha reportado como un semiconductor de tipo n[135].

1.5.4. **Aplicaciones**

Al ser un semiconductor con absorción en la región NIR, el $Bi_{19}S_{27}I_3$ puede tener aplicaciones en varios dispositivos que interactúan con luz en el rango UV-Vis-NIR.

Fotodetectores

NW de $Bi_{19}S_{27}I_3$ depositados sobre un sustrato de Si recubierto con SiO_2, y con contactos de Au en una disposición paralela, demostraron tener sensibilidad a la luz visible, y ser semiconductor de tipo p. Los pulsos de fotocorriente generada fueron mayores para el $Bi_{19}S_{27}I_3$ que para el $Bi_{19}S_{27}Br_3$, demostrando que el compuesto de yodo sería un fotodetector más eficiente que su análogo de bromo, debido a la mayor absorción de luz del primero (Figura 1-23)[122].

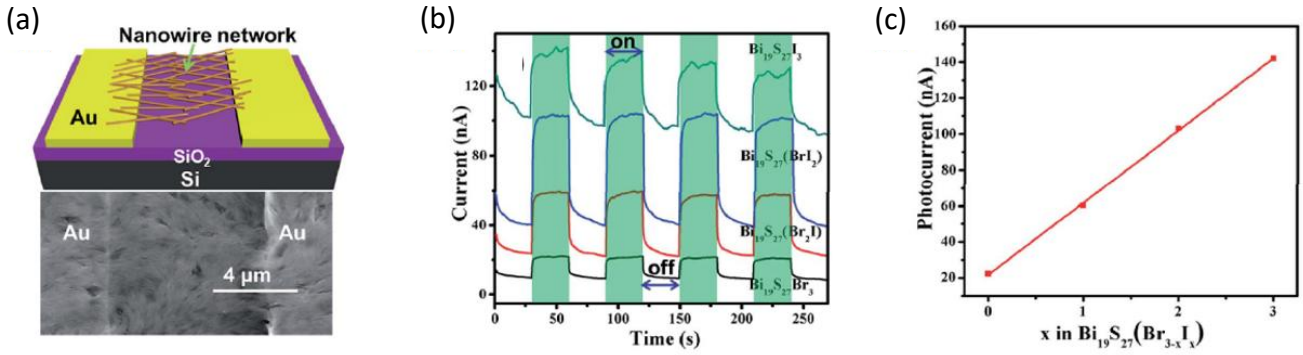


Figura 1-23. (a) Esquema de la geometría del fotodetector basado en NW de $Bi_{19}S_{27}Br_{3-x}I_x$ e imagen de SEM de la superficie de un dispositivo prototipo. (b) Fotorespuesta de los fotodetectores a luz pulsada a un voltaje aplicado de +5 V. (c) Fotocorriente vs contenido de yodo en el compuesto $Bi_{19}S_{27}Br_{3-x}I_x$ ([122]).

Arreglos de NV depositadas sobre sustratos rígidos (como SiO_2/Si, o α-Al_2O_3) preparadas por Yan *et al.*[137] demostraron tener un excelente desempeño como fotodetectores en el rango NIR. En ese trabajo se compararon 3 nanoestructuras diferentes: arreglos de NV con una relación largo/ancho grande, arreglos de NV con una relación largo/ancho pequeña, y NV dispersas depositadas por *drop casting*. En todos los casos se observó una ancha absorción en el espectro desde el UV al NIR, que se correspondió con una buena fotodetección en esa región, pero particularmente en la región NIR, ya que la relación encendido/apagado del dispositivo resultó

considerablemente mayor cuando se iluminó con luz de una longitud de onda de 830 nm. Esto está asociado al E_g obtenido de 0.83 eV y el espectro de absorción del material. En cuanto a las tres nanoestructuras estudiadas, el film con arreglo de NV de mayor relación largo/ancho fue el que presentó el mejor desempeño, con una fotocorriente 400 veces mayor que para la muestra de NV dispersas.

Celdas solares

Otra forma de emplear NW de $Bi_{19}S_{27}I_3$ es en celdas solares sensibilizadas por pigmentos (DSSC por sus siglas en inglés), actuando como contra electrodo en la celda[136]. El $Bi_{19}S_{27}I_3$ se propone como sustituto al Pt, el contra electrodo más utilizado, pero que tiene varias desventajas: es un metal extremadamente costoso, es escaso, y se descompone a largo plazo en soluciones yodadas. Para que un material sea eficiente como contra electrodo debe exhibir una alta actividad catalítica para la reducción del I_3^-, buena conductividad, y excelente adsorción/desorción reversible para el par I_3^-/I^-. Cálculos por DFT mostraron que este último parámetro es posible para NW de $Bi_{19}S_{27}I_3$ y mejor que para Pt, indicando potencial. Los estudios experimentales de celdas DSSC fueron a partir de un contra electrodo de NW de $Bi_{19}S_{27}I_3$ y carbono depositados sobre un sustrato de FTO. Como fotoánodo se utilizó TiO_2 comercial mesoporoso que se sensibilizó con el colorante N719. El esquema de la celda se encuentra en la Figura 1-24a y los parámetros de desempeño de la celda DSSC están resumidos en la Tabla 1-9. Es de destacar que se realizó una celda control con un contra electrodo de Pt para comparar los parámetros, y en todos los casos en que el contra electrodo influye, el parámetro de la celda con $Bi_{19}S_{27}I_3$ fue superior. Por ejemplo, la eficiencia (medida como eficiencia de fotocorriente) de la celda de Pt resultó de 7.99% vs 8.71%. También la densidad de corriente fue mejor para $Bi_{19}S_{27}I_3$ que para Pt (15.79 vs 16.79 mA/cm^2, respectivamente). Dos aspectos a notar son que la estabilidad electroquímica de la celda también fue estudiada, soportando hasta 150 ciclos de voltametría cíclica, y que los mismos estudios fueron llevados a cabo con NW de $Bi_{19}S_{27}Br_3$ obteniendo un desempeño muy similar, si no levemente peor. Esto se corresponde con el estudio previo del mismo grupo discutido arriba, donde las propiedades optoelectrónicas de los calcohalogenuros $M_{19}S_{27}X_3$ no son tan influenciadas por el halógeno de la estructura.

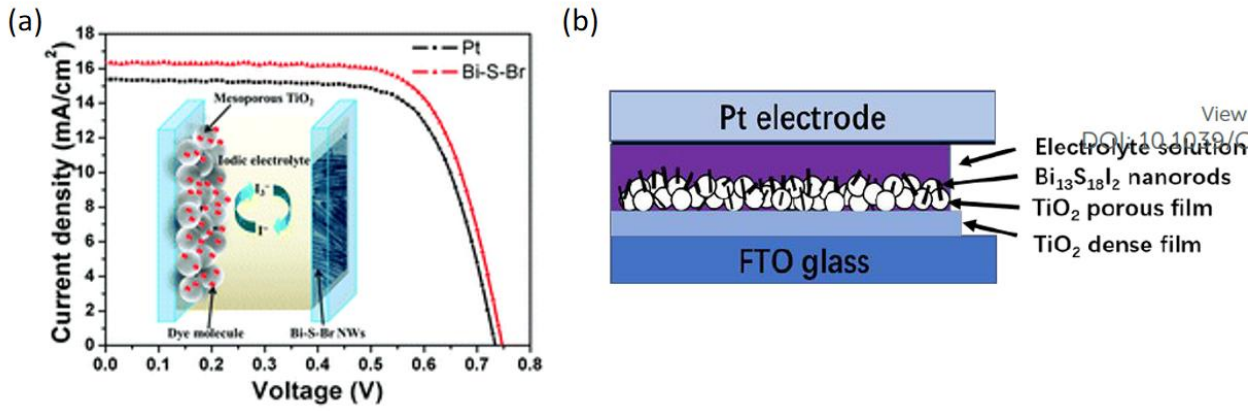


Figura 1-24. (a) Esquema de celda solar DSSC de $Bi_{19}S_{27}X_3$ y gráfica de densidad de corriente vs voltaje para dicha celda ([136]). (b) Esquema de celda solar PEC de $Bi_{19}S_{27}I_3$ ([68]).

De forma similar a Wu *et al.*[136], pero utilizando el $Bi_{19}S_{27}I_3$ como material absorbente (Figura 1-24b), Li *et al.*[68] estudiaron celdas PEC depositando el semiconductor sobre TiO_2 (previamente depositado sobre un sustrato de FTO) a partir de una modificación del método solvotérmico discutido en la sección 1.5.2. El contra electrodo fue de Pt. Esta es una de las configuraciones más utilizadas para este tipo de celdas, y los mejores parámetros de celda obtenidos se muestran en la Tabla 1-9. Todas las figuras de mérito son pobres. El mismo grupo construyó la misma celda prototipo, pero en vez de depositar el $Bi_{19}S_{27}I_3$ por el método solvotérmico, lo hizo por el método de PVD, y si bien la J_{sc} mejora considerablemente, el resto de las figuras de mérito empeora[135].

Tabla 1-9. Resumen de figuras de mérito para celdas solares construidas con $Bi_{19}S_{27}I_3$. DSSC: celda solar sensibilizada por pigmento. PEC: celda fotoelectroquímica. V_{oc}: Voltaje de circuito abierto. ff: factor de llenado. Ef%: Eficiencia. Jsc: densidad de corriente en corto ciruito.

Tipo de celda	Configuración	V_{oc} (V)	ff	Ef %	Jsc (mA/cm2)	Ref.
DSSC	FTO/C/$Bi_{19}S_{27}I_3$/$I^-I_3^-$/TiO_2-N719	0.744	0.70	8.71	16.79	[136]
PEC	FTO/Pt/$Bi_{19}S_{27}I_3$(solvo)/$I^-I_3^-$ /TiO_2/FTO	0.58	0.4	0.85	3.82	[68]
PEC	FTO/Pt/$Bi_{19}S_{27}I_3$(PVD)/$I^-I_3^-$ /TiO_2/FTO	0.38	0.3	0.75	6.41	[135]

Termoeléctrica

Otras aplicaciones, por ejemplo para generar energía termoeléctrica, fueron predichas por Groom *et al.*[56] y estudiadas empíricamente[120,131] (para BiSI existe sólo un estudio teórico muy reciente[138]). Monocristales de $Bi_{19}S_{27}I_3$ resultaron tener comportamiento de semiconductor tipo p según Ho *et al.*[131], y una conductividad dependiente de la temperatura, con σ ~10^{-7} S/cm a 20 K y σ ~10^{-3} S/cm a 300 K, (indicando por contraparte una baja resistividad). El coeficiente de Seebeck obtenido, 397 μV/ºC, fue levemente mejor que otros materiales termoeléctricos ampliamente estudiados como Bi_2Te_3 y Bi_2Se_3[139]. Xu *et al.*[120] estiman que la conductividad a T_{amb} es del orden de 1 S/cm, muy superior a lo reportado por Ho *et al.* Otra diferencia con el trabajo de Ho *et al.* es que el $Bi_{19}S_{27}I_3$ es de tipo n, con un coeficiente de Seebeck del orden de -550 μV/ºC a T_{amb}. Guo *et al.*[119] también presentan al $Bi_{19}S_{27}I_3$ como semiconductor de tipo n y una conductividad a T_{amb} del orden de 10^{-4} S/cm, similar a lo reportado previamente. En todos los trabajos observaron un aumento de la conductividad de $Bi_{19}S_{27}I_3$ con el aumento de la T.

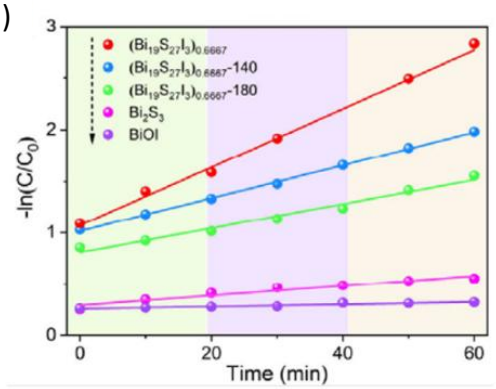
Supercapacitores

El almacenamiento de energía es otra potencial aplicación para este material. Adams *et al.*[130] proponen el uso de $Bi_{19}S_{27}I_3$ en capacitores EDLC. Mediante un método simple de fabricación (descomposición térmica, discutido en la sección 1.5.2), el $Bi_{19}S_{27}I_3$ se empleó como electrodo, optimizando su deposición y la elección de la solución electrolítica. La capacitancia obtenida fue de 211 mF/cm^2 y una retención de 99.7% en 5000 ciclos de carga-descarga. Este trabajo demostró que electrodos basados en $Bi_{19}S_{27}I_3$ pueden ser fabricados fácilmente e integrados en supercapacitores de bajo costo, con prometedoras capacidades de almacenamiento de energía y estabilidad a largo plazo. Este trabajo es apoyado por los resultados de Sun *et al.*[63], donde estudiaron nanoestructuras jerárquicas de $Bi_{19}S_{27}I_3$ con una alta relación superficie/volumen en la misma disposición que Adams *et al.* La capacitancia es comparable, con un valor de 247 mF/cm^2 y la retención de 98.4% luego de 5000 ciclos. Es interesante notar que Sun *et al.* estudiaron también este material en modalidad de pseudo-capacitancia, y el rendimiento fue considerablemente más pobre, al revés de lo que sucedió con BiSI.

Fotocatálisis

La fotocatálisis también se ha estudiado como campo de aplicación de $Bi_{19}S_{27}I_3$. El primer estudio fue recién en 2021, donde Amiri *et al.*[125] utilizaron nanoflores de $Bi_{19}S_{27}I_3$ para fotocatalizar la desulfurización de benzotiofeno, una molécula modelo para combustibles fósiles. El E_g obtenido para estas nanoestructuras de 1.3 eV es apto para utilizar luz visible, y su estructura jerárquica le otorga suficiente superficie para interactuar con el contaminante. Se probaron varios parámetros de la fotocatálisis, como ser la masa de contaminante, la masa del catalizador, el pH del medio, y otras morfologías de $Bi_{19}S_{27}I_3$ obtenidas en el trabajo. En el mejor caso, con nanoflores de $Bi_{19}S_{27}I_3$, se obtuvo un 92% de desulfurización del contaminante en 2 horas. Otros contaminantes ampliamente estudiados en fotocatálisis por semiconductores de bismuto son la reducción de Cr(VI) y compuestos orgánicos como la Rhodamina B (RhB). En el trabajo de Ai *et al.*[129], estudian NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$ sintetizadas por el método hidrotérmico y las comparan con Bi_2S_3 y BiOI en la reducción de Cr(VI) con resultados francamente superiores para el $Bi_{19}S_{27}I_3$ como se muestra en la Figura 1-25a (94% de reducción en 1 hora). La estabilidad del compuesto permite reutilizar el fotocatalizador 3 veces con una mínima disminución de la capacidad fotocatalítica. Las razones por las que este compuesto se comporta mejor para la reducción de Cr(VI) son en parte por su valor de E_g, siendo -1.28 eV vs el NHE como se muestra en la Figura 1-25b. Para la degradación de RhB el mejor porcentaje fue de 56% en 2 h, que igual es un resultado alentador para un material en desarrollo.

(a)



(b)

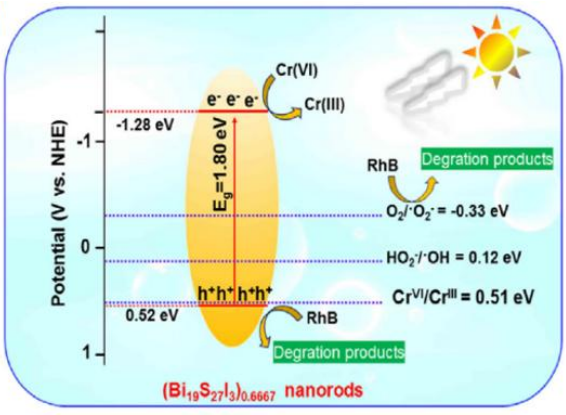


Figura 1-25. (a) Curvas cinéticas de degradación de pseudo-primer orden para $Bi_{19}S_{27}I_3$ sintetizado a 160 °C, a 140 °C, a 180 °C, y Bi_2S_3 y BiOI ([125]). (b) Esquema del mecanismo de fotocatálisis de NV de $Bi_{19}S_{27}I_3$ para la reducción del Cr(IV) y la degradación de RhB ([129]).

1.6. DETECTORES DE RADIACIÓN IONIZANTE BASADOS EN SEMICONDUCTORES

La presencia de radiaciones ionizantes en la naturaleza, el uso de radiaciones ya sea naturales o producidas artificialmente, y la necesidad de proteger a los seres vivos, en especial al ser humano, de los efectos de dichas radiaciones, han hecho imprescindible su detección. Cualquiera sea el método de detección, se basará en la interacción de la radiación con el material del detector. Debido a la existencia de diferentes tipos de radiaciones (gamma, radiación X, neutrones, alfa, beta, otras partículas cargadas, etc.) y con diferentes rangos de energía, han existido y existen muy diversos tipos de detectores, que han ido evolucionando, según la aplicación y con el tiempo. En general, se los puede clasificar en tres tipos: contadores (sólo indican la actividad radiactiva de la muestra), espectrómetros (indican la actividad radiactiva discriminándola según la energía de la radiación) y de obtención de imágenes (realizan conteo o espectrometría para cada punto de una matriz espacial). Los contadores se utilizan en diversas áreas como Medicina Nuclear, medidas medioambientales, dosimetría ambiental y personal, estudios con trazadores. Los espectrómetros son ampliamente utilizados en sistemas de análisis por fluorescencia de rayos X y de análisis por activación, en determinación de pureza radionucleídica, en análisis de muestras ambientales, en control de combustible y desechos nucleares. Los sistemas de obtención de imágenes con radiaciones ionizantes son utilizados por ejemplo en medicina (radiología, mamografía, tomografía, gammacámaras, tomógrafos de positrones, entre otros), en la industria (radiografía y gammagrafía de piezas), y en visores de equipajes y cargas[14,83,140,141].

Existe mucha bibliografía sobre interacción de las radiaciones con la materia, espectrometría de radiación X, gamma y alfa, y diferentes tipos de detectores. Incluso en el Grupo donde se enmarca esta tesis se realizó una Tesis Doctoral que abarca detectores, su teoría y sus aplicaciones[140], por lo que en esta sección de la Introducción se evaluará el contexto actual del tema, referido solamente a detección de radiación X y gamma de baja energía, que compete a la aplicación principal estudiada para los calcohalogenuros de bismuto en este trabajo.

Si bien los primeros detectores de radiación ionizante fueron films “fotográficos” o basados en la ionización de gases (Geiger por ejemplo) entre fines del siglo XIX y principios del siglo XX, seguidamente surgieron los detectores de centelleo sólido. Así como los films “fotográficos”, son

indirectos, pues la señal final obtenida es producto de varios procesos consecutivos[83]. Más adelante (1940s), surgieron los detectores de semiconductores, que, como los de ionización gaseosa, son directos pues la señal de salida es generada directamente a partir de la interacción de la radiación con el medio detector. Esta interacción en general da lugar a un pulso de voltaje[14,140,141].

La radiación electromagnética (X y gamma) interacciona con la materia por tres mecanismos, transfiriendo parcial o totalmente su energía al medio: absorción fotoeléctrica, dispersión de Compton, y producción de pares. El mecanismo predominante depende de la energía de la radiación, y a bajas energías predomina la absorción fotoeléctrica, donde en la mayoría de los casos el detector absorbe toda la energía de la radiación. El proceso es favorable para materiales de alto número atómico Z, pues la probabilidad de absorción fotoeléctrica es proporcional a Z^5 [14]. Esta es la razón primaria de la preponderancia de materiales con alto Z (como plomo) en blindajes de rayos X y gamma. Por la misma razón, para que un detector tenga alta sensibilidad de conteo (usualmente llamada eficiencia), su material deberá tener un valor de Z lo mayor posible. Este parámetro, junto con la densidad y la energía de la radiación incidente, determinan el coeficiente de absorción de la radiación para el material detector.

Sin embargo, un alto coeficiente de absorción no es excluyente para un detector eficaz: por ejemplo, los detectores de ionización gaseosa usan gases, de Z relativamente bajo y obviamente baja densidad. Algo similar ocurrió con los detectores de semiconductores: los primeros utilizados y aún en vigencia, Si y Ge, son semiconductores elementales de bajo Z y por tanto bajo coeficiente de absorción de la radiación X y gamma, que determina una eficiencia menor que las de otros detectores de estado sólido como los de centelleo.

Más allá del coeficiente de absorción de la radiación, en los detectores de semiconductores cobran importancia otros factores. Cuando una radiación ionizante incide en un semiconductor se producen pares electrón-hueco (e-h) a lo largo de su trayectoria. Esto implica que los electrones pasan de la BV a la BC, dejando idéntico número de huecos en la BV. La energía excedente se perderá, por ejemplo, por emisión de fonones ópticos[142].

La cantidad de pares electrón-hueco (e-h) generados en un semiconductor depende de la energía promedio cedida por la radiación incidente para crear cada par, denominada E_ε. Este valor es empírico y varía según el material, ya que no es simplemente igual al E_g. Además de la energía necesaria para superar el E_g, influyen procesos secundarios como la relajación de energía y la generación de fonones, los cuales afectan la eficiencia en la conversión de energía en pares e-h. Se han desarrollado ecuaciones empíricas para estimar el E_ε en función del E_g del material. Por ejemplo para semiconductores como Si y Ge, se define $E_\varepsilon = (2.67E_g + 0.87)$ eV[143], y por otro lado algunos semiconductores de alto E_g (HgI_2, PbI_2, InI, GaSe y TlBr) cumplen con la ecuación: $E_\varepsilon = (4.22E_g - 4.82)$ eV[144]. Si bien un E_g alto es deseable para minimizar la generación de portadores térmicos (ruido térmico), lo que mejora el rendimiento del detector a temperatura ambiente, un E_ε bajo es necesario para tener mayor número de portadores, lo que tiene dos efectos beneficiosos para la resolución en energía del detector: la fluctuación estadística en el número de portadores de carga por pulso se vuelve muy pequeña, y la mayor cantidad de carga por pulso lleva a una mejor relación señal/ruido.

Por todo lo anterior resulta que los materiales semiconductores necesitan cumplir una serie de requisitos específicos para lograr un desempeño adecuado como detectores de rayos X y gamma que son:

1. Alto coeficiente de absorción para la radiación y energía de interés.

2. El E_g debe ser de 1.6 a alrededor de 2.5 eV, lo suficientemente grande para reducir las corrientes oscuras generadas térmicamente[145] pero no muy grande ya que reduce su eficiencia en la detección de radiación de baja energía y requiere mayores voltajes de operación para extraer los portadores de carga, lo que puede ser un inconveniente en algunas aplicaciones. Como resultado, la resistividad debe ser mayor a $10^8 \Omega \bullet cm$ para permitir la aplicación de voltajes adecuados[14].

3. Alto producto movilidad-vida media ($\mu\tau$) de los portadores de carga (e y h) generados por la radiación, mayores a $10^{-3} cm^2/V$ y $10^{-2} cm^2/V$ respectivamente, para asegurar un buen transporte de cargas y por tanto buen desempeño[14]. Esto implica una baja densidad de estados de atrape, pues el proceso de atrape de cargas es perjudicial para la sensibilidad de señal, ya que

disminuye la cantidad de portadores de carga que se colectan: un producto μτ bajo significa que los portadores recorrerán una distancia pequeña antes de recombinarse o sufrir atrape, lo que limita el tamaño máximo y por tanto el rango de energía de los detectores.

4. Adecuada colección de carga en los electrodos. La calidad de los contactos puede afectar significativamente el desempeño del detector: los contactos deben ser estables y lateralmente uniformes, pero la elección de materiales adecuados está severamente limitada para la mayoría de los compuestos. Los contactos metal-semiconductor pueden ser óhmicos, con características corriente-voltaje lineales, o de Schottky, con características de corriente-voltaje con comportamiento de rectificación[141].

5. Alta resiliencia a la radiación. El material no debe dañarse, para que el desempeño del detector no se degrade rápidamente[83].

A partir de la ecuación que relaciona la densidad de portadores de carga con la temperatura, que involucra el término de E_g en una exponencial[142], se deduce que cualquiera sea el semiconductor, a una cierta temperatura, el número de portadores generados térmicamente dependerá del E_g: cuanto menor sea éste, mayor el número de portadores. Esto hace que los semiconductores de menor E_g como Ge y Si tengan ya un número de portadores significativo a temperatura ambiente ("ruido térmico"), y que otros semiconductores de mayor E_g (como los haluros y calcohalogenuros de metales pesados, entre ellos el BiSI) tengan menor número de portadores, menor "ruido térmico" y puedan por tanto trabajar a temperatura ambiente.

Aunque los valores del coeficiente de absorción de radiación y de E_g para el Si y el Ge no son los más ideales, la alta pureza de estos materiales, especialmente el Ge, junto con la tecnología avanzada para producir monocristales de alta calidad, permitió una alta movilidad de los portadores de carga generados por la radiación. Esto resultó en una rápida respuesta, lo que hizo que tanto el silicio como el germanio fueran, y sigan siendo, los materiales más utilizados para detectores de radiación X y gamma. Sin embargo, para contrarrestar el ruido producido por la baja E_g de Si y Ge, se determinó que los detectores (en especial de Ge) para espectrometría deban trabajar a temperaturas de nitrógeno líquido, ya sea con reposición continua o en sistema

cerrado, con enfriamiento electromecánico[146]; o también en el caso de Si utilizando el recurso de la estructura p-i-n[147], que permite trabajar a temperatura ambiente.

Las mencionadas desventajas de Si y Ge como materiales para detectores de semiconductores llevaron a buscar otros materiales con valores más adecuados de esas propiedades, lo que condujo al estudio de semiconductores compuestos para uso en detectores de radiación. Estos ofrecen varias ventajas comparados con los semiconductores elementales, como el amplio rango de coeficiente de absorción de la radiación (según su composición), siempre mayor que los de Si y Ge y así dando mayor eficiencia, y de los E_g disponibles, que siendo mayores a los de Si y Ge, ofrecen la habilidad de operar en un amplio rango de temperaturas[141]. Sin embargo, también existen limitaciones para los semiconductores compuestos. Generalmente uno o ambos portadores de carga sufren de pobre transporte, tanto por bajos valores de movilidad (μ) o tiempo de vida (τ) (producto μτ). Para los semiconductores compuestos rara vez se llega a valores mayores a $10^{-4}cm^2/V$ para electrones y $10^{-5}cm^2/V$ para huecos, y estas figuras empeoran al aumentar el Z. La causa de estos valores tan bajos usualmente son los centros de atrape causados por impurezas, la falta de estequiometría, o para los materiales más blandos, la deformación plástica causada por daño mecánico durante la fabricación.

Desde las décadas de 1960-1970 se estudiaron, entre varios otros, los siguientes semiconductores compuestos (como monocristales) para conteo y espectrometría: GaAs[148], CdTe y CdZnTe (CZT)[149], HgI_2[150,151], PbI_2[152,153], BiI_3[154], o TlBr[155]. Recientemente las MHP también se han estudiado para detectores[156], con apreciable desarrollo gracias a la investigación intensiva en celdas solares. De todas formas, los únicos de esos materiales que han llegado a etapa comercial compitiendo con Si y Ge para espectrometría son CdTe y CZT. Actualmente, varias empresas comercializan detectores de CdTe y CZT (Amptek, Dectris, Kromek, Acrorad). Más adelante y con el desarrollo tecnológico de films, la mayoría de estos semiconductores comenzaron a estudiarse para imagenología directa digital de radiaciones ionizantes[157–162], a fin de sustituir los detectores de centelleo sólido indirectos. También se desarrollaron films de Si amorfo (a-Si)[163,164] y Se amorfo (a-Se)[165,166] para esta aplicación. En cuanto al alcance comercial, el sistema Medipix, que hace uso de films cristalinos de GaAs y sobre todo CdTe, fue

implementado fruto de una amplia colaboración europea[167]. En equipos de aplicación en diagnóstico médico, uno de los objetivos es una alta sensibilidad de los detectores para emplear la menor dosis de radiación al paciente. General Electric desarrolló el sistema Senographe Pristina® para mamografía digital directa, utilizando a-Se como material detector[168], y varias generaciones de tecnología de CZT para SPECT[169]. Otra empresa que ha invertido en el desarrollo de semiconductores para estas aplicaciones es Siemens, que utilizó el CdTe como material clave en tomografía computarizada (TC) de conteo de fotones, siendo éste el primer equipo desarrollado recién en 2021[170].

No obstante, el desarrollo de detectores de semiconductores compuestos sigue enfrentando desafíos, uno de los principales es el alto costo de producción de cristales de buena calidad y la toxicidad relativa al Cd[171], por ejemplo, o la escasez del Te[172]. Además, si bien se han conseguido eficiencias relativamente buenas, las movilidades (y los productos μτ) de los portadores son mucho menores que los de Ge y Si, dando entonces respuestas más lentas en contadores y espectrómetros, y *lag* en los sistemas de imagenología.

Desde el punto de vista tecnológico hay varias opciones para construir detectores. Una de ellas es el mencionado crecimiento de monocristales, que tienen muchas ventajas desde el punto de vista de las propiedades finales de los detectores, como por ejemplo del transporte de cargas. Sin embargo, no es viable crecer monocristales fácilmente de todos los compuestos. En particular, para compuestos como los MHP o los semiconductores ternarios hay compuestos intermedios que pueden crecer con leves cambios en las condiciones de crecimiento, y hay también problemas de pérdida de estequiometría. Por ello, recientemente ha surgido la opción de fabricar *pellets* (también denominados *wafers* o pastillas) con polvos de estos materiales, que son mucho más robustos, fáciles de preparar como nanocristales o policristales, más económicos, y más escalables que los monocristales[173,174]. En particular, nuestro Grupo ha construido detectores con pastillas fabricadas con HgI_2[175], BiI_3[176], y BiSI[47]. Posteriormente han surgido en la literatura también estudios de pastillas de MHP, buscando optimizar el proceso de fabricación de éstas variando el tipo de prensado, la presión, la temperatura de sinterizado, etc. [177–179]. Es interesante remarcar que uno de estos trabajos[178] es en colaboración con Siemens, y que en los

últimos años las publicaciones con foco en aplicaciones para detectores de radiación ionizante han salido de las revistas nicho y se han expandido a revistas con mayor alcance.

Por todo lo expresado anteriormente, resulta evidente que el desarrollo de viejos y nuevos materiales semiconductores compuestos para su aplicación en detectores de radiación para diferentes aplicaciones, es un tema actual y en continuo desarrollo. Para el caso particular de los calcohalogenuros, estudios realizados con SbSeI demostraron que posee un adecuado E_g, baja concentración de puntos de atrape de electrones, y alta densidad, características que lo postulan como un buen material para detectores permitiendo su uso a temperatura ambiente[38]. Se han obtenido valores de 10^{-4} cm^2/V para el producto μτ tanto para electrones como huecos. Esto es prometedor considerando que este valor depende de la pureza y estequiometría del material, por lo que hay aún mucho espacio para mejorar. Por otro lado, el BiSI ha sido estudiado preliminarmente previo a esta Tesis, pero no se cuenta aún con valores para el producto μτ. Sí se obtuvo un valor preliminar de resistividad prometedor llegando al orden de 10^{11} Ω•cm, en un primer detector prototipo de pastilla prensada[47]. No se han encontrado aún referencias del $Bi_{19}S_{27}I_3$ como detector de radiación ionizante.

A la luz de los párrafos anteriores, considerando el alto coeficiente de absorción de la radiación, relativamente alto E_g pero baja energía necesaria para formar un par, y su potencial tolerancia a los defectos, es que se justifica su estudio como material para detector de radiación ionizante, realizado en esta Tesis.

1.7. ANTECEDENTES DEL GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN DONDE SE ENMARCA LA TESIS

Esta tesis se desarrolló en el Grupo de Desarrollo de Materiales y Estudios Ambientales (GDMEA, ex Grupo de Semiconductores Compuestos) del Área Radioquímica de la Facultad de Química. El GDMEA trabaja, entre otras cosas, con materiales semiconductores para detectores de radiación ionizante, celdas solares, fotocatálisis y radiosensibilizadores.

El Grupo tiene una larga trayectoria en síntesis, purificación y crecimiento de monocristales y films de haluros de metales pesados [161,180–185]. En sus primeras épocas se estudió la síntesis, purificación y crecimiento de monocristales y films de HgI_2 [151,186], PbI_2, BiI_3 y HgBr y PbBr por deposición física de vapor [182,183,187,188], así como otros materiales como CdTe puro o dopado [159,189]. Durante ese período se diseñaron y construyeron varias generaciones de sistemas de crecimiento de films para imagenología directa y digital, resultando en que uno de ellos esté en funcionamiento en una compañía de Estados Unidos. Asimismo, se publicaron resultados de trabajos de Maestrías en Química [190].

Posteriormente, se comenzó a trabajar en la síntesis de nanoestructuras de HgI_2 y BiI_3 con el objetivo inicial de mejorar las nucleaciones a la hora de crecer un film orientado [176]. En estos trabajos se utilizaron métodos como el de solución, hidrotérmico o solvotérmico [191–193]. Se estudiaron sus propiedades para detección de radiación ionizante, al someter las nanoestructuras a presión para fabricar pellets, y con éstas detectores, evitando los engorrosos pasos de crecimiento de monocristales. A partir de la síntesis de nanoestructuras por se expandieron las líneas de investigación hacia el área de energías renovables, con el estudio de celdas solares híbrido polimérico-inorgánicas con dichas nanoestructuras [194] y con la inclusión de nuevos compuestos como HgS[195]. Más recientemente se incorpora el BiSI en la línea de investigación de detectores de radiación ionizante, el que surge a partir de estudiar la síntesis de nanopartículas de BiI_3 donde se obtiene la presencia de nanoestructuras de BiSI. Los primeros estudios de BiSI dieron lugar a resultados promisorios[47] en cuanto a desarrollar una síntesis simple basada en el método solvotérmico, y potencial aplicación en la detección de rayos gamma de baja energía. Esto propició a seguir estudiando este compuesto.

1.9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) Unidas, N. Transformar Nuestro Mundo: La Agenda 2030 Para El Desarrollo Sostenible. 2015.

(2) Titirici, M.-M.; Antonietti, M. Chemistry and Materials Options of Sustainable Carbon Materials Made by Hydrothermal Carbonization. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 103–116. https://doi.org/10.1039/B819318P.

(3) Titirici, M.; Baird, S. G.; Sparks, T. D.; Yang, S. M.; Brandt-Talbot, A.; Hosseinaei, O.; Harper, D. P.; Parker, R. M.; Vignolini, S.; Berglund, L. A.; et al. The Sustainable Materials Roadmap. *J. Phys. Mater.* **2022**, *5* (3), 032001. https://doi.org/10.1088/2515-7639/AC4EE5.

(4) Survey, U. S. G. Mineral Commodity Summaries 2021. *Miner. Commod. Summ.* **2021**. https://doi.org/10.3133/MCS2021.

(5) Alonso, E.; Gregory, J.; Field, F.; Kirchain, R. Material Availability and the Supply Chain: Risks, Effects, and Responses. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (19), 6649–6656. https://doi.org/10.1021/es070159c.

(6) Theler, B.; Kauwe, S. K.; Sparks, T. D. Materials Abundance, Price, and Availability Data from the Years 1998–2015. *Integr. Mater. Manuf. Innov.* **2020**, *9* (1), 144–150. https://doi.org/10.1007/s40192-020-00173-5.

(7) Rao, C. N. R. .; Ramachandra, C. N.; Müller, A. .; Cheetham, A. K. . The Chemistry of Nanomaterials : Synthesis, Properties and Applications in 2 Volumes. **2005**.

(8) Rabenau, A. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1985**, *24* (12), 1026–1040. https://doi.org/10.1002/ANIE.198510261.

(9) Feng, S. H.; Li, G. H. Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. *Mod. Inorg. Synth. Chem. Second Ed.* **2017**, 73–104. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63591-4.00004-5.

(10) Lai, J.; Niu, W.; Luque, R.; Xu, G. Solvothermal Synthesis of Metal Nanocrystals and Their Applications. *Nano Today* **2015**, *10* (2), 240–267. https://doi.org/10.1016/J.NANTOD.2015.03.001.

(11) Givargizov, E. I. Oriented Crystallization on Amorphous Substrates. *Oriented Cryst. Amorph.*

Substrates **1991**. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2560-2.

(12) Mahan, J. E. . Physical Vapor Deposition of Thin Films. **2000**, 312.

(13) M Lazar, J. T. W. T. L. L. W. D. Nanostructured Thin Films as Functional Coatings. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2010**, *12* (1), 012017. https://doi.org/10.1088/1757-899x/12/1/012017.

(14) Owens, A.; Peacock, A. Compound Semiconductor Radiation Detectors. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2004**, *531* (1–2), 18–37. https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.05.071.

(15) Wells, A. F. (Alexander F. *Structural Inorganic Chemistry*; Clarendon Press, 1984.

(16) Fenner, J.; Rabenau, A.; Trageser, G. Solid-State Chemistry of Thio-, Seleno-, and Tellurohalides of Representative and Transition Elements. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1980**, *23*, 329–425. https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60096-5.

(17) Haase-Wessel, W. Die Kristallstruktur Des Wismutsulfidjodids (BiSJ). *Naturwissenschaften* **1973**, *60* (10), 474. https://doi.org/10.1007/BF00592859/METRICS.

(18) Dönges, E. Über Chalkogenohalogenide Des Dreiwertigen Antimons Und Wismuts. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, *263* (112).

(19) Keller, E.; Krämer, V. Experimental versus Expected Halide-Ion Size Differences; Structural Changes in Three Series of Isotypic Bismuth Chalcogenide Halides. *Acta Crystallogr. Sect. B* **2006**, *62*, 417–423.

(20) Schultz, P.; Keller, E. Strong Positive and Negative Deviations from Vegard's Rule: X-Ray Powder Investigations of the Three Quasi-Binary Phase Systems BiSX1 − XYx (X, Y = Cl, Br, I). *Acta Crystallogr. Sect. B* **2014**, *70* (2), 372–378. https://doi.org/10.1107/S2052520614000766.

(21) Ouvrard, L. Sur Les Iodosulfures d'arsenic et d'antimoine. *C. R. Acad. Sci. Paris* **1893**, *117*, 107–109.

(22) Schneider, R. Ueber Wismuth– Und Antimonjodosulfuret. *Poggendorff's Ann.* **1860**, *110*, 147–152.

(23) Nitsche, R.; Merz, W. J. Photoconduction in Ternary V-VI-VII Compounds. *J. Phys. Chem. Solids*

1960, *13* (1–2), 154–155. https://doi.org/10.1016/0022-3697(60)90136-0.

(24) Fatuzzo, E.; Harbeke, G.; Merz, W. J.; Nitsche, R.; Roetschi, H.; Ruppel, W. Ferroelectricity in SbSI. *Phys. Rev.* **1962**, *127* (6), 2036–2037. https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.2036.

(25) Nitsche, R.; Roetschi, H.; Wild, P. New Ferroelectric V. VI. VII Compounds of the SbSI Type. *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *4* (12), 210–211. https://doi.org/10.1063/1.1753944.

(26) Horák, J.; Čermák, K. Preparation and Photoelectric Properties of Bismuth Sulphidiodide. *Czechoslov. J. Phys.* **1965**, *15* (7), 536–538. https://doi.org/10.1007/BF01689287.

(27) Matyáš, M.; Horák, J. Magnetic Susceptibility of Some Semiconducting V-VI-VII Crystals. *Phys. Status Solidi* **1976**, *36* (2), K137–K139. https://doi.org/10.1002/pssa.2210360248.

(28) Ohi, K. Refractive Indices and Absorption Coefficients of SbSBr. *J. Phys. Soc. Japan* **1968**, *25* (5), 1369–1372. https://doi.org/10.1143/JPSJ.25.1369.

(29) Bhalla, A. S.; Spear, K. E.; Cross, L. E. Crystal Growth of Antimony Sulphur Iodide. *Mater. Res. Bull.* **1979**, *14* (3), 423–429. https://doi.org/10.1016/0025-5408(79)90109-0.

(30) Khan, W.; Hussain, S.; Minar, J.; Azam, S. Electronic and Thermoelectric Properties of Ternary Chalcohalide Semiconductors: First Principles Study. *J. Electron. Mater.* **2018**, *47* (2), 1131–1139. https://doi.org/10.1007/s11664-017-5884-z.

(31) Bhalla, A. S.; Newnham, R. E.; Shrout, T. R.; Cross, L. E. Piezoelectric SbSI: Polymer Composites. *Ferroelectrics* **1982**, *41* (1), 207–211. https://doi.org/10.1080/00150198208210625.

(32) Bhalla, A. S.; Newnham, R. E.; Cross, L. E.; Dougherty, J. P.; Smith, W. A. Pyroelectricity in SbSI. *Ferroelectrics* **1981**, *33* (1), 3–7. https://doi.org/10.1080/00150198108008060.

(33) Kern, R. An Electro-Optical and Electromechanical Effect in SbSI. *J. Phys. Chem. Solids* **1962**, *23* (3), 249–253. https://doi.org/10.1016/0022-3697(62)90008-2.

(34) Kvedaravičius, S.; Audzijonis, A.; Mykolaitienė, N.; Jcancerevičius, A. The Electronic Potential of the V-VI-VII Compounds in the Region of Phase Transition. *Phase Transitions* **1996**, *58* (4), 235–246. https://doi.org/10.1080/01411599608241821.

(35) Arivuoli, D.; Gnanam, F. D.; Ramasamy, P. Growth of Bismuth Sulpho-Iodide Single Crystals from

Vapour. *J. Mater. Sci.* **1986**, *21* (8), 2835–2838. https://doi.org/10.1007/BF00551498.

(36) Popolitov, V. I.; Litvin, B. N.; Lobachev, A. N. Hydrothermal Crystallization of Semiconducting Compounds of Group AV BVI CVII (AV : Sb, Bi; BVI : S, Se, Te; CVII; I, Br, Cl). *Phys. Status Solidi* **1970**, *3* (1), K1–K4. https://doi.org/10.1002/pssa.19700030132.

(37) Popolitov, V. I.; Litvin, B. N. Synthesis of Single Crystals of Ternary Chalcohalides. *Cryst. Process. under Hydrothermal Cond.* **1973**, 57–72. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-7523-4_4.

(38) Wibowo, A. C.; Malliakas, C. D.; Liu, Z.; Peters, J. A.; Sebastian, M.; Chung, D. Y.; Wessels, B. W.; Kanatzidis, M. G. Photoconductivity in the Chalcohalide Semiconductor, SbSeI: A New Candidate for Hard Radiation Detection. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (12), 7045–7050. https://doi.org/10.1021/ic401086r.

(39) Dong-Woon Shin; Seung-Cheol Hyun; Sang-an Park; Yoeng-Geun Kim; Chang-dae Kim; Wha-Tek Kim. Optical Properties of Undoped and Ni-Doped VA-VIA-VIIA Single Crystals. *J. Phys. Chem. Solids* **1994**, *55* (9), 825–830. https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)90006-X.

(40) Koc, H.; Palaz, S.; Mamedov, A. M.; Ozbay, E. Optical, Electronic, and Elastic Properties of Some A ^{5} B ^{6} C ^{7} Ferroelectrics (A=Sb, Bi; B=S, Se; C=I, Br, Cl): First Principle Calculation. *Ferroelectrics* **2017**, *511* (1), 22–34. https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1332967.

(41) Huang, Y. T.; Kavanagh, S. R.; Scanlon, D. O.; Walsh, A.; Hoye, R. L. Z. Perovskite-Inspired Materials for Photovoltaics and beyond-from Design to Devices. *Nanotechnology* **2021**, *32* (13). https://doi.org/10.1088/1361-6528/ABCF6D.

(42) Ganose, A. M.; Butler, K. T.; Walsh, A.; Scanlon, D. O. Relativistic Electronic Structure and Band Alignment of BiSI and BiSeI: Candidate Photovoltaic Materials. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (4), 2060–2068. https://doi.org/10.1039/c5ta09612j.

(43) Li, S.; Xu, L.; Kong, X.; Kusunose, T.; Tsurumach, N.; Feng, Q. Enhanced Photovoltaic Performance of BiSCl Solar Cells Through Nanorod Array. *ChemSusChem* **2021**, *14* (16), 3351–3358. https://doi.org/10.1002/CSSC.202101161.

(44) Wlaźlak, E.; Blachecki, A.; Bisztyga-Szklarz, M.; Klejna, S.; Mazur, T.; Mech, K.; Pilarczyk, K.; Przyczyna, D.; Suchecki, M.; Zawal, P.; et al. Heavy Pnictogen Chalcohalides: The Synthesis, Structure and Properties of These Rediscovered Semiconductors. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (86),

12133–12162. https://doi.org/10.1039/c8cc05149f.

(45) Mistewicz, K.; Jesionek, M.; Nowak, M.; Kozioł, M. SbSeI Pyroelectric Nanogenerator for a Low Temperature Waste Heat Recovery. *Nano Energy* **2019**, *64*, 103906. https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2019.103906.

(46) Nowak, M.; Mroczek, P.; Duka, P.; Kidawa, A.; Szperlich, P.; Grabowski, A.; Szala, J.; Moskal, G. Using of Textured Polycrystalline SbSI in Actuators. *Sensors Actuators A Phys.* **2009**, *150* (2), 251–256. https://doi.org/10.1016/j.sna.2009.01.005.

(47) Aguiar, I.; Mombrú, M.; Barthaburu, M. P.; Pereira, H. B.; Fornaro, L. Influence of Solvothermal Synthesis Conditions in BiSI Nanostructures for Application in Ionizing Radiation Detectors. *Mater. Res. Express* **2016**, *3* (2), 025012. https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/2/025012.

(48) Groom, R. A.; Jacobs, A.; Cepeda, M.; Drummey, R.; Latturner, S. E. Structural and Optical Properties of Sb-Substituted BiSI Grown from Sulfur/Iodine Flux. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (20), 12362–12368. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01839.

(49) Choi, Y. C.; Jung, K. W. Recent Progress in Fabrication of Antimony/Bismuth Chalcohalides for Lead-Free Solar Cell Applications. *Nanomaterials* **2020**, *10* (11), 1–15. https://doi.org/10.3390/NANO10112284.

(50) Demartin, F.; Gramaccioli, C. M.; Campostrini, I. Demicheleite-(I), BiSI, a New Mineral from La Fossa Crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Mineral. Mag.* **2010**, *74* (1), 141–145. https://doi.org/doi:10.1180/minmag.2010.074.1.14.

(51) Arivuoli, D.; Gnanam, F. D.; Ramasamy, P. Growth of SbSI and BiSI from Vapour by Iodine Transport. *Mater. Chem. Phys.* **1987**, *16* (2), 181–188. https://doi.org/10.1016/0254-0584(87)90029-0.

(52) Sun, H.; Xiao, X.; Celorrio, V.; Guo, Z.; Hu, Y.; Kirk, C.; Robertson, N. A Novel Method to Synthesize BiSI Uniformly Coated with RGO by Chemical Bonding and Its Application as a Supercapacitor Electrode Material. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (27), 15452–15461. https://doi.org/10.1039/d1ta02988f.

(53) Quarta, D.; Toso, S.; Giannuzzi, R.; Caliandro, R.; Moliterni, A.; Saleh, G.; Capodilupo, A. L.; Debellis, D.; Prato, M.; Nobile, C.; et al. Colloidal Bismuth Chalcohalide Nanocrystals. *Angew.*

Chemie Int. Ed. **2022**, e202201747. https://doi.org/10.1002/ANIE.202201747.

(54) Aliev, Z. S.; Musayeva, S. S.; Jafarli, F. Y.; Amiraslanov, I. R.; Shevelkov, A. V.; Babanly, M. B. The Phase Equilibria in the Bi–S–I Ternary System and Thermodynamic Properties of the BiSI and Bi19S27I3 Ternary Compounds. *J. Alloys Compd.* **2014**, *610*, 522–528. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.015.

(55) Goh, J. M.; Song, H. J.; Kim, H. G.; Jin, M. S.; Kim, W. T. Optical Properties of Undoped and Co-Doped BiSl Single Crystals. *J. Mater. Sci. Lett.* **1995**, *14* (2), 102–105. https://doi.org/10.1007/BF00456560/METRICS.

(56) Groom, R.; Jacobs, A.; Cepeda, M.; Drummey, R.; Latturner, S. E. $Bi_{13}S_{18}I_2$: (Re)Discovery of a Subvalent Bismuth Compound Featuring $[Bi_2]^{4+}$ Dimers Grown in Sulfur/Iodine Flux Mixtures. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (7), 3314–3323. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00702.

(57) Audzijonis, A.; Žaltauskas, R.; Sereika, R.; Žigas, L.; Rėza, A. Electronic Structure and Optical Properties of BiSI Crystal. *J. Phys. Chem. Solids* **2010**, *71* (6), 884–891. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.03.042.

(58) Zhu, L.; Xie, Y.; Zheng, X.; Yin, X.; Tian, X. Growth of Compound BiIII- VIA-VIIAcrystals with Special Morphologies under Mild Conditions. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (17), 4560–4566. https://doi.org/10.1021/ic025527m.

(59) Su, X.; Zhang, G.; Liu, T.; Liu, Y.; Qin, J.; Chen, C. A Facile and Clean Synthesis of Pure Bismuth Sulfide Iodide Crystals. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2006**, *51* (12), 1864–1868. https://doi.org/10.1134/S0036023606120047.

(60) Lee, J.; Min, B.-K.; Cho, I.; Sohn, Y. Synthesis and Characterization of 1-D BiSI and 2-D BiOI Nanostructures. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2013**, *34* (3), 773–776. https://doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.3.773.

(61) Fa, W. J.; Li, P. J.; Zhang, Y. G.; Guo, L. L.; Guo, J. F.; Yang, F. L. The Competitive Growth of BiOI and BiSI in the Solvothermal Process. *Adv. Mater. Res.* **2011**, *236–238*, 1919–1922. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.236-238.1919.

(62) Li, S.; Xu, L.; Kong, X.; Kusunose, T.; Tsurumachi, N.; Feng, Q. Bismuth Chalcogenide Iodides Bi13S18I2 and BiSI: Solvothermal Synthesis, Photoelectric Behavior, and Photovoltaic

Performance. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (11), 3821–3829. https://doi.org/10.1039/c9tc05139b.

(63) Sun, H.; Yang, G.; Chen, J.; Kirk, C.; Robertson, N. Facile Synthesis of BiSI and Bi13S18I2as Stable Electrode Materials for Supercapacitor Applications. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (38), 13253–13262. https://doi.org/10.1039/d0tc02993a.

(64) Zhang, R.; Zeng, K. A Novel Flower-like Dual Z-Scheme BiSI/Bi2WO6/g-C3N4 Photocatalyst Has Excellent Photocatalytic Activity for the Degradation of Organic Pollutants under Visible Light. *Diam. Relat. Mater.* **2021**, *115*, 108343. https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2021.108343.

(65) Liu, J.; Zhong, Q.; Wang, Y.; Zhang, Z.; Zheng, H.; Yan, B.; Shi, Y. Constructing AgI/BiSI p-n Heterojunctions with an Internal Electric Field for Efficient Degradation of Refractory Organic Pollutants. *Arab. J. Chem.* **2024**, *17* (7), 105844. https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2024.105844.

(66) Luan, S. R.; Zhu, Y. H.; Jia, Y. Q.; Cao, Q. Characterization and Thermal Analysis of Thiourea and Bismuth Trichloride Complex. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *99* (2), 523–530. https://doi.org/10.1007/S10973-009-0006-7.

(67) Li, T.; Mallows, J.; Adams, K.; Nichol, G. S.; Thijssen, J. H. J.; Robertson, N. Thiourea Bismuth Iodide: Crystal Structure, Characterization and High Performance as an Electrode Material for Supercapacitors. *Batter. Supercaps* **2019**, *2* (6), 568–575. https://doi.org/10.1002/BATT.201900005.

(68) Li, S.; Xu, L.; Kong, X.; Kusunose, T.; Tsurumachi, N.; Feng, Q. Bismuth Chalcogenide Iodides Bi13S18I2 and BiSI: Solvothermal Synthesis, Photoelectric Behavior, and Photovoltaic Performance. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (11), 3821–3829. https://doi.org/10.1039/C9TC05139B.

(69) Zarandona, A.; Salazar, H.; Insausti, M.; Lanceros-Méndez, S.; Zhang, Q. Synergistic Green Degradation of Organic Dyes Using a BiSI Catalyst: Adsorption, Sonocatalysis, and Photocatalysis. *J. Water Process Eng.* **2024**, *58*. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104731.

(70) Kunioku, H.; Higashi, M.; Abe, R. Low Temperature Synthesis of Bismuth Chalcohalides: Candidate Photovoltaic Materials with Easily, Continuously Controllable Band Gap. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 32664. https://doi.org/10.1038/srep32664.

(71) Nishimura, N.; Suzuki, H.; Higashi, M.; Abe, R. A Pressure-Assisted Low Temperature Sintering of Particulate Bismuth Chalcohalides BiSX (X = Br, I) for Fabricating Efficient Photoelectrodes with

Porous Structures. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2021**, *413*, 113264. https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2021.113264.

(72) Farooq, S.; Feeney, T.; Mendes, J. O.; Krishnamurthi, V.; Walia, S.; Della Gaspera, E.; van Embden, J. High Gain Solution-Processed Carbon-Free BiSI Chalcohalide Thin Film Photodetectors. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (52), 2104788. https://doi.org/10.1002/ADFM.202104788.

(73) Wang, W.; Wang, S.-Y.; Liu, M. Growth of Rod-like Crystal BiSI Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40* (10), 1781–1786. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.05.010.

(74) Hahn, N. T.; Self, J. L.; Mullins, C. B. BiSI Micro-Rod Thin Films: Efficient Solar Absorber Electrodes? *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (11), 1571–1576. https://doi.org/10.1021/jz300515p.

(75) Tiwari, D.; Cardoso-Delgado, F.; Alibhai, D.; Mombrú, M.; Fermín, D. J. Photovoltaic Performance of Phase-Pure Orthorhombic BiSI Thin-Films. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (5), 3878–3885. https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00544.

(76) Sugathan, V.; Ghosh, B.; Harikesh, P. C.; Kotha, V.; Vashishtha, P.; Salim, T.; Yella, A.; Mathews, N. Synthesis of Bismuth Sulphoiodide Thin Films from Single Precursor Solution. *Sol. Energy* **2021**, *230*, 714–720. https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2021.10.041.

(77) Wang, Y.; Shi, X.; Wang, G.; Tong, J.; Pan, D. All-Inorganic and Lead-Free BiI3 Thin Film Solar Cells by Iodization of BiSI Thin Films. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (40), 14066–14074. https://doi.org/10.1039/D0TC03753B.

(78) Choi, Y. C.; Hwang, E. Controlled Growth of BiSi Nanorod-Based Films through a Two-Step Solution Process for Solar Cell Applications. *Nanomaterials* **2019**, *9* (12), 1650. https://doi.org/10.3390/nano9121650.

(79) Li, Z.; Zhang, Q.; Wu, L.; Gu, W.; Liu, Y. Mechanochemical Synthesis of BiSI and Bi19S27I3 Semiconductor Materials. *Adv. Powder Technol.* **2019**, *30* (9), 1985–1988. https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.06.007.

(80) Xiong, J.; You, Z.; Lei, S.; Zhao, K.; Bian, Q.; Xiao, Y.; Cheng, B. Solution Growth of BiSI Nanorod Arrays on a Tungsten Substrate for Solar Cell Application. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (35), 13488–13496. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04532.

(81) Murtaza, S. Z. M.; Vaqueiro, P. Rapid Synthesis of Chalcohalides by Ball Milling: Preparation and Characterisation of BiSI and BiSeI. *J. Solid State Chem.* **2020**, *291*, 121625. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121625.

(82) Palazon, F. Metal Chalcohalides: Next Generation Photovoltaic Materials? *Sol. RRL* **2021**, 2100829. https://doi.org/10.1002/SOLR.202100829.

(83) Knoll, G. F. *Radiation Detection and Measurement*; John Wiley, 2010.

(84) Sasaki, Y. Photoconductivity of a Ferroelectric Photoconductor BiSI. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **1965**, *4* (8), 614–615. https://doi.org/10.1143/JJAP.4.614.

(85) Pankove, J. I.; Kiewit, D. A. Optical Processes in Semiconductors. *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119* (5), 156Ca. https://doi.org/10.1149/1.2404256.

(86) Nako, K.; Balkanski, M. Electronic Band Structures of SbSI in the Para- and Ferroelectric Phases. *Phys. Rev. B* **1973**, *8* (12), 5759–5780. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.5759.

(87) Teng, M. K.; Balkanski, M.; Massot, M.; Ziolkiewicz, M. K. Optical Phonon Analysis in the AVBVICVII Compounds. *Phys. status solidi* **1974**, *62* (1), 173–182. https://doi.org/10.1002/pssb.2220620117.

(88) Kaldis, E. Current Topics in Materials Science. . Vol. 10. **1982**, 515.

(89) Ganose, A. M.; Matsumoto, S.; Buckeridge, J.; Scanlon, D. O. Defect Engineering of Earth-Abundant Solar Absorbers BiSI and BiSeI. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (11), 3827–3835. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01135.

(90) Cao, Y.; El-Shafay, A. S.; Mohammed, A. H.; Almojil, S. F.; Almohana, A. I.; Alali, A. F. Controlling the Charge Carriers Recombination Kinetics on the G-C3N4-BiSI n-n Heterojunction with Efficient Photocatalytic Activity in N2 Fixation and Degradation of MB and Phenol. *Adv. Powder Technol.* **2022**, *33* (4), 103513. https://doi.org/10.1016/J.APT.2022.103513.

(91) Chepur, D. V.; Bercha, D. M.; Turyanitsa, I. D.; Slivka, V. Y. Peculiarities of the Energy Spectrum and Edge Absorption in the Chain Compounds A V B VI C VII . *December 1* **1968**, *30* (2), 461–468. https://doi.org/10.1515/9783112494363-007/HTML.

(92) Shi, H.; Ming, W.; Du, M. H. Bismuth Chalcohalides and Oxyhalides as Optoelectronic Materials. *Phys. Rev. B* **2016**, *93* (10). https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.93.104108.

(93) Akkus, H. DENSITY FUNCTIONAL CALCULATION OF THE ELECTRONIC STRUCTURES OF SOME A5B6C7-TYPE CRYSTALS. *Int. J. Mod. Phys. B* **2009**, *23* (1), 97–104. https://doi.org/10.1142/s0217979209049553.

(94) Ganose, A. M.; Butler, K. T.; Walsh, A.; Scanlon, D. O. Relativistic Electronic Structure and Band Alignment of BiSI and BiSeI: Candidate Photovoltaic Materials. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (6), 2060–2068. https://doi.org/10.1039/C5TA09612J.

(95) Ran, Z.; Wang, X.; Li, Y.; Yang, D.; Zhao, X.-G.; Biswas, K.; Singh, D. J.; Zhang, L. Bismuth and Antimony-Based Oxyhalides and Chalcohalides as Potential Optoelectronic Materials. *npj Comput. Mater.* **2018**, *4* (1), 14. https://doi.org/10.1038/s41524-018-0071-1.

(96) Ganose, A. M.; Savory, C. N.; Scanlon, D. O. Beyond Methylammonium Lead Iodide: Prospects for the Emergent Field of Ns 2 Containing Solar Absorbers. *Chem. Commun. Chem. Commun* **2017**, *20* (53), 20–44. https://doi.org/10.1039/c6cc06475b.

(97) Hoye, R. L. Z.; Lee, L. C.; Kurchin, R. C.; Huq, T. N.; Zhang, K. H. L.; Sponseller, M.; Nienhaus, L.; Brandt, R. E.; Jean, J.; Polizzotti, J. A.; et al. Strongly Enhanced Photovoltaic Performance and Defect Physics of Air-Stable Bismuth Oxyiodide (BiOI). *Adv. Mater.* **2017**, *29* (36). https://doi.org/10.1002/ADMA.201702176.

(98) Zakutayev, A.; Caskey, C. M.; Fioretti, A. N.; Ginley, D. S.; Vidal, J.; Stevanovic, V.; Tea, E.; Lany, S. Defect Tolerant Semiconductors for Solar Energy Conversion. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (7), 1117–1125. https://doi.org/10.1021/jz5001787.

(99) Brandt, R. E.; Poindexter, J. R.; Gorai, P.; Kurchin, R. C.; Hoye, R. L. Z.; Nienhaus, L.; Wilson, M. W. B.; Polizzotti, J. A.; Sereika, R.; Žaltauskas, R.; et al. Searching for "Defect-Tolerant" Photovoltaic Materials: Combined Theoretical and Experimental Screening. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (11), 4667–4674. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05496.

(100) Lee, L. C.; Huq, T. N.; Macmanus-Driscoll, J. L.; Hoye, R. L. Z. Research Update: Bismuth-Based Perovskite-Inspired Photovoltaic Materials. *APL Materials*. American Institute of Physics Inc. August 1, 2018. https://doi.org/10.1063/1.5029484.

(101) Grigas, J.; Talik, E.; Adamiec, M.; Lazauskas, V.; Nelkinas, V. XPS and Electronic Structure of Quasi-One-Dimensional BiSI Crystals. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2006**, *153*, 22–29.

(102) Koc, H.; Palaz, S.; Mamedov, A. M.; Ozbay, E. Optical, Electronic, and Elastic Properties of Some A 5 B 6 C 7 Ferroelectrics (ADSb, Bi; BDS, Se; CDI, Br, Cl): First Principle Calculation. *Ferroelectrics* **2017**. https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1332967.

(103) Brandt, R. E.; Stevanović, V.; Ginley, D. S.; Buonassisi, T. Identifying Defect-Tolerant Semiconductors with High Minority-Carrier Lifetimes: Beyond Hybrid Lead Halide Perovskites. *MRS Commun.* **2015**, *5* (2), 265–275. https://doi.org/10.1557/MRC.2015.26.

(104) Shi, H.; Ming, W.; Du, M.-H. Bismuth Chalcohalides and Oxyhalides as Optoelectronic Materials. *Phys. Rev. B* **2016**, *93* (10), 104108. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.104108.

(105) Quarti, C.; Mosconi, E.; De Angelis, F. Interplay of Orientational Order and Electronic Structure in Methylammonium Lead Iodide: Implications for Solar Cell Operation. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (22), 6557–6569. https://doi.org/10.1021/CM5032046/SUPPL_FILE/CM5032046_SI_001.PDF.

(106) Lin, Q.; Armin, A.; Nagiri, R. C. R.; Burn, P. L.; Meredith, P. Electro-Optics of Perovskite Solar Cells. *Nat. Photonics 2014 92* **2014**, *9* (2), 106–112. https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.284.

(107) Li, Z.; Zhang, Q.; Wu, L.; Yanchu, L.; Gu, W.; Liu, Y. Mechanochemical Synthesis of BiSI and Bi 19 S 27 I 3 Semiconductor Materials. **2019**. https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.06.007.

(108) Acrorad Co., Ltd., CdTe Radiation Detector Datasheet, Acrorad Technical Documentation, [2025]. [Online]. Available: Https://Www.Acrorad.Co.Jp/.

(109) Redlen Technologies. (n.d.). CZT Detector Datasheet. Retrieved from Https://Www.Redlen.Com/.

(110) Hahn, N. T.; Rettie, A. J. E.; Beal, S. K.; Fullon, R. R.; Mullins, C. B. N-BiSI Thin Films: Selenium Doping and Solar Cell Behavior. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (47), 24878–24886. https://doi.org/10.1021/jp3088397.

(111) Pabasara, W. G. A.; Akmal, U. K. D. M.; Wickramaarachchi, W. A. A. S.; Swvandi, G. A. Numerical Simulation of Lead-Free Bismuth Chalcohalide Based Perovskite Solar Cells. *Moratuwa Eng. Res. Conf. MERCon* **2024**, 436–441. https://doi.org/10.1109/MERCON63886.2024.10689236.

(112) Pathak, A. K.; Mohan, A. C.; Batabyal, S. K. Bismuth Sulfoiodide (BiSI) for Photo-Chargeable

Charge Storage Device. *Appl. Phys. A 2022 1284* **2022**, *128* (4), 1–5. https://doi.org/10.1007/S00339-022-05416-0.

(113) Bargozideh, S.; Tasviri, M. Construction of a Novel BiSI/MoS2 Nanocomposite with Enhanced Visible-Light Driven Photocatalytic Performance. *New J. Chem.* **2018**, *42* (22), 18236–18241. https://doi.org/10.1039/C8NJ04102D.

(114) Bargozideh, S.; Tasviri, M.; Ghabraei, M. Effect of Carbon Nanotubes Loading on the Photocatalytic Activity of BiSI/BiOI as a Novel Photocatalyst. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27* (29), 36754–36764. https://doi.org/10.1007/S11356-020-09759-0.

(115) Zhang, R.; Chen, Z.; Zhao, C.; Cai, L.; Yu, J.; Yang, Z.; Jiang, J. Synthesis of BiSI/Ag2CO3 Composite Material for Photocatalytic Degradation of Rhodamine B under Visible Light**. *ChemistrySelect* **2022**, *7* (19), e202201243. https://doi.org/10.1002/SLCT.202201243.

(116) Liu, J.; Wu, J.; Wang, N.; Tian, F.; Li, J. Surface Reconstruction of BiSI Nanorods for Superb Photocatalytic Cr(VI) Reduction under near-Infrared Light Irradiation. *Chem. Eng. J.* **2022**, *435*, 135152. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.135152.

(117) Otto, H.; Strunz, H. Zur Kristallchemie Synthetischer Blei-Wismut-Spiessglanze. *N. Jb. Miner. Abh.* **1968**, *108* (1), 1–19.

(118) Miehe, G.; Kupcik, V. Die Kristallstruktur Des Bi(Bi2S3)9I3. *Naturwissenschaften* **1971**, *58*, 219.

(119) Guo, J.; Chen, L.; Wu, Y.; Xu, J.; Lu, D. H.; Feng, J.; Ge, Z. H. Facile Synthesis of N-Type Hexagonal (Bi(Bi2S3)9)I3)0.667 as a Promising Thermoelectric Compound. *Chem. Commun.* **2020**, *56* (79), 11839–11842. https://doi.org/10.1039/D0CC05144F.

(120) Xu, B.; Feng, T.; Agne, M. T.; Tan, Q.; Li, Z.; Imasato, K.; Zhou, L.; Bahk, J. H.; Ruan, X.; Snyder, G. J.; et al. Manipulating Band Structure through Reconstruction of Binary Metal Sulfide for High-Performance Thermoelectrics in Solution-Synthesized Nanostructured Bi13S18I2. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57* (9), 2413–2418. https://doi.org/10.1002/ANIE.201713223.

(121) Sun, H.-T.; Zhou, J.; Qiu, J. Recent Advances in Bismuth Activated Photonic Materials. *Prog. Mater. Sci.* **2014**, *64*, 1–72. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.02.002.

(122) Wu, Y.; Pan, H.; Zhou, X.; Li, M.; Zhou, B.; Yang, C.; Zhang, W.-H.; Jie, J.; Li, C. Shape and

Composition Control of Bi 19 S 27 (Br 3Àx ,I x) Alloyed Nanowires: The Role of Metal Ions. *Chem. Sci.* **2015**, *6*. https://doi.org/10.1039/c5sc00708a.

(123) Krämer, V. Investigations of Sulphide Systems by Thermal Analysis and Chemical Vapour Transport. *J. Therm. Anal.* **1979**, *16* (2), 295–306. https://doi.org/10.1007/BF01910692/METRICS.

(124) Shen, G.; Chen, D.; Tang, K.; Huang, L.; Qian, Y. Large-Scale Synthesis of (Bi(Bi2S3)9I3)0.667 Submicrometer Needle-like Crystals via a Novel Polyol Route. *J. Cryst. Growth* **2003**, *249* (1–2), 331–334. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)02090-0.

(125) Amiri, O.; Beshkar, F.; Ahmed, S. S.; Rafiei-Miandashti, A.; Mahmood, P. H.; Dezaye, A. A. Novel Flower-like (Bi(Bi2S3)9I3)2/3 Nanostructure as Efficient Photocatalyst for Photocatalytic Desulfurization of Benzothiophene under Visible Light Irradiation. *Adv. Powder Technol.* **2021**, *32* (4), 1088–1098. https://doi.org/10.1016/J.APT.2021.02.012.

(126) Ibáñez, M.; Guardia, P.; Shavel, A.; Cadavid, D.; Arbiol, J.; Morante, Joan Ramon Cabot, A. C. Growth Kinetics of Asymmetric Bi2S3 Nanocrystals: Size Distribution Focusing in Nanorods. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (16), 7947–7955.

(127) Yan, Y.; Xu, Y.; Lei, S.; Ou, X.; Chen, L.; Xiong, J.; Xiao, Y.; Cheng, B. Fabrication of Bi19S27I3 Nanorod Cluster Films for Enhanced Photodetection Performance. *Dalt. Trans.* **2018**, *47* (10), 3408–3416. https://doi.org/10.1039/c7dt04906d.

(128) Xiong, J.; Bian, Q.; Lei, S.; Deng, Y.; Zhao, K.; Sun, S.; Fu, Q.; Xiao, Y.; Cheng, B. Bi19S27I3 Nanorods: A New Candidate for Photothermal Therapy in the First and Second Biological near-Infrared Windows. *Nanoscale* **2021**, *13* (10), 5369–5382. https://doi.org/10.1039/D0NR09137E.

(129) Ai, L.; Wang, L.; Guo, N.; Xu, M.; Jia, D.; Tan, C.; Jia, X.; Cai, W.; Yang, Y. (Bi19S27I3)0.6667 Nanorods with More Negative Potentials of Conduction Band as Highly Active Photocatalysts under Visible Light. *Int. J. Energy Res.* **2022**, *46* (15), 23857–23870. https://doi.org/10.1002/ER.8683.

(130) Adams, K.; González, A. F.; Mallows, J.; Li, T.; Thijssen, J. H. J.; Robertson, N. Facile Synthesis and Characterization of Bi 13 S 18 I 2 Films as a Stable Supercapacitor Electrode Material. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (4), 1638–1646. https://doi.org/10.1039/C8TA11029H.

(131) Ho, C.-H.; Chen, Y.-H.; Kuo, Y.-K.; Liu, C. W. The Structure and Opto–Thermo Electronic Properties

of a New (Bi(Bi2S3)9I3)2/3 Hexagonal Nano-/Micro-Rod. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (26), 3741–3744. https://doi.org/10.1039/C7CC00627F.

(132) Chen, Y. H.; Ho, C. H. Temperature Dependence of Direct and Indirect Band Gaps of Bi13I2S18 Hexagonal Rod Crystals. *Mater. Chem. Phys.* **2018**, *206*, 71–75. https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2017.12.002.

(133) Yan, Y.; Xu, Y.; Lei, S.; Ou, X.; Chen, L.; Xiong, J.; Xiao, Y.; Cheng, B. Fabrication of Bi19S27I3 Nanorod Cluster Films for Enhanced Photodetection Performance. *Dalt. Trans.* **2018**, *47* (10), 3408–3416. https://doi.org/10.1039/C7DT04906D.

(134) Xiong, J.; Bian, Q.; Lei, S.; Deng, Y.; Zhao, K.; Sun, S.; Fu, Q.; Xiao, Y.; Cheng, B. Bi19S27I3 Nanorods: A New Candidate for Photothermal Therapy in the First and Second Biological near-Infrared Windows. *Nanoscale* **2021**, *13* (10), 5369–5382. https://doi.org/10.1039/D0NR09137E.

(135) Li, S.; Xu, L.; Kong, X.; Kusunose, T.; Tsurumachi, N.; Feng, Q. Bi13S18X2-Based Solar Cells (X = Cl, Br, I): Photoelectric Behavior and Photovoltaic Performance. *Phys. Rev. Appl.* **2021**, *15* (3), 034040. https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.15.034040.

(136) Wu, Y.; Zhou, B.; Yang, C.; Zhou, X.; Zhang, W.-H. Bismuth-Based Ternary Nanowires as Efficient Electrocatalysts for Dye Sensitized Solar Cells. *Chem. Commun. Chem. Commun* **2017**, *53* (53), 5445–5448. https://doi.org/10.1039/c7cc02766d.

(137) Yan, Y.; Xu, Y.; Lei, S.; Ou, X.; Chen, L.; Xiong, J.; Xiao, Y.; Cheng, B. Fabrication of Bi19S27I3 Nanorod Cluster Films for Enhanced Photodetection Performance. *Dalt. Trans.* **2018**, *47* (10), 3408–3416. https://doi.org/10.1039/C7DT04906D.

(138) Govindaraj, P.; Venugopal, K. Intrinsic Ultra-Low Lattice Thermal Conductivity in Orthorhombic BiSI: An Excellent Thermoelectric Material. *J. Alloys Compd.* **2022**, *929*, 167347. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.167347.

(139) Soni, A.; Yanyuan, Z.; Ligen, Y.; Aik, M. K. K.; Dresselhaus, M. S.; Xiong, Q. Enhanced Thermoelectric Properties of Solution Grown Bi2Te(3-x)Se(x) Nanoplatelet Composites. *Nano Lett.* **2012**, *12* (3), 1203–1209. https://doi.org/10.1021/NL2034859.

(140) Fornaro, L. DETECTORES DE RADIACIÓN DE APLICACIÓN EN CONTEO, ESPECTROMETRÍA E IMAGENOLOGÍA DE RADIACIÓN X y Gamma A TEMPERATURA AMBIENTE: ESTUDIO DEL CASO

DETECTORES DE YODURO DE MERCURIO, Universidad de la República, 2008.

(141) Owens, A. Compound Semiconductor Radiation Detectors. *Compd. Semicond. Radiat. Detect.* **2016**, 1–522. https://doi.org/10.1201/B11943/COMPOUND-SEMICONDUCTOR-RADIATION-DETECTORS-ALAN-OWENS/ACCESSIBILITY-INFORMATION.

(142) Sze, S. M.; Ng, K. K. Physics of Semiconductor Devices. *Phys. Semicond. Devices* **2006**. https://doi.org/10.1002/0470068329.

(143) Klein, C. A. Bandgap Dependence and Related Features of Radiation Ionization Energies in Semiconductors. *J. Appl. Phys.* **1968**, *39* (4), 2029–2038. https://doi.org/10.1063/1.1656484.

(144) Shah, K. S.; Lund, J. C.; Olschner, F.; Moy, L.; Squillante, M. R. Thallium Bromide Radiation Detectors. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **1989**, *36* (1), 199–202. https://doi.org/10.1109/23.34434.

(145) McGregor, D. S.; Hermon, H. Room-Temperature Compound Semiconductor Radiation Detectors. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **1997**, *395* (1), 101–124. https://doi.org/10.1016/S0168-9002(97)00620-7.

(146) HPGe-radiation-detector-cooling https://www.ortec-online.com/products/hpge-radiation-detector-cooling.

(147) Si p-i-n x-ray detectors https://www.amptek.com/products/x-ray-detectors/sipin-x-ray-detectors.

(148) Owens, A.; Bavdaz, M.; Peacock, A.; Poelaert, A.; Andersson, H.; Nenonen, S.; Sipila, H.; Tröger, L.; Bertuccio, G. High Resolution X-Ray Spectroscopy Using GaAs Arrays. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90* (10), 5376–5381. https://doi.org/10.1063/1.1406546.

(149) Fiederle, M.; Feltgen, T.; Meinhardt, J.; Rogalla, M.; Benz, K. W. State of the Art of (Cd,Zn)Te as Gamma Detector. *J. Cryst. Growth* **1999**, *197* (3), 635–640. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00761-1.

(150) Schieber, M. Fabrication of HgI2 Nuclear Detectors. *Nucl. Instruments Methods* **1977**, *144* (3), 469–477. https://doi.org/10.1016/0029-554X(77)90011-8.

(151) Fornaro, L.; Luchini, L.; Köncke, M.; Mussio, L.; Quagliata, E.; Chattopadhyay, K.; Burger, A. Growth of Mercuric Iodide Platelets for X-Ray Room Temperature Detectors in the HgI2–HI–H2O

System. *J. Cryst. Growth* **2000**, *217* (3), 263–270. https://doi.org/10.1016/s0022-0248(00)00461-9.

(152) Lund, J. C.; Shah, K. S.; Squillante, M. R.; Moy, L. P.; Sinclair, F.; Entine, G. Properties of Lead Iodide Semiconductor Radiation Detectors. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **1989**, *283* (2), 299–302. https://doi.org/10.1016/0168-9002(89)91375-2.

(153) Fornaro, L.; Saucedo, E.; Mussio, L.; Gancharov, A. <Title>Growth of Lead Iodide Platelets for Room Temperature x-Ray Detection by the Vapor Transport Method</Title> In *Hard X-Ray and Gamma-Ray Detector Physics III*; James, R. B., Ed.; SPIE, 2001; Vol. 4507, pp 90–98. https://doi.org/10.1117/12.450745.

(154) Cuña, A.; Noguera, A.; Saucedo, E.; Fornaro, L. Growth of Bismuth Tri-Iodide Platelets by the Physical Vapor Deposition Method. *Cryst. Res. Technol.* **2004**, *39* (10), 912–919. https://doi.org/10.1002/CRAT.200410276.

(155) Hitomi, K.; Shoji, T.; Ishii, K. Advances in TlBr Detector Development. *J. Cryst. Growth* **2013**, *379*, 93–98. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.03.002.

(156) Dudipala, K. R.; Le, T.-H.; Nie, W.; Hoye, R. L. Z.; Dudipala, K. R.; Hoye, R. L. Z.; Le, T.-H.; Nie, W. Halide Perovskites and Their Derivatives for Efficient, High-Resolution Direct Radiation Detection: Design Strategies and Applications. *Adv. Mater.* **2024**, *36* (8), 2304523. https://doi.org/10.1002/ADMA.202304523.

(157) Fornaro, L. State of the Art of the Heavy Metal Iodides as Photoconductors for Digital Imaging. *J. Cryst. Growth* **2013**, *371*, 155–162. https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2013.01.018.

(158) Bennett, P. R.; Shah, K. S.; Cirignano, L. J.; Klugerman, M. B.; Moy, L. P.; Olschner, F.; Squillante, M. R. Characterization of Polycrystalline TIBr Films for Radiographic Detectors. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **1999**, *46* (3 PART 1), 266–270. https://doi.org/10.1109/23.775525.

(159) Saucedo, E.; Corregidor, V.; Fornaro, L.; Cuña, A.; Dieguez, E. CdTe Polycrystalline Films for X-Ray Digital Imaging Applications. *Thin Solid Films* **2005**, *471* (1–2), 304–309. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.06.091.

(160) Fornaro, L.; Saucedo, E.; Mussio, L.; Yerman, L.; Ma, X.; Burger, A. Lead Iodide Film Deposition

and Characterization. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2001**, *458* (1–2), 406–412. https://doi.org/10.1016/S0168-9002(00)00933-5.

(161) Aguiar, I.; Kröger, S.; Fornaro, L. Bismuth Tri-Iodide Polycrystalline Films for X-Ray Direct and Digital Imagers. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2009**, *610* (1), 332–334. https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.05.184.

(162) Fornaro, L.; Aguiar, I.; Noguera, A.; Pérez, M.; Sasen, N.; Mussio, L. Perspectives of the Heavy Metal Halides Family for Direct and Digital X-Ray Imaging. In *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*; 2005; Vol. 2, pp 878–881. https://doi.org/10.1109/NSSMIC.2005.1596395.

(163) Hoheisel, M.; Arques, M.; Chabbal, J.; Chaussat, C.; Ducourant, T.; Hahm, G.; Horbaschek, H.; Schulz, R.; Spahn, M. Amorphous Silicon X-Ray Detectors. *J. Non. Cryst. Solids* **1998**, *227–230* (PART 2), 1300–1305. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00316-0.

(164) Moy, J. P. Large Area X-Ray Detectors Based on Amorphous Silicon Technology. *Thin Solid Films* **1999**, *337* (1–2), 213–221. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01179-1.

(165) Zhao, W.; Hunt, D. C.; Tanioka, K.; Rowlands, J. A. Amorphous Selenium Flat Panel Detectors for Medical Applications. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2005**, *549* (1–3), 205–209. https://doi.org/10.1016/J.NIMA.2005.04.053.

(166) Kasap, S.; Frey, J. B.; Belev, G.; Tousignant, O.; Mani, H.; Laperriere, L.; Reznik, A.; Rowlands, J. A. Amorphous Selenium and Its Alloys from Early Xeroradiography to High Resolution X-Ray Image Detectors and Ultrasensitive Imaging Tubes. *Phys. status solidi* **2009**, *246* (8), 1794–1805. https://doi.org/10.1002/PSSB.200982007.

(167) Fiederle, M.; Procz, S.; Hamann, E.; Fauler, A.; Fröjdh, C. Overview of GaAs Und CdTe Pixel Detectors Using Medipix Electronics. *Cryst. Res. Technol.* **2020**, *55* (9), 2000021. https://doi.org/10.1002/CRAT.202000021.

(168) *Superior Diagnostic Accuracy Demonstrated in a Reader Study Comparing the ROC AUC of GE Screening Protocol (V-Preview + 3D CC/MLO with 3D in STD Mode) to That of 2D FFDM Alone. V-Preview Is the 2D Synthesized Image Generated by GE Seno Iris Mammography So*; 2014.

(169) Discovery NM/CT 670 CZT| GE HealthCare https://latam.gehealthcare.com/products/molecular-imaging/discovery-nm-ct-670-czt (accessed Mar 23, 2025).

(170) NAEOTOM Alpha photon-counting CT scanner - Siemens Healthineers https://www.siemens-healthineers.com/computed-tomography/naeotom/naeotom-alpha (accessed Mar 23, 2025).

(171) Rahimzadeh, M. R.; Rahimzadeh, M. R.; Kazemi, S.; Moghadamnia, A. A. Cadmium Toxicity and Treatment: An Update. *Casp. J. Intern. Med.* **2017**, *8* (3), 135. https://doi.org/10.22088/CJIM.8.3.135.

(172) Hanna, F.; Nain, P.; Anctil, A. Material Availability Assessment Using System Dynamics: The Case of Tellurium. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2024**, *32* (4), 253–266. https://doi.org/10.1002/PIP.3760.

(173) Kolesnikov, N. N.; Kveder, V. V.; Borisenko, E. B.; Borisenko, D. N.; Gnesin, B. A.; James, R. B. Structure and Properties of CdTe Ceramics Produced through Nanopowder Compaction. *J. Cryst. Growth* **2005**, *285* (3), 339–344. https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2005.08.027.

(174) Rault, M.; Binet, L.; Gourier, D.; Wallez, G.; Ponpon, J. P.; Biava, D.; Inglese, J. M.; Barboux, P. Textured α-HgI2 Ceramics for Sensitive X-Ray Detection. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2016**, *808*, 35–40. https://doi.org/10.1016/J.NIMA.2015.11.032.

(175) Barthaburu, M. P.; Galain, I.; Aguiar, I.; Bentos Pereira, Heinkel Fornaro, L. HgI2 Nanostructures Obtained Hydrothermally for Application in Ionizing Radiation Detection. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2016**, *49*, 445309. https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/44/445309.

(176) Aguiar, I. Nanoingeniería Del Compuesto Laminar BiI3 de Aplicación Tecnológica, Doctorado en Química, Facultad de Química, Universidad de la República, 2018.

(177) Xiao, Y.; Jia, S.; Bu, N.; Li, N.; Liu, Y.; Liu, M.; Yang, Z.; Liu, S. (Frank). Grain and Stoichiometry Engineering for Ultra-Sensitive Perovskite X-Ray Detectors. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (45), 25603–25610. https://doi.org/10.1039/D1TA07585C.

(178) Shrestha, S.; Fischer, R.; Matt, G. J.; Feldner, P.; Michel, T.; Osvet, A.; Levchuk, I.; Merle, B.; Golkar, S.; Chen, H.; et al. High-Performance Direct Conversion X-Ray Detectors Based on Sintered Hybrid Lead Triiodide Perovskite Wafers. *Nat. Photonics* **2017**, *11* (7), 436–440. https://doi.org/10.1038/nphoton.2017.94.

(179) Tie, S.; Zhao, W.; Xin, D.; Zhang, M.; Long, J.; Chen, Q.; Zheng, X.; Zhu, J.; Zhang, W.-H. Robust

Fabrication of Hybrid Lead-Free Perovskite Pellets for Stable X-Ray Detectors with Low Detection Limit. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (31), 2001981. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.202001981.

(180) Pérez, M.; Noguerol, I.; Fornaro, L. Properties of Electrodes on HgI2 Polycrystalline Films. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2009**, *610* (1), 328–331. https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.05.185.

(181) Cuña, A.; Saucedo, E.; Noguera, A.; Aguiar, I.; Rodríguez, M.; Fornaro, L. Purification of Bismuth Tri-Iodide as Material for Radiation Detector Purposes. In *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*; 2003; Vol. 5.

(182) Giles, M.; Cuña, A.; Sasen, N.; Llorente, M.; Fornaro, L. Growth of Lead Bromide Polycrystalline Films. *Cryst. Res. Technol.* **2004**, *39* (10), 906–911. https://doi.org/10.1002/crat.200410275.

(183) Fornaro, L.; Cuña, A.; Noguera, A.; Aguiar, I.; Pérez, M.; Mussio, L.; Gancharov, A. Low Dark Current (0 0 l) Mercuric Iodide Thick Films for X-Ray Direct and Digital Imagers. In *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*; 2004; Vol. 7.

(184) Fornaro, L.; Saucedo, E.; Mussio, L.; Gancharov, A.; Guimaraes, F.; Hernandes, A. Lead Iodide Platelets: Correlation between Surface, Optical, and Electrical Properties with X- and /Spl Gamma/-Ray Spectrometric Performance. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2002**, *49* (6), 3300–3305. https://doi.org/10.1109/TNS.2002.806193.

(185) Cuña, A.; Aguiar, I.; Gancharov, A.; Pérez, M.; Fornaro, L. Correlation between Growth Orientation and Growth Temperature for Bismuth Tri-Iodide Films. *Cryst. Res. Technol.* **2004**, *39* (10), 899–905. https://doi.org/10.1002/crat.200410274.

(186) Fornaro, L.; Mussio, L.; Köncke, M.; Luchini, L.; Saucedo, E.; Rivoir, A.; Quagliata, E. Optimization of Mercuric Iodide Platelets Growth by the Polymer Controlled Vapor Transport Method. *Materials Research*. scielo 1999.

(187) Fornaro, L.; Espinosa, H.; Cuña, A.; Aguiar, I.; Noguera, A.; Pérez, M. Feasibility of HgBrI as Photoconductor for Direct X-Ray Imaging. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2005**, *52* (6). https://doi.org/10.1109/TNS.2005.862918.

(188) Fornaro, L.; Saucedo, E.; Mussio, L.; Yerman, L.; Ma, X.; Burger, A. Lead Iodide Film Deposition

and Characterization. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2001**, *458* (1–2), 406–412. https://doi.org/10.1016/s0168-9002(00)00933-5.

(189) Corregidor, V.; Saucedo, E.; Fornaro, L.; Castaño, J. L.; Dieguez, E. Defects in CdTe Polycrystalline Films Grown by Physical Vapour Deposition. *Mater. Sci. Eng. B* **2002**, *91–92* (0), 525–528. https://doi.org/10.1016/s0921-5107(01)01063-7.

(190) Noguera, A. L.; Pérez, M. E.; Quagliata, E.; Fornaro, L. R. Phase, Nucleation and Coalescence of HgI2 onto Amorphous Substrates. *J. Cryst. Growth* **2008**, *310* (7–9), 1691–1696. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.12.005.

(191) Fornaro, L.; Aguiar, I.; Pérez Barthaburu, M.; Pereira, H. B. Synthesis of Mercuric Iodide and Bismuth Tri-Iodide Nanoparticles for Heavy Metal Iodide Films Nucleation. *Cryst. Res. Technol.* **2011**, *46* (12). https://doi.org/10.1002/crat.201100297.

(192) Aguiar, I.; Fornaro, L. Bismuth Tri-Iodide Nanoparticles Synthesized from Octadecene Suspension. *MRS Proc.* **2012**, *1409*. https://doi.org/doi:10.1557/opl.2012.779.

(193) Fornaro, L.; Aguiar, I.; Barthaburu, M. P.; Olivera, A.; Galain, I.; Mombrú, M. Crystalline Nanostructures of Heavy Metal Iodides. *J. Cryst. Growth* **2014**, *401*, 489–493. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.02.025.

(194) Bethencourt, L.; Aguiar, I.; Pérez Barthaburu, María Oreggioni, D.; Costa de Santana, R.; Queiroz Maia, L. J.; Fornaro, L. From a Novel Synthesis Method for Bismuth Tri-Iodide Nanoparticles to a Solution-Processed Hybrid Material: BiI3-Conducting Polymer. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*

(195) Pérez Barthaburu, M.; Galain, I.; Aguiar, I.; Bentos Pereira, H.; Bethencourt, L.; Miranda, P. B.; Sampaio, M. F. B.; Fornaro, L. Hybrid β-HgS Nanoparticles and P3HT Layers for Solar Cells Applications. *Nano-Structures & Nano-Objects* **2017**, *10*, 15–21. https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2017.02.001.

CAPÍTULO 2:

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CALCOHALOGENUROS NANOESTRUCTURADOS

2.1. Introducción al capítulo

En el capítulo 1 de esta Tesis se presentó un exhaustivo resumen de las técnicas de síntesis empleadas para obtener nanoestructuras de BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$. Fue durante el transcurso de esta Tesis que surgieron en la literatura varias de las técnicas que se discutieron, como por ejemplo la síntesis de nanocristales en medio apolar. Si bien la mayoría hacen uso del método solvotérmico, es claro que partiendo de precursores separados de Bi, S, y I no existe una sistematización que permita predecir qué compuesto se va a obtener, cuando no se obtienen mezclados, además del BiOI como impureza recurrente. Un ejemplo claro es la relación molar de los precursores, donde en casos con exceso de yodo se obtiene la fase deficiente en el mismo, $Bi_{19}S_{27}I_3$. Por esta razón, y por los resultados obtenidos previamente que aseguraban la obtención de BiSI como único compuesto cristalino, es que se decidió abordar la síntesis de nanoestructuras de BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$ de acuerdo a los objetivos propuestos con la metodología descrita debajo:

Para BiSI:

- Emplear la síntesis solvotérmica con MEG como solvente y los precursores Bi_2S_3 e I_2, previamente desarrollada en el Grupo para obtener BiSI. Utilizar DRS para determinar el *band gap* de BiSI.

-Variar la morfología del precursor Bi_2S_3 con el fin de obtener BiSI de morfologías diferentes, producto del Bi_2S_3 actuando como plantilla auto-sacrificable y comprobar dicho mecanismo. Comparar las medidas de *band gap* obtenido por DRS con las diferentes morfologías.

-Determinar la influencia de los otros parámetros de reacción (MEG, I_2, presión del autoclave) en la formación de BiSI. Variar tanto la cantidad como tipo de precursor y solvente. Cambiar el reactor autoclave por un reactor abierto. Además estudiar tiempos intermedios de reacción. Identificar los productos obtenidos mediante XRD y SEM.

-Proponer un mecanismo de formación de nanoestructuras de BiSI. Estudiar la cristalografía y morfología de los compuestos obtenidos en las diferentes condiciones de síntesis. Estudiar los componentes en solución antes y después de la reacción.

Para $Bi_{19}S_{27}I_3$:

-Desarrollar una síntesis de nanoestructuras de $Bi_{19}S_{27}I_3$ a partir del método en solución *hot-injection*, que utilice agua como solvente. Variar precursores de Bi, S, e I, además del *capping agent*, y determinar su influencia en la obtención de $Bi_{19}S_{27}I_3$. Identificar los productos obtenidos mediante XRD y SEM.

-Determinar las propiedades optoelectrónicas de las nanoestructuras obtenidas de $Bi_{19}S_{27}I_3$. Utilizar DRS para determinar el *band gap* de $Bi_{19}S_{27}I_3$.

2.2. Técnicas y equipos utilizados para la caracterización

Los productos sólidos obtenidos, y los correspondientes productos secundarios, cuando correspondió, fueron caracterizados por las siguientes técnicas:

Difracción de rayos X de polvo (XRD) - Difractómetro PANalytical Empyrean equipado con un tubo de rayos X de ánodo de cobre con radiación Cu(Kα) (λ = 1.5418 Å), para determinar identidad y cristalinidad de los compuestos sintetizados. Departamento de Desarrollo Tecnológico, CURE, Udelar. Los datos de XRD fueron refinados mediante el método de Rietveld utilizando el software GSAS-II[1].

Microscopía electrónica de barrido (SEM) - Microscopio JEOL 5900 Low Vacuum con una sonda de espectrometría de dispersión de energía (EDS) Ultra Dry Thermo Scientific EDS probe, NSS 2.3 X-Ray Microanalysis software, para determinar la morfología, distribución de tamaños, y composición química local. Las muestras en polvo se depositaron directamente sobre cinta conductora de carbono en porta muestras cilíndricos de cobre. En algunos casos se recubrieron con oro evaporado para prevenir estática en la adquisición de imágenes. Unidad de Microscopía Electrónica, Facultad de Ciencias, Udelar.

Microscopía electrónica de barrido por transmisión (STEM) – Microscopio JEOL 2100 con cañón de electrons de LaB_6, con una sonda de EDS Oxford Instruments. Se utilizó para determinar la morfología, cristalinidad local, y composición química local. Los espécimenes se prepararon por *drop casting* de una suspensión de las muestras de polvo en EtOH, sobre grillas de cobre recubiertas con carbono de 200 *mesh*. Departamento de Desarrollo Tecnológico, CURE, Udelar.

Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (DRS) – Espectrómetro Shimadzu 2600 UV con accesorio de esfera integradora y blanco de Spectralon®. Las muestras fueron mezcladas con KBr con ayuda de un mortero de ágata y esparcidas sobre un porta muestras para muestras en polvo que tiene una ventana de cuarzo. Departamento Estrella Campos, Facultad de Química, Udelar.

Análisis elemental – Analizador Thermo Scientific Flash 2000 CHNS-O Analyzer. Se empleó para estudiar el contenido de azufre y carbono. Departamento Estrella Campos, Facultad de Química, Udelar.

Espectroscopía UV-Vis en solución – Espectrómetro UV-Vis Genesys 10S con lámpara de Xe. Utilizado para estudiar compuestos disueltos en los medios de reacción. Departamento Estrella Campos, Facultad de Química, Udelar.

Espectroscopía FT-IR de reflectancia difusa (FT-IR) – Espectrómetro Shimadzu IRPrestige-21, con un accesorio de reflectancia difusa DiffusIR Pike Technology fue utilizada para estudiar las mezclas de reacciones y algunos de los productos. Las muestras fueron mezcladas con KBr con ayuda de un mortero de ágata para diluirlas. DETEMA, Facultad de Química, Udelar.

2.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE Bi_2S_3

El Bi_2S_3 se utilizó como precursor para la síntesis de BiSI tanto en método solvotérmico como en solución. Se obtuvo Bi_2S_3 de diferentes morfologías mediante diferentes métodos de síntesis. Siendo este precursor un elemento clave en la formación de BiSI, se considera pertinente detenerse en explicar los diferentes métodos de síntesis.

2.3.1. Síntesis de Bi_2S_3 por el método solvotérmico – 1

2.3.1.1. Método experimental

Reactivos:

$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ – de síntesis propia

Tiourea – Merck, p.a >99.5%

Urea – Fluka, >99%

Monoetilenglicol (MEG) – Dorwill, min. 98%

Agua destilada

Etanol – Carlo Erba, for analysis ACS

Materiales y Equipos:

Horno tubular de confección propia en el Grupo

Reactor autoclave de acero 316 de confección propia

Contenedor de teflón de 30 mL de confección propia

Procedimiento:

Se disolvieron 0.73 g de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ en 5 mL de MEG. Por otro lado, se disolvieron 0.49 g de tiourea en 10 mL de agua destilada. La solución de tiourea se agregó lentamente gota a gota con agitación, a la solución de bismuto, formándose un complejo de color naranja. Luego se agregaron 0.91 g de urea y se agitó hasta disolución total. Se trasvasó la solución al contenedor de teflón que se coloca dentro del autoclave. El autoclave se llevó al horno a 120 ^oC por 20 h.

Luego de pasado este tiempo y enfriado el reactor, se obtuvo un sólido negro con un sobrenadante incoloro. Se centrifugó para separar el sólido de la solución y se lavó dicho sólido con agua destilada varias veces seguido de etanol con sonicado para remover cualquier impureza remanente. Finalmente se secó en estufa a 60 ^{o}C.

2.3.1.2. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión

El porcentaje de rendimiento de la reacción fue del orden de 100%. Se obtuvo Bi_2S_3 cristalino sin otros compuestos detectables mediante XRD, por lo que se considera que la reacción da Bi_2S_3 en fase pura. El Bi_2S_3 obtenido presenta morfología de nanovarillas (NV), que tienen un ancho promedio de 54 nm. En el Anexo I se puede ver en la Figura AI-1 el difractograma de rayos X, y una imagen de TEM representativa con el histograma de medidas. Este Bi_2S_3 se denominará de ahora en más **BS1**. La síntesis de nanoestructuras de Bi_2S_3 está más que reportada en la literatura, y en particular esta síntesis se adaptó de Zhu *et al.*[2].

2.3.2. Síntesis de Bi_2S_3 por el método solvotérmico – 2

2.3.2.1. Método experimental

<u>Reactivos:</u>

$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ – Aldrich, 98%

Tiourea – Merck, p.a >99.5%

Urea – Fluka, >99%

Monoetilenglicol (MEG) – Dorwill, min. 98%

Agua destilada

Etanol – Carlo Erba, for analysis ACS

<u>Materiales y Equipos:</u>

Horno tubular de confección propia

Reactor autoclave hidrotérmico con cámara de PTFE Well & J. Technology

Procedimiento:

Se disolvieron 3.65 g de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ en 25 mL de MEG. Por otro lado, se disolvieron 2.45 g de tiourea en 50 mL de agua destilada. La solución de tiourea se agregó lentamente gota a gota con agitación, a la solución de bismuto, formándose un complejo de color naranja. Luego se agregaron 4.55 g de urea y se agitó hasta disolución total. Se trasvasó la solución al contenedor de teflón que se coloca dentro del autoclave. El autoclave se llevó al horno a 120 ^oC por 20 h. Luego de pasado este tiempo y enfriado el reactor, se obtuvo un sólido negro con un sobrenadante incoloro. Se centrifugó para separar el sólido de la solución y se lavó dicho sólido con agua destilada varias veces seguido de etanol con sonicado para remover cualquier impureza remanente. Finalmente se secó en estufa a 60 ^oC.

2.3.2.2. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión

El porcentaje de rendimiento de la reacción fue del orden del 100%. Se obtuvo Bi_2S_3 cristalino sin otros compuestos detectables mediante XRD, por lo que se considera que la reacción da Bi_2S_3 sin detectar ninguna impureza. El Bi_2S_3 obtenido en este caso presentó morfología jerárquica, con NV de pocas decenas de nm de ancho arregladas en forma de esferas de diámetro promedio de 3.3 µm, con las NV dispuestas en forma radial. A esta estructura jerárquica le llamaremos nanoflores (NF). En el Anexo I se puede ver en la Figura AI-2 la difracción de rayos X, e imágenes de SEM y TEM representativas con los histogramas de medidas. Este Bi_2S_3 se denominará de ahora en más **BS2**. En el trabajo de Zhu *et al.*[2] obtienen diferentes morfologías cambiando el precursor de azufre, que adjudican a la diferente reactividad de éstos. En el caso del escalado, el intercambio de calor con el horno se da de forma diferente al tener un mayor volumen del reactor, y eso pudo haber afectado la forma en que nuclearon los nanocristales de Bi_2S_3.

2.3.3. Síntesis de Bi_2S_3 por el método de *hot-injection*

2.3.3.1. Método experimental

Reactivos:

Neodecanoato de Bismuto – Sigma Aldrich, 98%

Azufre – Aldrich, 100 Mesh, Reagent grade

Oleilamina – Aldrich, technical grade 70%

Ácido oleico – Sigma-Aldrich, technical grade 90%

Octadeceno – Sigma-Aldrich, technical grade 90%

Acetato de etilo – Dorwill, para análisis ACS

Etanol – Carlo Erba, for analysis ACS

Tolueno – Dorwill, para análisis ACS

Gas Argón comprimido de alta pureza

Materiales y Equipos:

Plancha magnética IKA modelo C-MAG HS7

Balón de 3 bocas de 200 mL

Sistema de atmósfera inerte

Procedimiento:

Se utilizó una técnica ya adaptada por el Grupo [3] de un trabajo previo [4]. Brevemente, 0.94 g de neodecanoato de bismuto se agregaron a un balón de 200 mL. Luego se añadieron 100 mL de octadeceno (ODE) y 25 mL de ácido oleico (AO). Esta solución se colocó en atmósfera inerte de argón y se llevó a 180 ^oC con agitación constante. Por otra parte, se disolvieron con agitación constate, 0.19 g de azufre en 12.5 mL de oleilamina (OLA). Una vez alcanzados los 180 ^oC, se inyectaron 10 mL de la solución de azufre al balón y luego de 40 s se retiró el balón de la fuente de calor enfriando rápidamente en baño de hielo. Se obtuvo una suspensión marrón oscura que se trasvasó a 100 mL de tolueno fraccionado en vasos de bohemia de 25 mL, para una mejor disipación del calor y suspensión de las nanopartículas. Se indujo la decantación de la mezcla de

reacción con acetato de etilo:etanol (1:1; v:v), después de lo cual se separó el sólido por centrifugación. Se repitió este procedimiento de suspensión-decantación para eliminar los componentes orgánicos de las nanopartículas y se secó el producto en una estufa a 60 ^{o}C.

2.3.3.2. Caracterización, resultados y discusión

El diagrama de XRD muestra sólo la fase cristalina correspondiente a Bi_2S_3. Este difractograma también muestra un ensanchamiento de las reflexiones con respecto a las reflexiones de los productos BS1 y BS2, lo que sugiere que el material obtenido es de tamaño nanométrico menor. Esto se comprobó mediante la caracterización por TEM, donde las nanopartículas (NP) crecen de forma bimodal con 5 nm de ancho promedio y 40 nm de largo promedio. A diferencia de las NV en BS1 y las NV que componen las NF en BS2, las NP sintetizadas en solución tienen una distribución de tamaños más homogénea, que se puede ajustar a una función gaussiana, obteniendo un valor promedio de ancho de (4.6 ± 2.0) nm. En el Anexo I se puede ver en la Figura AI-3 el difractograma de rayos X, e imágenes de TEM representativas con el histograma de medidas. Este Bi_2S_3 se denominará de ahora en más **BS3**. Manejando el tiempo de reacción y la temperatura se puede ajustar el tamaño de NP, y a los efectos de comparar con las NV más grandes de BS1 y las NF de BS2, estas condiciones de reacción fueron satisfactorias para la obtención de NP de Bi_2S_3.

2.4. SÍNTESIS DE BiSI POR EL MÉTODO SOLVOTÉRMICO

2.1.1. Método experimental

Reactivos:

Bi_2S_3 – sintetizado en el laboratorio (BS1)

Yodo – Sigma-Aldrich, ≥99.8%

Monoetilenglicol (MEG) – Dorwill, min. 98%

Etanol – Carlo Erba, for analysis ACS

Materiales y Equipos:

Horno tubular de confección propia

Reactor autoclave de acero 316 de confección propia

Contenedor de teflón de 30 mL de confección propia

Procedimiento:

Se pesaron 0.34 g de Bi_2S_3 en el contenedor de teflón. Por otro lado, se pesaron 0.34 g de yodo y se trasvasaron al contenedor de teflón. Se agregaron 15 mL de MEG. Se colocó el contenedor dentro del autoclave, que se lleva al horno a 180 ^oC por 20 h. Luego de pasado este tiempo y enfriado el reactor, se obtuvo un sólido negro con un sobrenadante marrón oscuro. Se centrifugó para separar el sólido de la solución y se lavó dicho sólido con etanol varias veces con sonicado para remover el MEG y compuestos remanentes. Finalmente se secó en estufa a 60 ^oC. El código para esta muestra será **NV_AC_20**, por producirse a partir de NV de Bi_2S_3 (BS1), en autoclave, por 20 horas.

2.1.2. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión

NV_AC_20 se estudió por XRD y se obtuvo el difractograma correspondiente a BiSI sin otros compuestos cristalinos presentes (Figura 2-1). Se realizó el ajuste por el método de Rietveld y se

confirmó el BiSI según el PDF 43-0652 con un coeficiente de ajuste (R_w) de 2.42 % y *Goodness of Fit* (GOF) de 1.83 (en el Anexo II se encuentra el difractograma ajustado en la Figura AII-1). Al observar por TEM, se ven nanovarillas independientemente del precursor de Bi_2S_3 utilizado. Se observaron las muestras también por HR-TEM y SAED y se midieron las distancias interplanares de las nanovarillas cristalinas, encontrándose distancias interplanares de 4.26 Å y 2.98 Å correspondientes a los planos *(2 0 0)* y *(2 0 1)* de BiSI, respectivamente, según la ficha PDF 43-0652. Lee *et al.*[6] son los primeros en presentar resultados similares de nanovarillas de BiSI obtenidas por el método hidrotérmico, con una distancia interplanar observada por HR-TEM corresponde al plano *(1 2 -1)*.

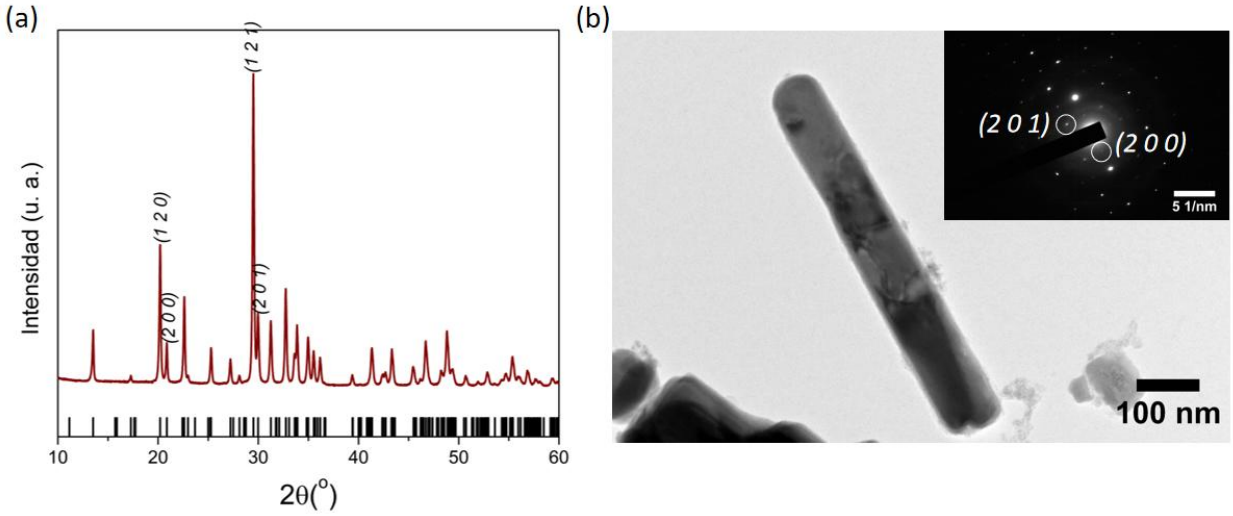


Figura 2-1. (a) XRD del producto obtenido por la síntesis solvotérmica a 180 °C por 20 h (NV_AC_20). Se marcan los planos más importantes según la ficha PDF 43-0652 (que se grafica como barras en negro) y los que se observan en la imagen de SAED. (b) Imagen de TEM de una nanovarilla de BiSI con la respectiva difracción de electrones SAED (inserto) con los planos *(2 0 1)* y *(2 0 0)* marcados.

Cuando se observa por SEM, sin embargo, además de las nanovarillas se observan esferas de diámetro promedio de 3 µm (Figura 2-2a), que tras un estudio de EDS en modo de mapeo se observa diferencialmente cómo las esferas no contienen ni bismuto, ni azufre ni yodo, pero sí una cantidad considerable de carbono (Figura 2-2b). Este producto se estudió también por microscopía Raman confocal y se observaron las bandas correspondientes a carbono 1300 cm^{-1}

(D) y 1600 cm^{-1} (G)[7] en las partículas esféricas (Figura 2-2c). Es así como con estos resultados se concluye que la síntesis solvotérmica de BiSI a 180 ^oC y 20 h de reacción forma partículas de carbono amorfo. Se estudió el origen de dichas partículas, que podían provenir del MEG reaccionando de alguna forma en las condiciones de reacción. Para ello se realizaron 4 experimentos: primero, se estudió el Bi_2S_3 de partida para saber si el carbono era una contaminación del precursor, y bajo SEM no se observaron las características partículas de carbono. Segundo, se colocó sólo el MEG en el autoclave por 20 horas a 180 ^oC y se vio que no aparecía sólido luego del tiempo transcurrido. Finalmente, se puso MEG y I_2 en las mismas condiciones de síntesis y luego de 20 horas se obtuvo un sólido negro que al caracterizarlo por XRD no dio señal, evidenciando su carácter amorfo, y por SEM, donde se observaron las partículas del mismo tamaño que en el producto de BiSI. Además, el EDS demostró que contenían sólo carbono, y la microscopía Raman demostró que tienen la misma composición que las partículas observadas en el producto con BiSI. Finalmente se le hizo FT-IR y las bandas de vibración observadas son las mismas que aparecen al caracterizar el compuesto con BiSI (Figura AII-2 del Anexo II). Adicionalmente, se puso MEG y NH_4I (que provee sólo el anión yoduro I^- al medio de reacción) en las mismas condiciones de síntesis y no se obtuvo sólido luego de 20 h a 180 ^oC. A partir de todos estos experimentos y de revisión bibliográfica[8] donde se encuentra que en la especiación del yodo en glicoles se genera el anion I_3^-, se puede concluir que el yodo en especie I_3^- reacciona con el MEG para dar la formación de carbono amorfo. Los reportes sobre formación de carbono amorfo por método solvotérmico siempre refieren al uso de catalizadores metálicos, no encontrándose en la literatura una referencia a elementos no metálicos como los halógenos, por lo que el mecanismo por el cual el yodo reaccionaría para dar la formación de estas partículas es una incógnita. La formación de estas partículas amorfas escapa al alcance de esta Tesis y se tomará el producto de la síntesis de BiSI por método solvotérmico como un **nanocompósito BiSI/C**. Hasta ahora no se ha visto en la literatura ningún otro reporte donde se sintetice o se estudie un nanocompósito de BiSI de estas características. Sí se ha estudiado la síntesis de BiSI en un medio solvotérmico con MEG y óxido de grafeno, pero éste se agrega al medio de reacción y según los autores, el MEG actúa como "*linker*" entre las NV de BiSI en crecimiento y las láminas de óxido de grafeno[9].

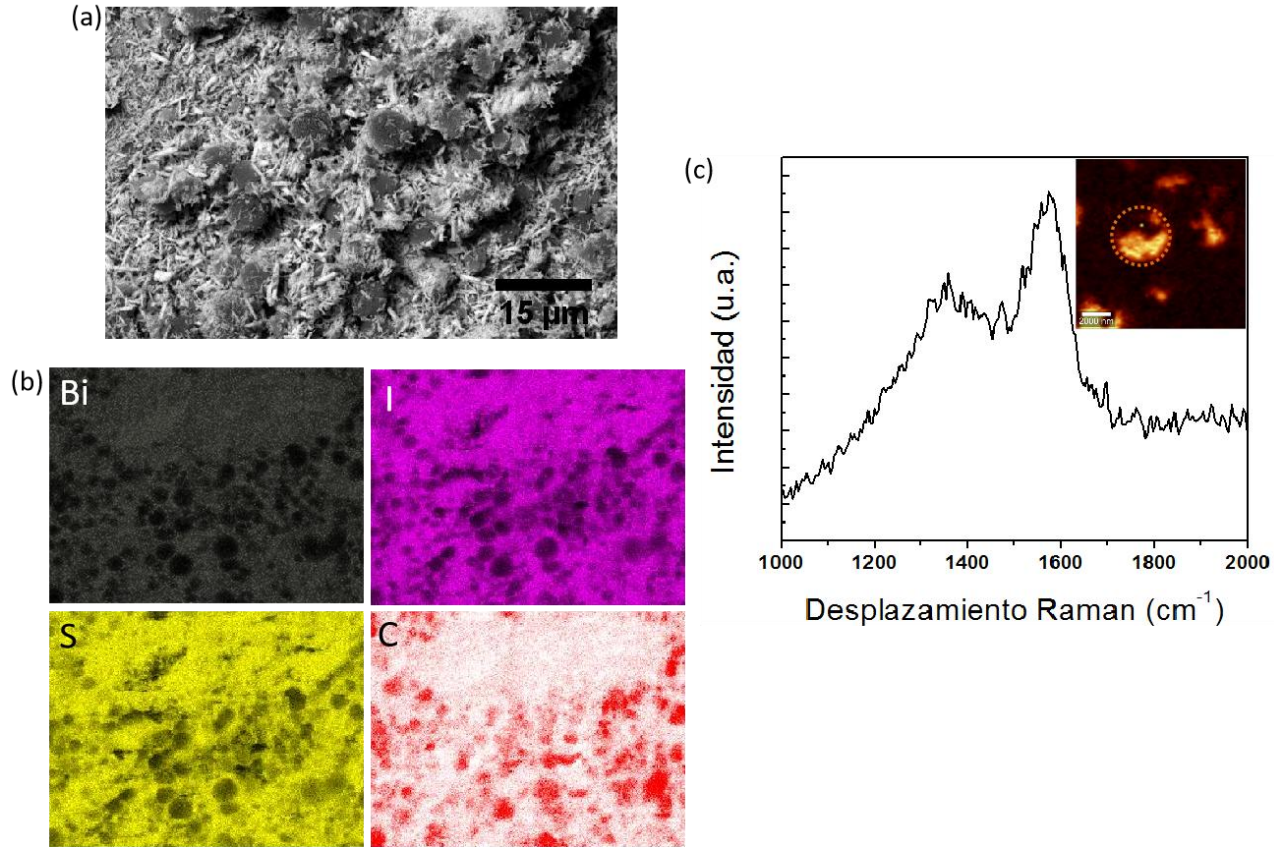


Figura 2-2. (a) Imagen de SEM (electrones retrodispersados) del producto obtenido por la síntesis solvotérmica a 180 °C por 20 h NV_AC_20. (b) Mapeo de EDS del producto obtenido por la síntesis solvotérmica a 180 °C por 20 h NV_AC_20. En rojo se observan las partículas esféricas que contienen mayoritariamente carbono. (c) Espectro Raman de las partículas de carbono presentes en producto obtenido por la síntesis solvotérmica a 180 °C por 20 h. En el inserto se observa la imagen hiperespectral de microscopía Raman confocal de la partícula, marcada con un círculo punteado rojo.

2.5. SÍNTESIS DE BiSI POR EL MÉTODO EN SOLUCIÓN

2.5.1. Método experimental

Reactivos:

Bi_2S_3 – sintetizado en el laboratorio (BS1)

Yodo – Sigma-Aldrich, ≥99.8%

Monoetilenglicol (MEG) – Dorwill, min. 98%

Etanol – Carlo Erba, for analysis ACS

Materiales y Equipos:

Plancha magnética IKA C-MAG HS7

Balón de 2 bocas de 50 mL

Refrigerante

Procedimiento:

Se pesaron 0.34 g de Bi_2S_3 en el balón de 2 bocas. Por otro lado, se pesaron 0.34 g de yodo y se trasvasaron a un balón. Se agregaron 15 mL de MEG. Se colocó el balón tapado con el refrigerante en un baño de aceite sobre una plancha calefactora, que se llevó a 180 ^oC por 20 h. Luego de pasado este tiempo y enfriado el balón, se obtuvo un sólido negro con un sobrenadante naranja. Se centrifugó para separar el sólido de la solución y se lavó dicho sólido con etanol varias veces con sonicado para remover el MEG y compuestos remanentes. Finalmente se secó en estufa a 60 ^oC. El código para esta muestra será **NV_SN_20**, por producirse a partir de NV de Bi_2S_3 (BS1), en solución, por 20 horas.

2.5.1. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión

El sólido negro obtenido se estudió por XRD y se obtuvo el difractograma correspondiente a BiSI sin otros compuestos cristalinos presentes (Figura 2-3a). Se realizó el refinamiento por el método

de Rietveld y se obtuvo un ajuste a la fase de BiSI (PDF 43-0652) con un R_w de 2.67% y un GOF de 2,30 (en el Anexo II se encuentra el difractograma ajustado en la Figura AII-3). Al observar por TEM se ven NV, y con HR-TEM se midieron los planos de las NV cristalinas, encontrándose distancias interplanares correspondientes a BiSI según la ficha PDF 43-0652 (Figura 2-3b). En este caso los planos *(2 2 0)* y *(0 3 1)* corresponden a las distancias interplanares 3.28 *Å* y 2.65 *Å*, respectivamente. Cuando se observa por SEM, se observan solo NV sin presencia de las partículas de carbono observadas en el producto de la síntesis por el método solvotérmico (Figura 2-3c). También se hizo mapeo elemental por EDS y se corroboró sólo la presencia de los elementos Bi, S e I (que se puede ver en el Anexo II Figura AII-4). Se concluye que la síntesis en solución de BiSI a 180 ^{o}C y 20 h de reacción forma exclusivamente NV de BiSI. A este producto se lo denominará **BiSI**.

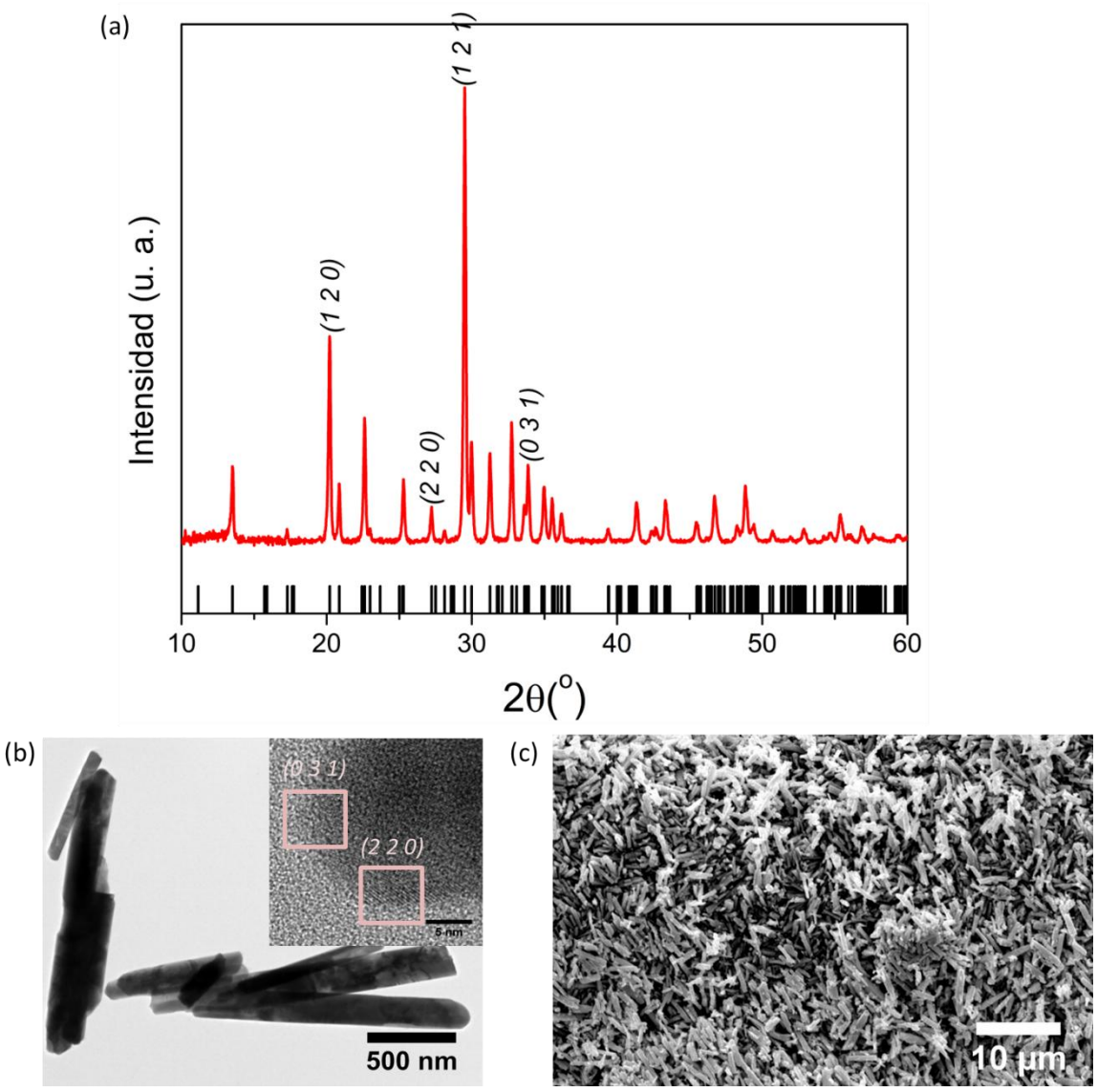


Figura 2-3. (a) XRD del producto obtenido por la síntesis en solución a 180 °C por 20 h. Se marcan los planos de mayor intensidad según la ficha PDF 43-0652 (que se grafica como barras en negro) y los que se miden en la imagen de HR-TEM. (b) Imagen de TEM y HR-TEM (inserto) de nanovarillas de BiSI con los planos (0 3 1) y (2 2 0) marcados. (c) Imagen de SEM de NV de BiSI obtenidas por la síntesis en solución a 180 °C por 20 h.

La síntesis de BiSI en fase cristalina pura es un logro no trivial, ya que en varios reportes aparece la mezcla de BiSI-BiOI[6], BiSI-$Bi_{19}S_{27}I_3$[10], o incluso BiSI-BiI_3[11]. Además, este método de síntesis en solución es simple de implementar y como se verá más adelante, se puede realizar en una hora, reduciendo considerablemente los costos energéticos y de tiempo.

2.6. ESTUDIO DEL MECANISMO DE CRECIMIENTO DE NANOVARILLAS DE BiSI

Con el objetivo de obtener diferentes morfologías de nanocristales de BiSI, y probar la hipótesis de que el crecimiento de estos nanocristales se da a partir del Bi_2S_3 actuando como plantilla auto-sacrificable, es que se realizaron las síntesis tanto en método solvotérmico como en solución partiendo de diferentes morfologías de Bi_2S_3: nanovarillas (BS1), nanoflores (BS2), y nanopartículas (BS3). Estas morfologías se obtuvieron por los métodos descritos en la Sección 2.3. Para todas las síntesis estudiadas, la morfología obtenida de los nanocristales de BiSI fue de varillas, por lo que se profundizó en el estudio del crecimiento de NV de BiSI, investigando el rol de todos los componentes de la reacción. En la Tabla 2-1 se detallan las síntesis realizadas. El procesamiento de los productos obtenidos (Muestra) se realizó para todos los casos de la misma forma que se detalla en la sección anterior. En esta sección, se obviará la presencia de las partículas de carbono en los casos de síntesis solvotérmica, y sólo se estudiará el compuesto cristalino BiSI.

Tabla 2-1. Resumen de condiciones de síntesis para las diferentes pruebas realizadas para el estudio del crecimiento de NV de BiSI.

Muestra	Método de síntesis	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Precursor de Bi_2S_3	Precursor de yodo	Estequiometría Bi:I
NV_AC_1	Solvotérmico	**1**	180	Nanovarillas	I_2	1:3
NV_AC_3	Solvotérmico	**3**	180	Nanovarillas	I_2	1:3
NV_AC_6	Solvotérmico	**6**	180	Nanovarillas	I_2	1:3
NV_AC_10	Solvotérmico	**10**	180	Nanovarillas	I_2	1:3
NV_AC_20	Solvotérmico	20	180	Nanovarillas	I_2	1:3
NF_AC_1	Solvotérmico	**1**	180	Nanoflores	I_2	1:3
NF_AC_3	Solvotérmico	**3**	180	Nanoflores	I_2	1:3
NF_AC_6	Solvotérmico	**6**	180	Nanoflores	I_2	1:3
NF_AC_10	Solvotérmico	**10**	180	Nanoflores	I_2	1:3
NF_AC_20	Solvotérmico	20	180	Nanoflores	I_2	1:3
NF_SN_1	Solución	**1**	180	Nanoflores	I_2	1:3
NF_SN_3	Solución	**3**	180	Nanoflores	I_2	1:3

NF_SN_6	Solución	**6**	180	Nanoflores	I_2	1:3
NF_SN_10	Solución	**10**	180	Nanoflores	I_2	1:3
NF_SN_20	Solución	20	180	Nanoflores	I_2	1:3
NP_AC_20	Solvotérmico	20	180	Nanopartículas	I_2	1:3
NP_SN_20	Solución	20	180	Nanopartículas	I_2	1:3
NP_SN_20_AI	Solución (atm inerte)	20	180	Nanopartículas	I_2	1:3
BiSI- NH_4I	Solvotérmico	20	180	Nanoflores	**NH_4I**	1:3
BiSI-1:1	Solvotérmico	20	180	Nanoflores	I_2	**1:1**
B1	Solución	20	180	**$Bi(NO_3)_3$, tiourea**	I_2	1:3
B2	Solución	20	180	**$Bi(neo)_3$, azufre**	I_2	1:3
BiSI-ODE	Solución (ODE)	1	**180**	Nanoflores	I_2	1:3
BiSI-H2O	Solvotérmico	20	**180**	Nanovarillas	I_2	1:3
NF_SN_1_220	Solución	1	**220**	Nanoflores	I_2	1:3
NF_SN_3_220	Solución	3	**220**	Nanoflores	I_2	1:3
NF_SN_6_220	Solución	6	**220**	Nanoflores	I_2	1:3
NF_SN_6_220	Solución	10	**220**	Nanoflores	I_2	1:3
NF_SN_6_220	Solución	20	**220**	Nanoflores	I_2	1:3

2.6.1. Efecto del tiempo y morfología del precursor de Bi_2S_3 en la formación de BiSI

2.6.1.1. Nanovarillas de Bi_2S_3 como precursor

Se estudiaron tiempos intermedios de la reacción original por el método solvotérmico, eligiendo 1, 3, 6, 10 y 20 h (muestras NV_AC_X). Se determinó a partir de los difractogramas de XRD (Figura 2-4a) que se necesitan no menos de 10 h para la formación completa de BiSI mediante el método solvotérmico a partir de NV, con una transición de Bi_2S_3 a BiSI sin atravesar la conversión total intermedia a otro compuesto. Se observó la presencia en mínima cantidad de $Bi_{19}S_{27}I_3$ y BiOI en el transcurso de la reacción (1 y 6 h) que se marcan con asteriscos cyan y naranja, respectivamente, en los difractogramas de la Figura 2-4a. El $Bi_{19}S_{27}I_3$ es una fase termodinámicamente más estable que BiSI[12], por lo que no sorprende su aparición. También es de esperar la ausencia de I_2, debido a que tiene una solubilidad en MEG de 7.2 g/100 mL a T_{amb}. El BiOI, por otro lado, es un compuesto que suele competir en la formación de compuestos yodados de bismuto[6] pero en este caso desaparece a medida que se da la reacción, y el hecho que no sea detectable a 3 h puede indicar que se haya formado cuando se separó el sólido del medio de reacción (la formación de BiOI cuando se tienen compuestos de bismuto yodados se da muy fácilmente por la humedad del ambiente o contacto con agua). Se cuantificó la cantidad de BiSI presente a cada tiempo intermedio de reacción mediante refinamiento de Rietveld (en la Figura AII-5 y Tabla AII-1 del Anexo II se pueden encontrar los difractogramas calculados y los valores de los ajustes) y se observó que ésta aumenta según se observa en la gráfica de la Figura 2-4b. Es importante notar que estos refinamientos llevan asociado un error (no cuantificado) por no considerar en el refinamiento de BiOI o $Bi_{19}S_{27}I_3$ en la cuantificación, lo que hace que a los menores tiempos, probablemente se hayan obtenido valores sobre estimados del % de BiSI. Es por esto que complementariamente se cuantificó la cantidad de azufre mediante análisis elemental (Figura 2-4c) y se observa que ésta disminuye con el tiempo, en forma análoga a cómo aumenta la cantidad de BiSI cuantificada por Rietveld. El desdoblamiento de las cadenas $(Bi_4S_6)_\infty$ del Bi_2S_3 para dar las cadenas dobles características de los calcohalogenuros $(Bi_2S_2I_2)_\infty$ [13], explica la pérdida de azufre hacia el medio de reacción, que luego es removido con los lavados con etanol.

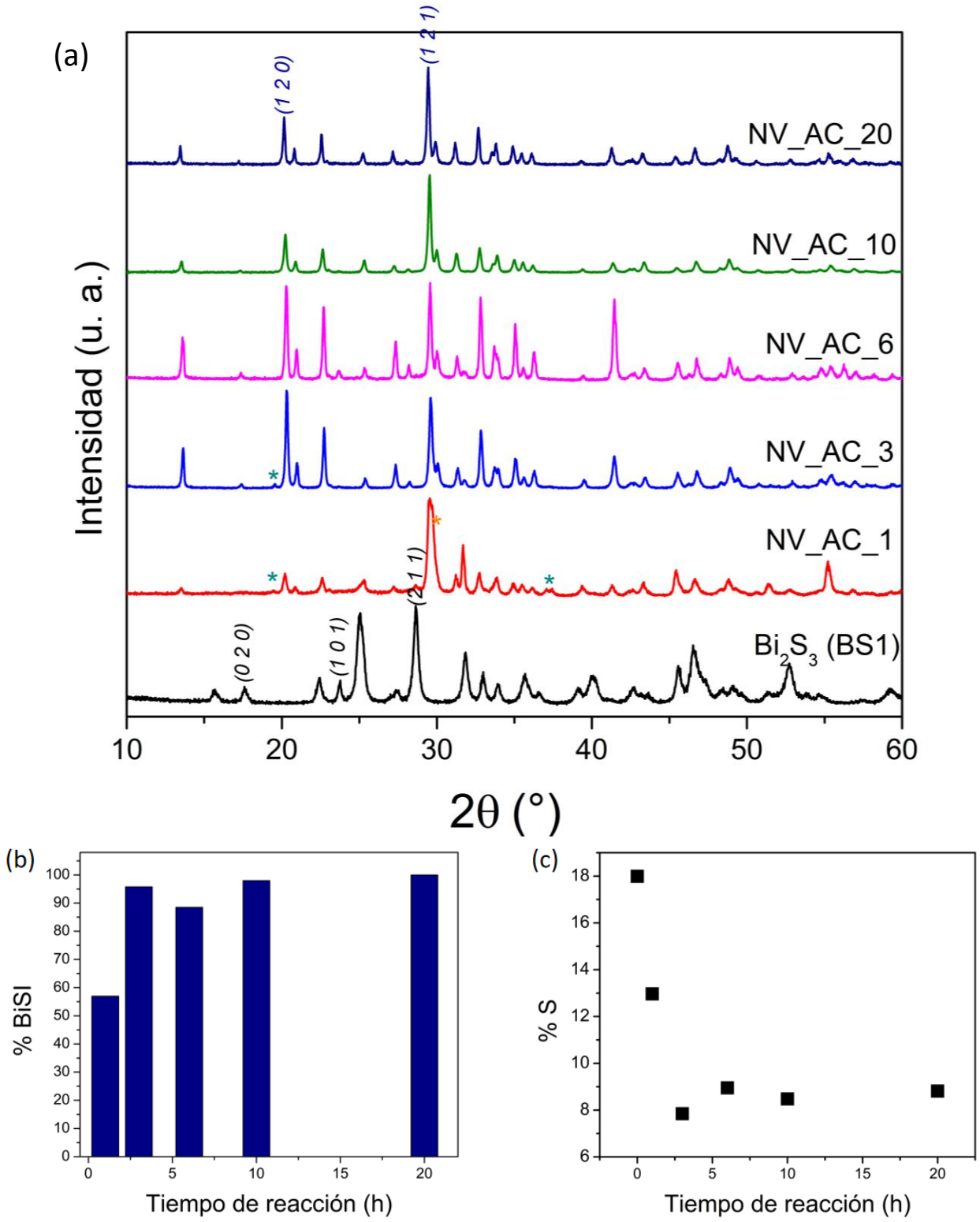


Figura 2-4. (a) Diagramas de XRD de polvo de BiSI sintetizado por método solvotérmico durante 1, 3, 6 y 10 h a partir de NV de Bi_2S_3. Los planos principales que corresponden a BiSI están

marcados en la muestra NV_AC_20 (PDF 43-0652), y los que corresponden a Bi_2S_3 en BS1 (PDF 17-0342). Asterisco naranja corresponde al plano *(1 0 2)* de BiOI (PDF 85-0863) y asteriscos verdes a los planos *(3 0 0)* y *(4 1 1)* de $Bi_{19}S_{27}I_3$ (PDF 73-1157). (b) Porcentaje de BiSI en el producto a diferentes tiempos de reacción, calculado a partir de refinamiento por método de Rietveld de los datos de XRD. (c) Porcentaje de azufre obtenido por análisis elemental de las muestras NV_AC_X (X = diferentes tiempos de reacción).

Como a todos los tiempos, desde el inicio hasta por lo menos 10 h de reacción, se encuentra el Bi_2S_3 presente, se puede concluir que éste no se disuelve completamente en el MEG (la solubilidad de Bi_2S_3 es virtualmente nula en solventes polares[14]), sino que actúa como plantilla auto-sacrificable, prestando su morfología para dar lugar a BiSI. Además, la morfología uniaxial es característica de esta familia de calcohalogenuros debido a su estructura cristalina que comprende cadenas dobles a lo largo del eje c, como se explicó en la introducción. Mediante TEM y SEM se observaron los productos obtenidos y se vio en todos los casos NV (Figura 2-5), con una distribución del ancho de las mismas que ajusta a una función log-normal[15,16] (Histogramas y los correspondientes ajustes se encuentran en la Figura AII-6). Es así que se estima el valor promedio como la mediana, y se obtiene el error asociado a la medida correspondiendo a la mediana de la desviación absoluta[17]. El gráfico de la Figura 2-5a, muestra el aumento del tamaño de las NV, desde una mediana de 47 nm de ancho para las NV de Bi_2S_3 de partida, hasta 132 nm de ancho para el BiSI obtenido luego de 20 h de reacción (NV_AC_20).

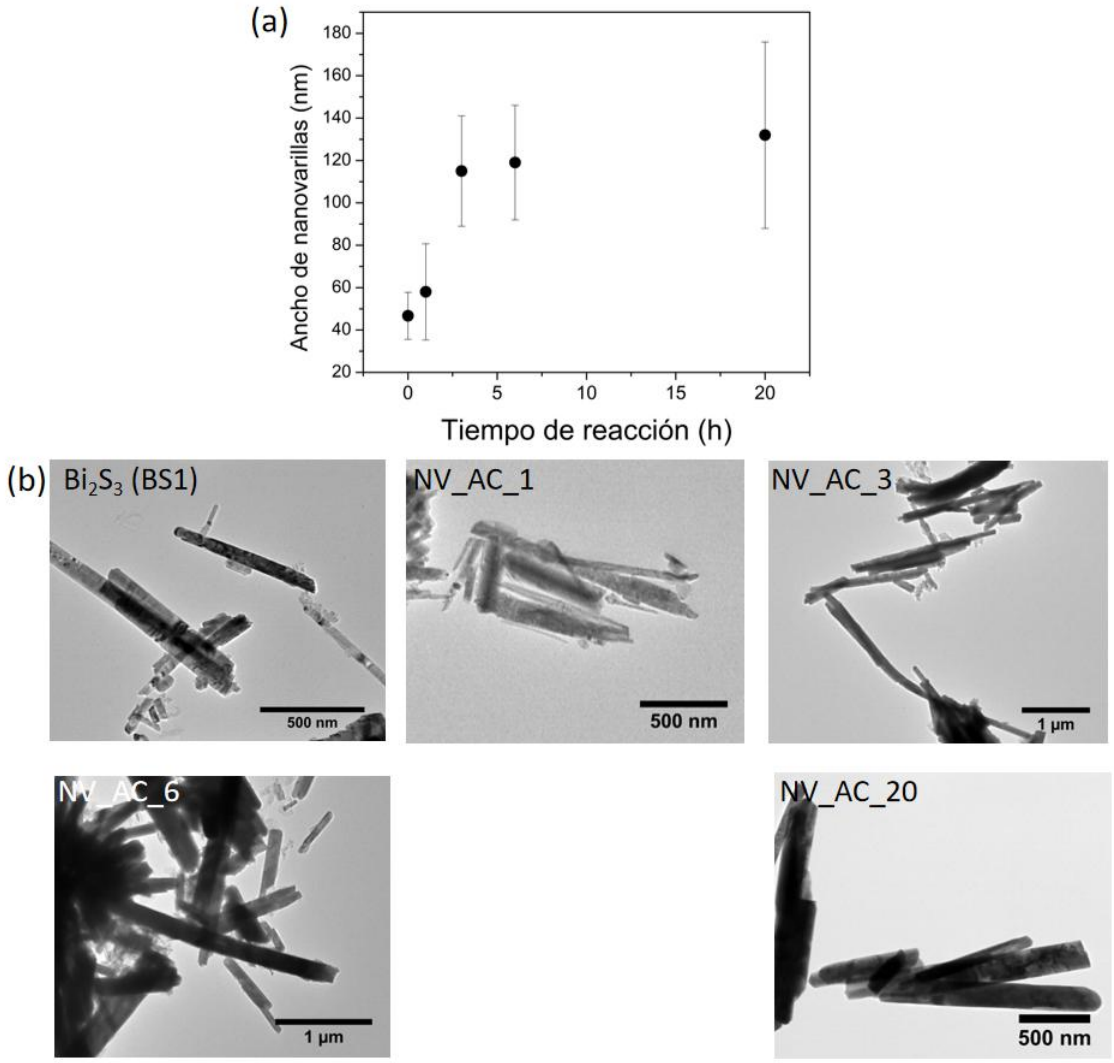
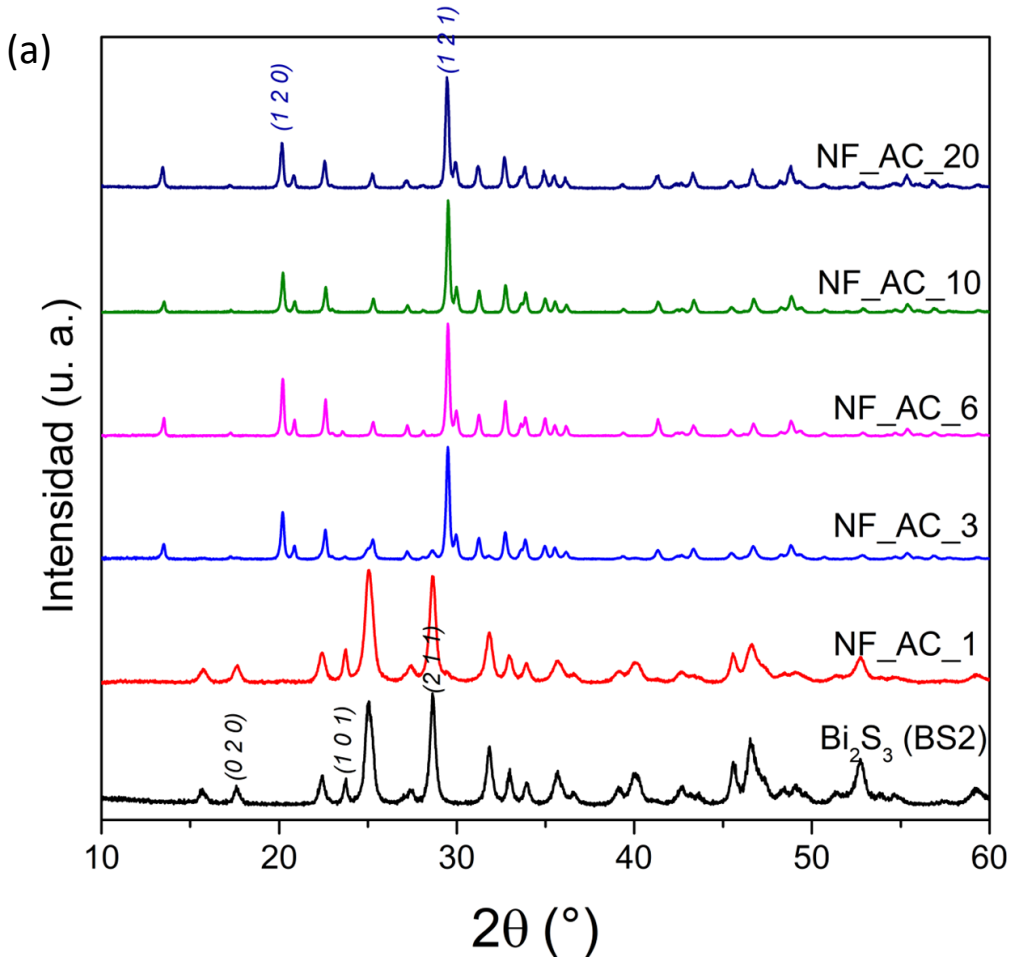


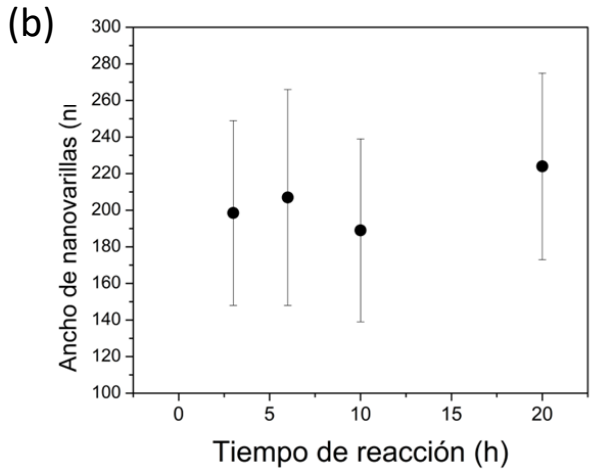
Figura 2-5. (a) Gráfica de ancho de NV versus tiempo de reacción solvotérmica. El tiempo 0 corresponde a NV de Bi_2S_3. El valor calculado es la mediana y el error asociado es la mediana de desviación absoluta. (b) Imágenes de TEM correspondientes a las muestras de Bi_2S_3 BS1 y las síntesis solvotérmicas a 180 ^oC de BiSI a los tiempos 1, 3, 6, y 20 h.

Se puede apreciar que por tres técnicas de caracterización diferentes (XRD, Análisis Elemental, y TEM), se encuentra la misma tendencia, donde a partir de 3 h de reacción en autoclave se tiene el compuesto BiSI cristalino con morfología de NV, de ancho medio por encima de los 100 nm. Prolongar el tiempo de reacción hasta 20 h aumenta levemente el ancho medio, pero considerablemente la dispersión de los tamaños.

2.6.1.2. Nanoflores de Bi_2S_3 como precursor

Cuando se parte de NF de Bi_2S_3, utilizando el método solvotérmico a 180 ^oC y realizando la reacción a diferentes tiempos, se observa la misma tendencia en los difractogramas, presentados en la Figura 2-6a (los refinamientos por el método de Rietveld se presentan en el Anexo II, en la Figura AII-7 y la Tabla AII-2 con las figuras de mérito). Sin embargo, en este caso no se observa la presencia de $Bi_{19}S_{27}I_3$ ni de BiOI, aportando evidencia a la hipótesis de que el BiOI precipitó en el caso de las NV de Bi_2S_3 en el procesamiento de la muestra. La ausencia de reflexiones de otros compuestos cristalinos que no sean Bi_2S_3 o BiSI indica que, dentro de los límites de la técnica de XRD, no existe un intermedio en la conversión de Bi_2S_3 a BiSI. En cuanto a la morfología, es interesante notar que no se mantienen la morfología de NF, si no que BiSI se presenta en forma de NV. Existe una correlación entre las observaciones de XRD y SEM, como se observa en la Figura 2-6b y c. En la primera hora de reacción, cuando la muestra consiste mayoritariamente en Bi_2S_3, las imágenes de SEM muestran las NF características, de 3 μm de diámetro. Luego de 3 h, sin embargo, cuando la fase cristalina de BiSI predomina, casi no se observan NF, pero sí NV. Es importante destacar que al igual que partiendo de NV de Bi_2S_3, cuando se parte de NF de Bi_2S_3 y se da la formación de BiSI, el crecimiento cristalino se detiene una vez formado el BiSI, apenas aumentando a 20 horas de reacción. Las NV de BiSI resultantes en este caso son un poco más anchas que las obtenidas en la sección anterior, alrededor de (200 ± 50) nm, pero con la misma distribución log-normal (histogramas en Figura AII-8 del Anexo II). Al no tener un valor del ancho de las NV que componen las NF de Bi_2S_3, no se puede comparar respecto a ellas. Por otro lado, una vez más la síntesis solvotérmica produce partículas de carbono, que se detectaron por SEM y se cuantificaron respecto a la cantidad de carbono presente en las muestras a diferentes tiempos de reacción partiendo de NF de Bi_2S_3, mediante análisis elemental (gráfico en la Figura AII-9 del Anexo II). Se observó que la formación de partículas de carbono se da antes de la transformación completa de Bi_2S_3 a BiSI, por lo que no se pueden separar los dos procesos utilizando el método solvotérmico para sintetizar BiSI.


(a)
(1 2 0)
(1 2 1)
NF_AC_20
NF_AC_10
NF_AC_6
NF_AC_3
NF_AC_1
Bi2S3 (BS2)
(0 2 0)
(1 0 1)
(2 1 1)
Intensidad (u. a.)
10
20
30
40
50
60
2θ (°)


(b)
Ancho de nanovarillas (nı
300
280
260
240
220
200
180
160
140
120
100
0
5
10
15
20
Tiempo de reacción (h)

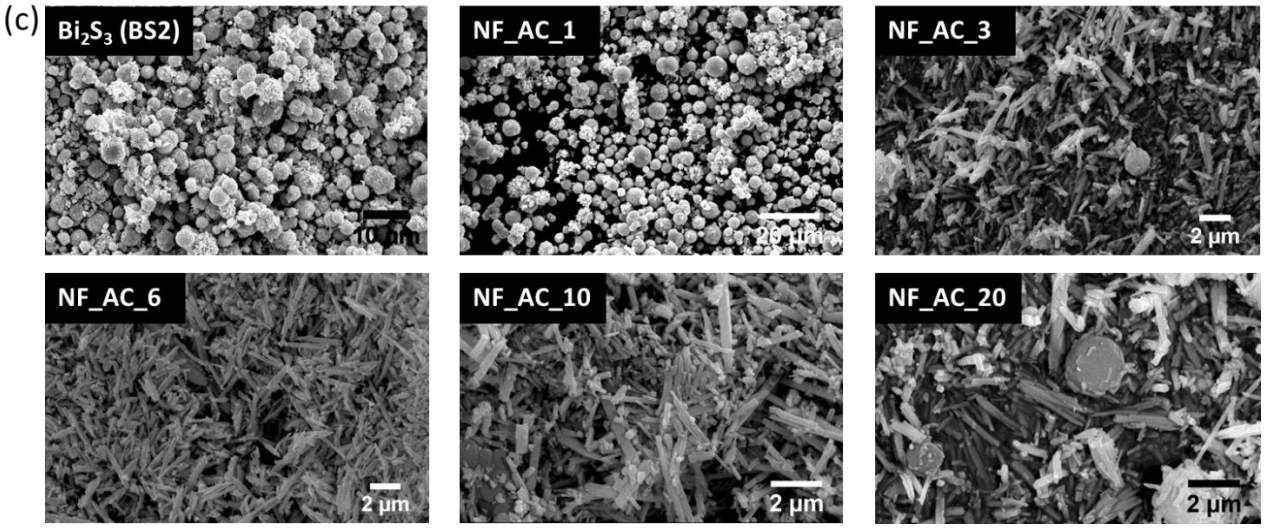


Figura 2-6. (a) Diagramas de XRD de polvo de BiSI sintetizado por método solvotérmico durante 1, 3, 6, 10 y 20 h, frente al Bi_2S_3 de partida. Los planos principales que corresponden a BiSI están marcados en la muestra NF_AC_20 (PDF 43-0652) y los que corresponden a Bi_2S_3 en Bi_2S_3 (BS2) (PDF 17-0342). (b) Gráfica de ancho de NV de BiSI versus tiempo de reacción solvotérmica medidas por SEM. Los tiempos 0 y 1 no se grafican porque la muestra consiste en NF de Bi_2S_3. El valor calculado es la mediana y el error asociado es la mediana de desviación absoluta. (c) Imágenes de SEM de: NF de Bi_2S_3 utilizado como precursor, y muestras NF_AC_X (X = tiempo de reacción).

Se corroboró la identidad composicional de las NF y las NV mediante mapeo elemental por EDS de la muestra NF_AC_3 (Figura 2-7a), donde la nanoflor de la imagen tiene un contenido mayor de azufre, diferencialmente de las NV. Para la muestra NF_AC_3 también se realizó mapeo elemental de EDS en STEM, para obtener una mejor resolución. En la Figura 2-7b se observa el borde de una NF de Bi_2S_3. La relación molar Bi:S para la NF es aproximadamente de 2:3, de acuerdo a la estequiometría del sulfuro. En el borde de la NF, sin embargo, se pueden diferenciar dos varillas con un mayor contenido de yodo, mostrando la emergencia de las NV de BiSI de la NF de Bi_2S_3. Esto evidencia que la formación de NV cristalinas de BiSI no implica una nucleación en el medio de reacción, sino que el crecimiento cristalino se da a partir del Bi_2S_3 sólido, e indicando que una vez que las varillas se desprenden de la NF, la transformación de BiSI es completa y los nanocristales detienen su crecimiento.

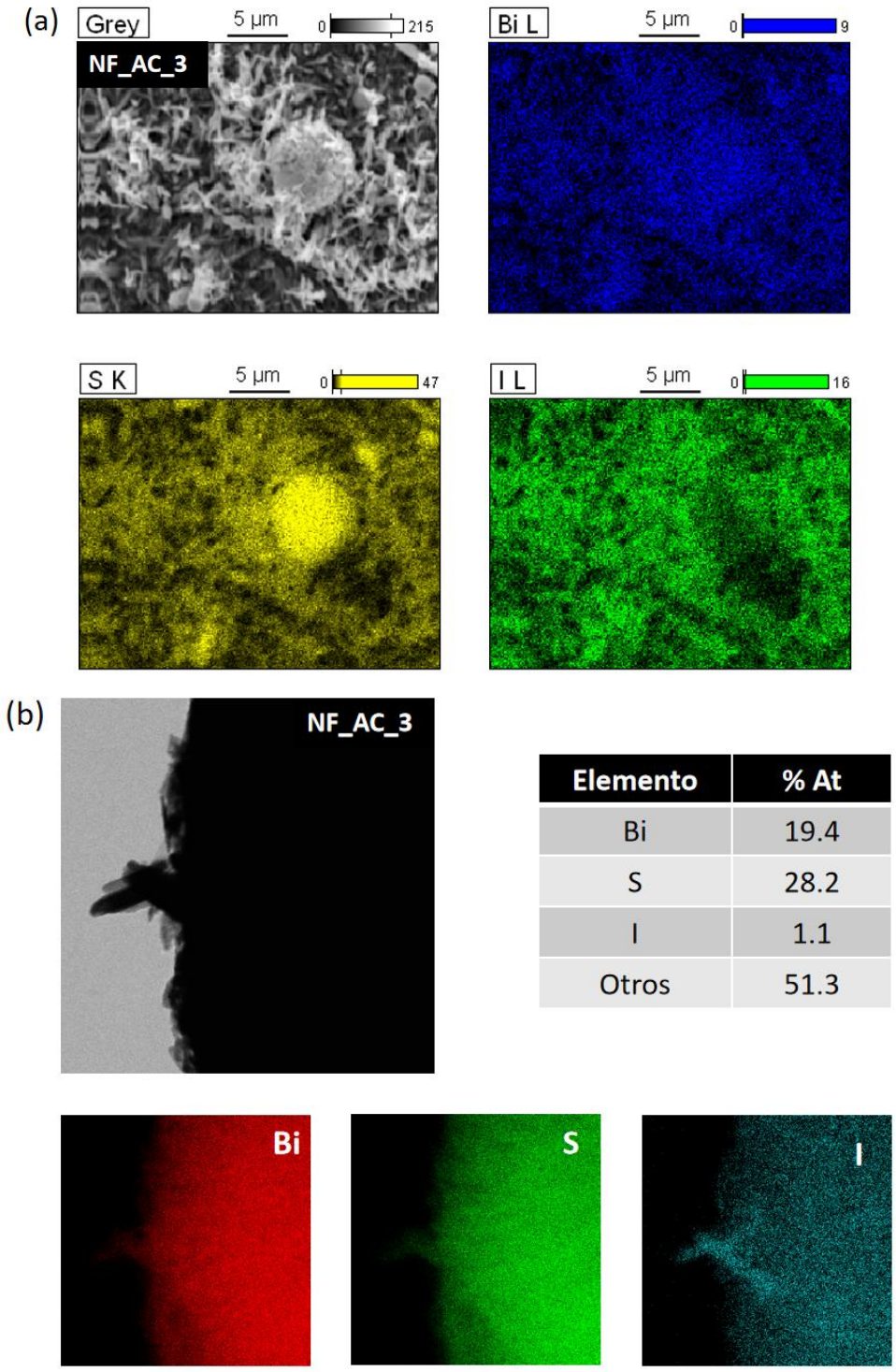


Figura 2-7. (a) Imágenes de mapeo elemental de EDS de SEM de la muestra NF_AC_3, donde se observa una NF de Bi_2S_3. (b) Imágenes de mapeo elemental de EDS de STEM de la muestra NF_AC_3 donde se observa parte de una NF de Bi_2S_3 con una NV de BiSI en el borde.

Por otro lado, el mismo estudio de síntesis a tiempos intermedios pero empleando el método en solución, concluyó que 1 h de reacción es suficiente para que se dé la transformación completa de NF de Bi_2S_3 a NV de BiSI en estas condiciones, lo que se evidencia en los difractogramas de la Figura 2-8a (en este caso no se consideró necesario el ajuste mediante refinamiento de Rietveld de las muestras sintetizadas a tiempos intermedios). Esta observación, más allá del estudio de formación de BiSI, es muy significativa ya que nos permite reducir el tiempo de reacción por un factor de 20 en comparación con nuestro trabajo inicial utilizando el método solvotérmico[18], reduciendo así los requerimientos energéticos y optimizando tiempos. Para todas las muestras de las síntesis utilizando el método en solución, se encuentran NV del mismo orden de tamaño y dispersión (Figura 2-8b y c), con una distribución de tamaños que se ajusta a una función log-normal (histogramas en la Figura AII-10 del Anexo II). Los tamaños de NV son más grandes que los obtenidos por la síntesis solvotérmica también partiendo de NF de Bi_2S_3 (consideramos el punto de 10 horas como anómalo en la tendencia). Esto puede ser porque el control de la temperatura en el baño de aceite del método en solución es más efectivo que en el horno del autoclave, y una mayor temperatura real de la reacción produciría un mayor crecimiento de NV, como se ha observado en otros compuestos como Bi_2S_3[4]. Además, la plancha calefactora permite tener el medio de reacción en agitación constante, algo que se verá más adelante es un factor determinante en las características del producto obtenido. Asimismo, en ninguna de las muestras sintetizadas por el método en solución a diferentes tiempos se observaron partículas de carbono.

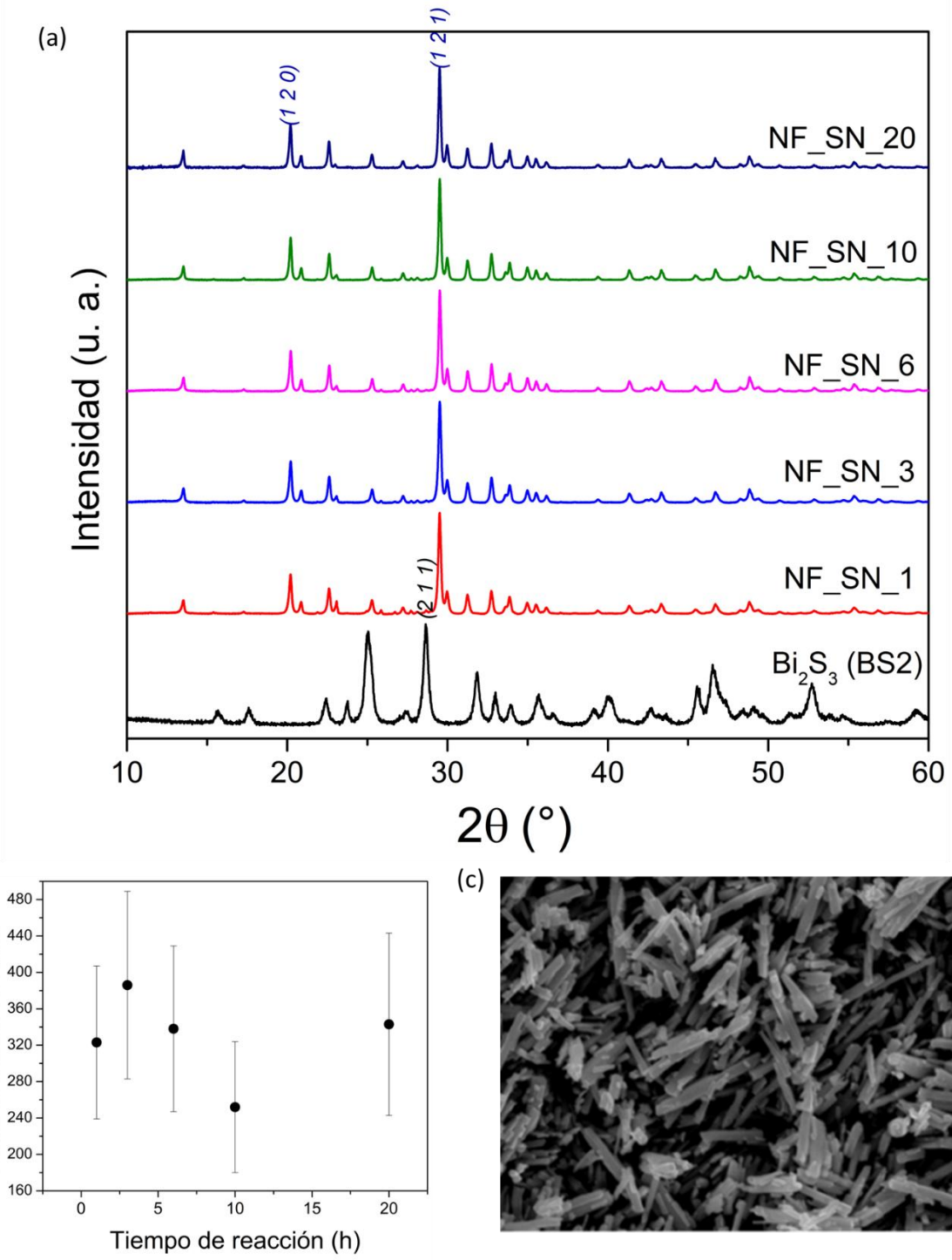


Figure 2-8 (a) Difractogramas de rayos X de BiSI sintetizado por el método en solución a 180 ºC durante 1, 3, 6, 10, y 20 h comparados frente al Bi_2S_3 (BS2) de partida. Los planos de difracción principales correspondientes a BiSI (PDF 43-0652) están marcados en la muestra NF_SN_20 en azul, mientras que el plano principal de Bi_2S_3 (BS2) (PDF 17-0342) está marcado en negro. (b)

Gráfica de ancho de NV de BiSI versus tiempo de reacción. El valor calculado es la mediana y el error asociado es la mediana de desviación absoluta. (c) Imagen representativa de SEM de NV de BiSI sintetizadas por el método en solución a 180 ^{o}C.

Los resultados de estudios de análisis elemental para la cantidad de azufre, combinados con refinamientos de Rietveld de los XRD (Figuras AII-7, AII-9, y AII-11 del Anexo II), se presentan en las gráficas de las Figuras 2-9a y b, que muestran la cuantificación de BiSI y Bi_2S_3 presente a diferentes tiempos, así como el Bi_2S_3 disuelto, relativo a un rendimiento de reacción teórico del 100 % para BiSI. En este caso, previo a los refinamientos por el método de Rietveld de los difractogramas, se construyó una curva de calibración para la correcta cuantificación de los compuestos cristalinos Bi_2S_3 y BiSI, preparando mezclas de masas conocidas en %, tomando los valores % m BiSI : % m Bi_2S_3 como 5:95, 25:75, 50:50, 75:25 y 95:5, realizándole XRD a las muestras, y ajustando los datos por refinamiento por el método de Rietveld (los difractogramas refinados, así como la tabla con los valores de ajuste se encuentran en el Anexo en la Figura AII-12 y la Tabla AII-3). En la Figura 2-9c se observa la curva de calibración construida, donde en las ordenadas se muestra el % en masa obtenido a partir de los refinamientos tanto para BiSI como para Bi_2S_3, y en las abscisas el % en masa real preparado. La desviación entre lo teórico y lo experimental es mínima, pero es interesante notar cómo a bajos porcentajes, el Bi_2S_3 está sobreestimado, y a altos porcentajes esto se invierte, siendo el BiSI el sub estimado. En el caso de la gráfica para las síntesis en solución, independientemente del tiempo de reacción, el rendimiento es el mismo, arrojando mayor evidencia de que 1 hora de reacción es suficiente para obtener únicamente BiSI cristalino. Por otro lado, en la Figura 2-9b donde se muestra el progreso de la reacción por el método solvotérmico, se vuelve a observar cómo se necesitan más de 6 horas para obtener la transformación completa de Bi_2S_3 a BiSI. Sin embargo, considerando la curva de calibración realizada, donde a bajas cantidades de Bi_2S_3 se sobre estima la cuantificación por refinamiento, es posible decir que no queda casi compuesto de partida a las 6 horas de reacción (el valor obtenido calculado es menor al 5% -ver Tabla AII-3 del Anexo II-, cuando se obtenía un valor calculado de 9% para 5% real de Bi_2S_3). Esta gráfica también muestra cómo existe una rápida conversión en las primeras 3 horas de reacción, que luego se enlentece hasta

completarse en más que el doble de tiempo, algo que similarmente se demostró cuando se parte de NV de Bi_2S_3 para el mismo método (Figura 2-4a). En las muestras NV_AC esta conversión se da levemente más rápida que para NF_AC, pero también las nanoestructuras de Bi_2S_3 son más pequeñas en el primer caso, ofreciendo una mayor superficie para reaccionar con el yodo. Este fenómeno que involucra la variación de la *driving force* en función de la concentración en la solución, y de la velocidad de la reacción vs la *driving force*, está ampliamente estudiado en la literatura.[19]

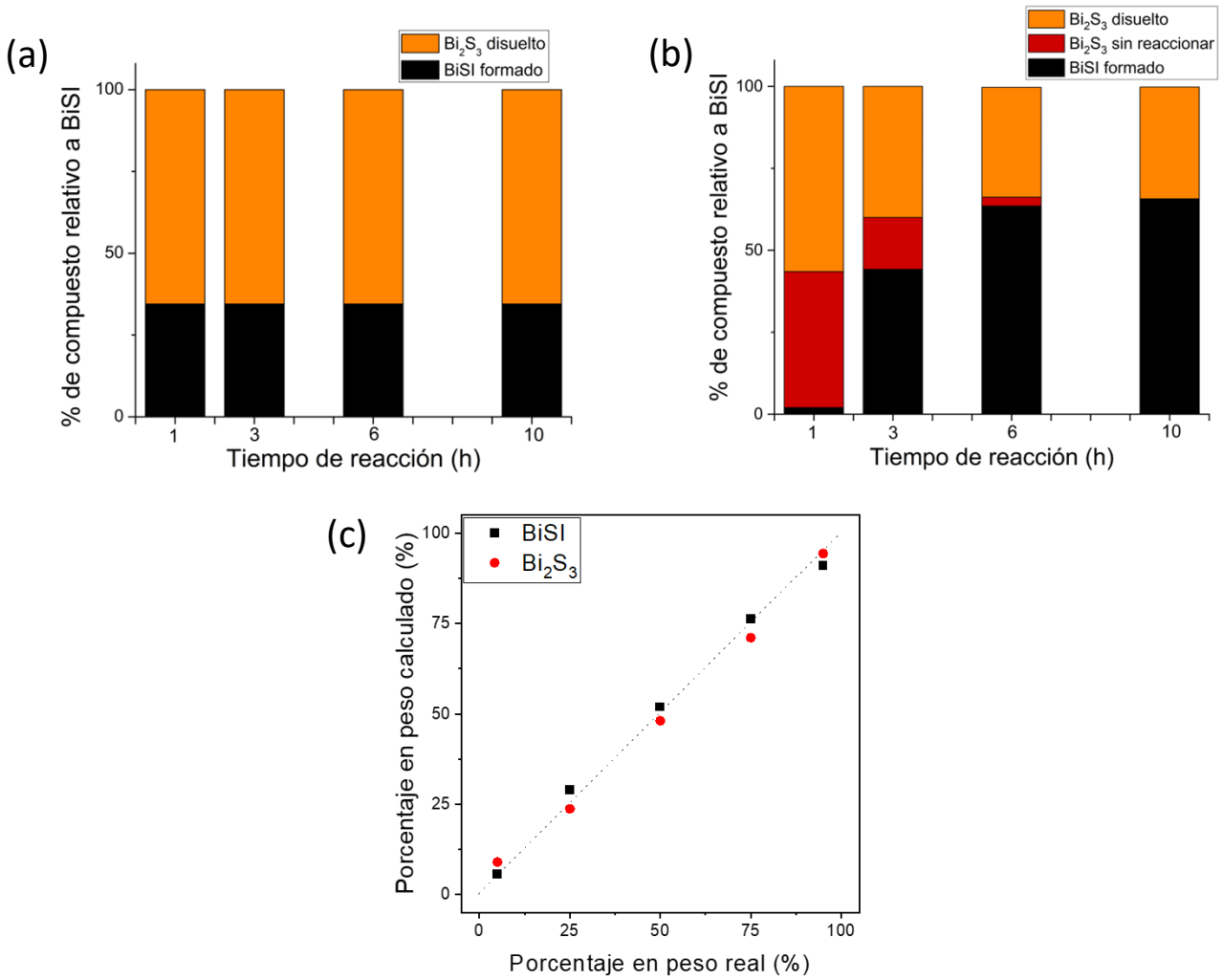


Figura 2-9. Representación gráfica de la cuantificación del BiSI cristalino formado, Bi_2S_3 remanente en fase sólida, y Bi_2S_3 disuelto, para diferentes tiempos de reacción para (a) método en solución y (b) método solvotérmico. (c) Curva de calibración de mezclas de los compuestos cristalinos BiSI y Bi_2S_3 en diferentes % de masa obtenidos a partir de la cuantificación por refinamiento por el método de Rietveld.

Otro dato interesante que se puede obtener de las gráficas de barras, es que parte del Bi_2S_3 se disuelve durante la reacción (esto se discutirá más adelante). La evidencia se encuentra en el porcentaje de rendimiento de reacción: para la síntesis en solución con agitación, el rendimiento de aproximadamente 34 % para la conversión de BiSI es indicativo de la disolución de Bi_2S_3, ya que si todo el Bi_2S_3 en estado sólido se convirtiera a BiSI, deberíamos tener un % de rendimiento de 100 (o cercano al mismo). Similarmente, para el método solvotérmico (en el cual no existe agitación), luego de 10 h el rendimiento de la reacción es también menor al 100 %, llegando a aproximadamente 66 %. Se realizó la síntesis en solución por 1 h pero sin utilizar agitación, a diferencia de como se hizo para las síntesis previas, y el producto final sigue consistiendo en BiSI sin otros compuestos cristalinos (diagrama de XRD en la Figura AII-13a del Anexo II). Sin embargo, es interesante notar que sin agitación, el rendimiento de la reacción se incrementa de 34 % a 66 %, y el tamaño de las NV de BiSI decrece a (170 ± 65) nm (histograma en Figura AII-13b del Anexo II), comparable a los valores de ancho obtenidos para la síntesis solvotérmica. De estos resultados se desprende que la mezcla íntima de los reactivos que genera la agitación, promueve la disolución de Bi_2S_3, el cual una vez disuelto no forma parte en la formación de BiSI.

Para comprobar que la disolución del Bi_2S_3 se da por la presencia de I_2, se realizó el siguiente experimento: NF de Bi_2S_3 se colocaron con MEG en las condiciones de reacción durante 10 h en el autoclave. Luego de este tiempo, se procesa el sólido negro de la misma forma que en la síntesis original de BiSI. Los estudios por SEM, mostrados en la Figura 2-10, muestran que las NF permanecen intactas y mantienen su estructura en estas condiciones.

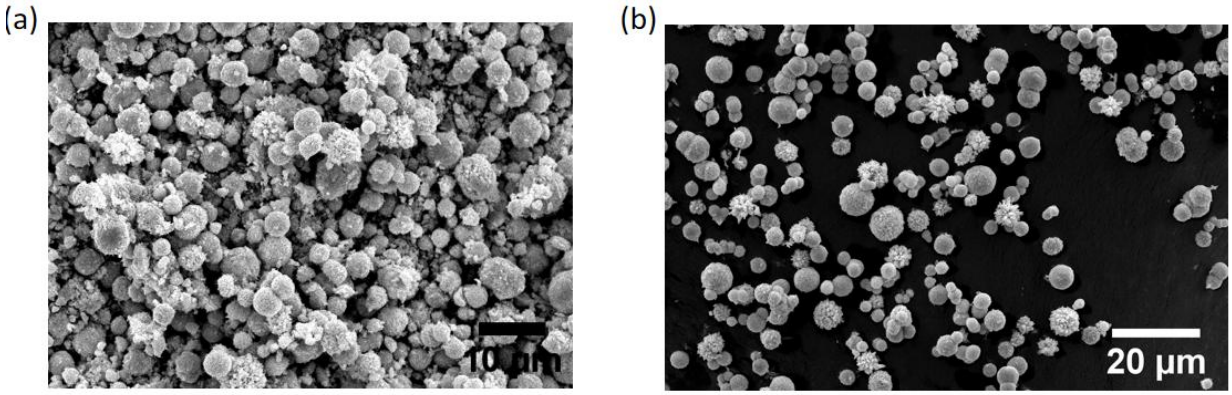


Figura 2-10. Imágenes de SEM de NF de Bi_2S_3. (a) BS2, previo al tratamiento térmico durante 10 h a 180 °C (b) Luego del tratamiento térmico. La diferencia en concentración de NF se debe al muestreo realizado en la preparación para la caracterización por SEM.

Además, se observa que la solución remanente es incolora, significando que el Bi_2S_3 no se disolvería solamente en presencia de MEG (cuando la síntesis se lleva a cabo con la presencia de I_2 la solución remanente es marrón o naranja). Esto está de acuerdo con la literatura, que indica que el Bi_2S_3 es virtualmente insoluble en solventes polares [14]. Por lo tanto, se concluye que es la reacción del Bi_2S_3 con I_2 la responsable de la disolución parcial de Bi_2S_3.

2.6.1.3. Nanopartículas de Bi_2S_3 como precursor

Para la síntesis a partir de nanopartículas de Bi_2S_3 (BS3) se observó un desarrollo bastante diferente a los dos casos anteriores. En este caso se realizaron las síntesis en método solvotérmico y solución sólo a 20 h. Partiendo de la hipótesis de que el sulfuro actúa como plantilla auto sacrificable, al tener NP que tienen menor tamaño (y por tanto exponen mayor área para reaccionar), la conversión debería darse más fácil. Sin embargo, se observa en ambos métodos, además de BiSI, Bi_2S_3 en los difractogramas de XRD (Figura 2-11a), indicando una reacción incompleta. Cabe notar que para la síntesis del Bi_2S_3 el método hace uso de oleilamina como *capping agent* para limitar el crecimiento, y ésta queda recubriendo las NP según se puede observar por FT-IR (BS3 en la Figura 2-11b), como se describió en el trabajo de Galain *et al.*[3]. La banda de la oleilamina a 3320 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones N-H de estiramiento están

apenas visibles en las NP de Bi_2S_3 y desaparecen en la muestra NP_AC_20. La oleilamina, siendo una molécula orgánica de considerable tamaño, puede dificultar la entrada del yodo a la estructura cristalina del sulfuro. Para el espectro de la muestra NP_AC_20, la oleilamina parecería no estar presente luego que se da la síntesis.

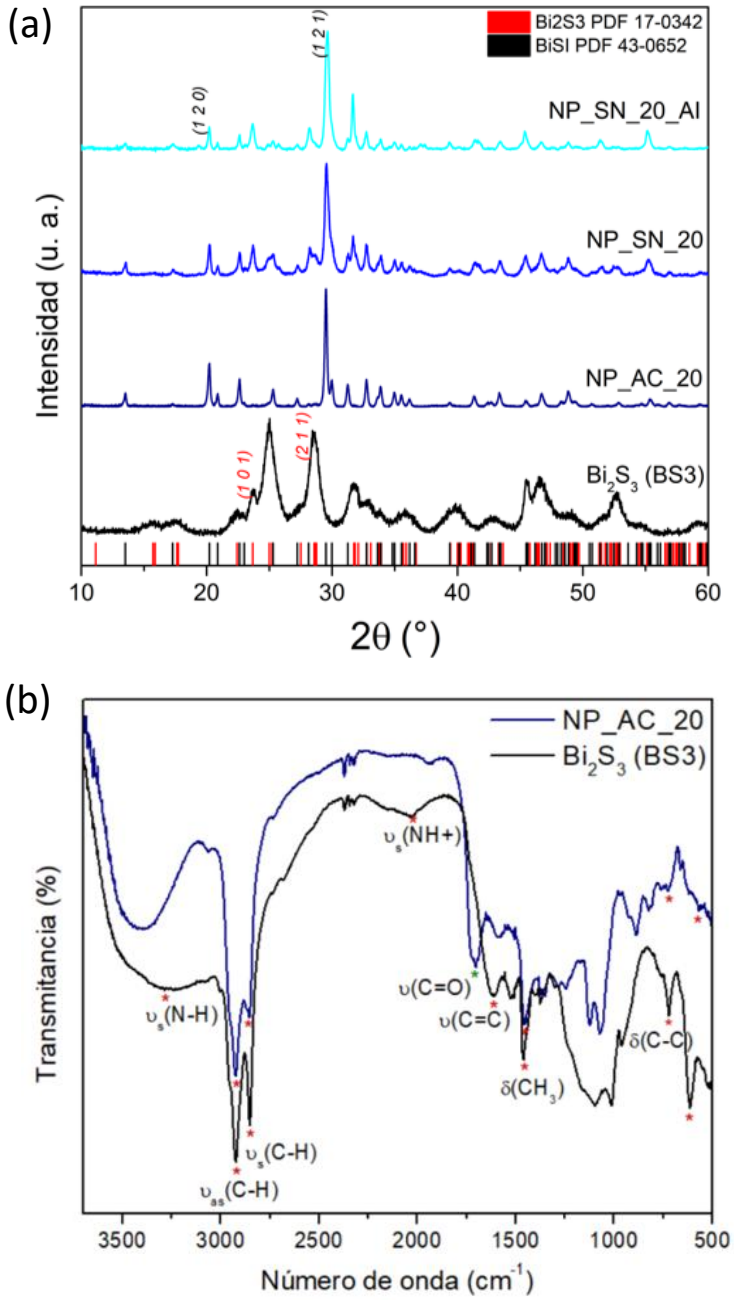


Figura 2-11. (a) Diagramas de XRD para las muestras NP_AC_20 y NP_SN_20, sintetizadas a partir de NP de Bi_2S_3 (BS3) a 180 °C durante 20 h por los métodos solvotérmico y solución,

respectivamente. Los planos (1 2 0) y (1 2 1) corresponden a BiSI (PDF 43-0652), y los planos (2 1 1) and (1 0 1) corresponden a Bi_2S_3 (PDF 17-0342). (b) Espectros de FT-IR de la muestra NP_AC_20 y del sulfuro utilizado como precursor (BS3). Los asteriscos rojos marcan las bandas de vibración adjudicadas a la oleilamina y los de la cadena alifática. El asterisco verde marca la banda particular de las partículas de C.

En este caso que queda una cantidad considerable de Bi_2S_3 remanente en el producto, se intentó identificar la razón. La síntesis de NP_SN_20 fue realizada con el sistema cerrado pero en atmósfera ambiente al igual que las síntesis anteriores. Esto es diferente de la síntesis solvotérmica donde la cantidad remanente de sulfuro era mínima. Se plantea así la posibilidad de que la oleilamina presente en el Bi_2S_3, la cual es sensible a degradación por el oxígeno, se haya visto afectada en la atmósfera de la síntesis en solución, afectando la conversión del Bi_2S_3 a BiSI. Para probar esto se hizo una segunda síntesis, pero en atmósfera inerte (NP_SN_20_AI), colocando al final del tubo de refrigeración un globo con argón. A pesar de ello, la síntesis siguió sin completarse luego de 20 horas, obteniéndose en el difractograma de la muestra (Figura 2-11a) de nuevo la mezcla de BiSI y Bi_2S_3, por lo cual se concluye que la presión generada en el autoclave debe jugar un papel importante en este caso. Otro aspecto a resaltar es que si bien se obtiene una morfología de NV concordante con los experimentos anteriores (Figura 2-12a y b), la dispersión de tamaños cambia sustancialmente (Figura 2-12c y d). El tamaño de las NP de Bi_2S_3 (BS3) sigue una función gaussiana con una desviación estándar (σ) de 1 nm (Sección 2.3.3), mientras que el BiSI sintetizado en estos casos pierde completamente esa distribución, y tiene una dispersión muy grande de tamaños, con una gran concentración de NV entre 0 y 50 nm de ancho, pero llegando hasta 300 nm. Tanto para la síntesis solvotérmica como en solución se obtiene un valor promedio de ancho de NV de 30 y 22 nm, respectivamente, pero no se calcula el error debido a que no se ajusta a ninguna función. Se esperaría que, en forma similar a lo ocurrido con las NV de Bi_2S_3 (BS1), el tipo de función de distribución de tamaños se mantenga si el sulfuro actúa como plantilla, pero ya que ésta no se mantiene, el incremento notorio en el tamaño no se puede deber sólo al ingreso de yodo en la estructura.

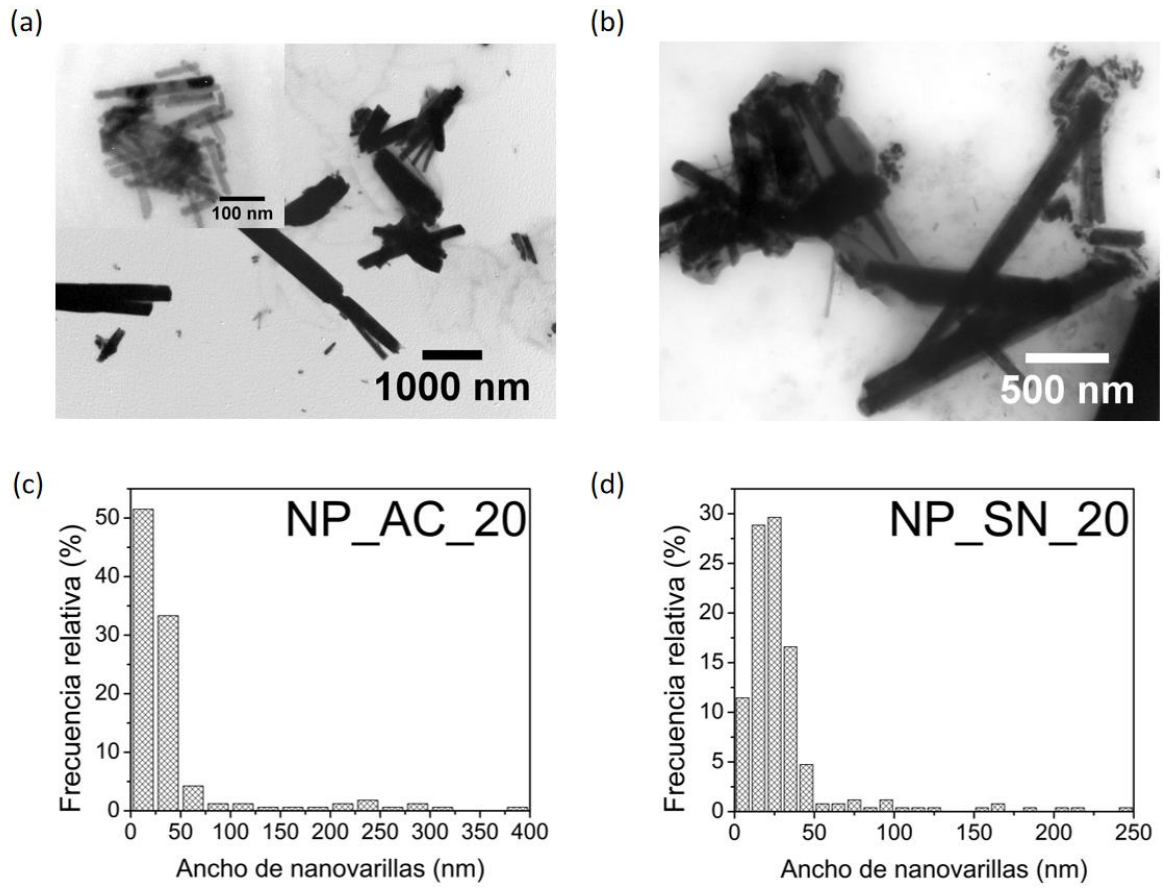


Figura 2-12. Imágenes de TEM de nanovarillas de BiSI (a) NP_AC_20 (inserto mostrando NV más pequeñas) y (b) NP_SN_20. Histogramas de medidas de ancho de NV para (c) NP_AC_20 y (d) NP_SN_20.

En el caso de las NP de Bi_2S_3, se lleva a cabo el mismo experimento que se hizo con las NF de Bi_2S_3, de colocar el precursor con MEG en el autoclave en las condiciones de síntesis. Lo que se observa es un incremento en el tamaño de las NP casi al doble, de (4.6 ± 2.0) a (10.7 ± 4.0) nm de ancho promedio (con un error calculado como 2σ) y la distribución se ve aumentada hacia valores más altos, cambiando levemente la simetría (en la Figura 2-13 se observan las imágenes de TEM y los histogramas correspondientes). Este efecto puede ser explicado por la coalescencia de las NP más pequeñas (maduración de Ostwald[20]) favorecida por la temperatura de reacción. Este incremento en tamaño de NP no es lo suficientemente grande como para explicar por ejemplo los tamaños de 250 nm de ancho encontrados en NV de BiSI producidas a partir de esta

morfología de Bi_2S_3, pero se puede suponer que la presencia del yodo puede favorecer este proceso de coalescencia.

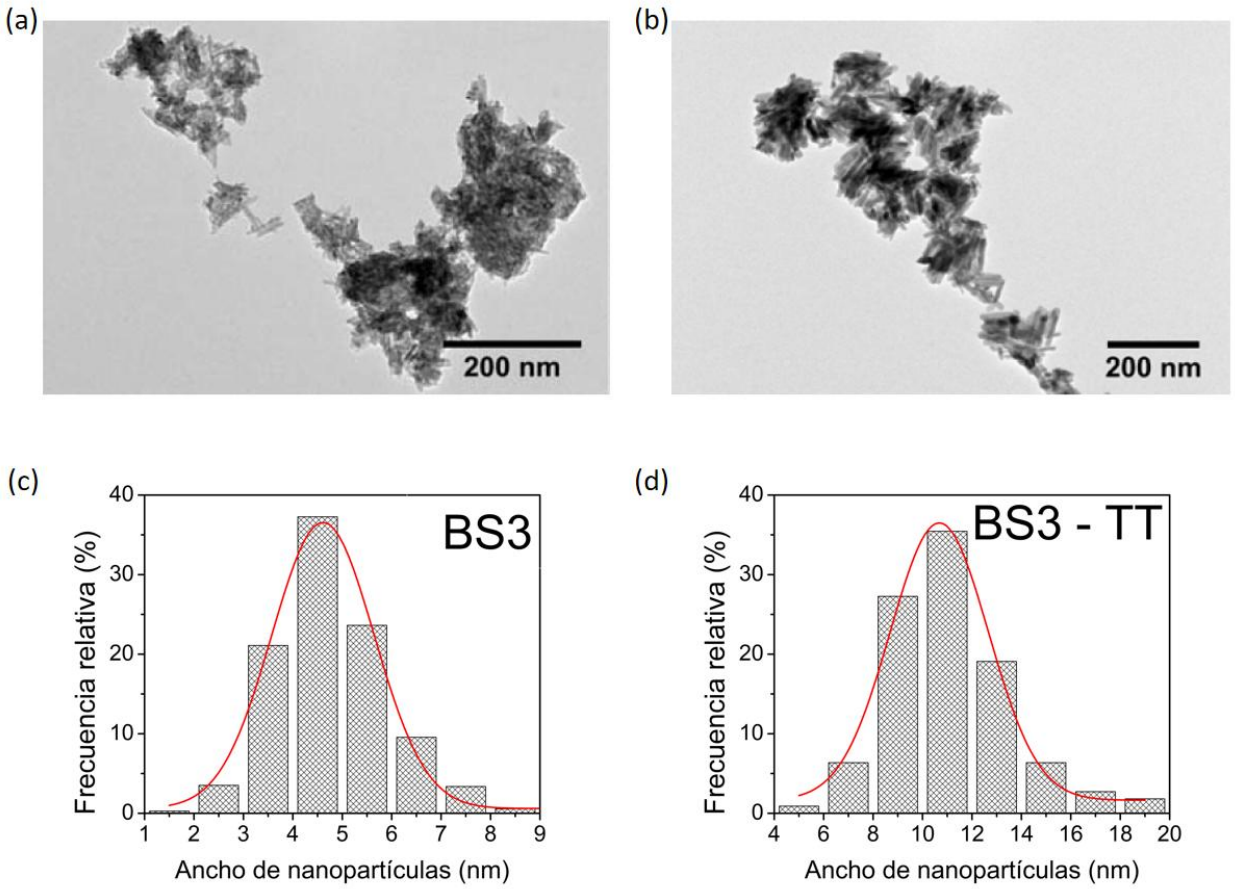


Figura 2-13. Imágenes de TEM de NP de Bi_2S_3. (a) BS3, previo al tratamiento térmico durante 20 h a 180 °C (b) Luego del tratamiento térmico. Histogramas de medidas de ancho de NP para (c) BS3, previo al tratamiento térmico (d) BS3, luego del tratamiento térmico.

Se realizaron dos síntesis experimentales adicionales con el objetivo de formar BiSI usando distintos precursores de Bi, S y I. El enfoque fue unir en un solo paso la síntesis de Bi_2S_3 con la incorporación de I_2. Esto se realizó utilizando las condiciones de síntesis de NF de Bi_2S_3 ($Bi(NO)_3)_3 \cdot H_2O$ y Tu) y NP de Bi_2S_3, ($Bi(neo)_3$ y S) y utilizando las relaciones molares originales Bi:I de 1:3. Llamaremos B1 al producto de la síntesis modificada de BS2 y B2 al producto de la síntesis modificada de BS3. Como se determinó por XRD, en ninguno de los dos casos se obtuvo BiSI, sino que el único compuesto cristalino identificado fue $Bi_{19}S_{27}I_3$ (Figura 2-14). En la literatura, la

formación de $Bi_{19}S_{27}I_3$ está comúnmente reportada junto con el producto de BiSI cuando la síntesis se realiza a partir de precursores diferentes de Bi, S y I, ya que la energía de formación de $Bi_{19}S_{27}I_3$ es más favorable que para BiSI[12]. Cabe notar que el compuesto $Bi_{19}S_{27}I_3$ cristaliza en el grupo espacial triclínico $P6_3$. La estructura cristalina de Bi_2S_3 (del mismo grupo espacial *Pnma* que BiSI) es necesaria para dirigir la formación hacia BiSI y así evitar la competición del indeseado $Bi_{19}S_{27}I_3$ más estable termodinámicamente. **Esto es una prueba más de que a pesar de que parte del Bi_2S_3 se disuelve en el medio de reacción, es su estructura cristalina la que actúa como una plantilla auto-sacrificable y el sulfuro disuelto no forma parte de la reacción para dar BiSI.**

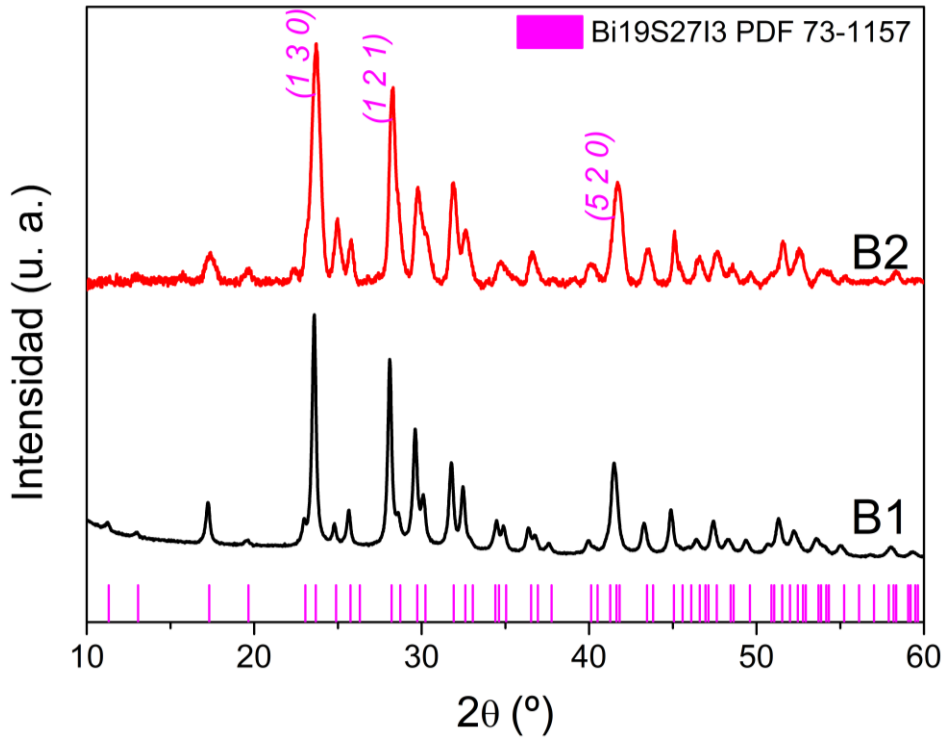


Figura 2-14. Diagramas de XRD de los productos de las síntesis partiendo de precursores de Bi, S, e I. Los planos marcados corresponden a $Bi_{19}S_{27}I_3$ (PDF 73-1157).

2.6.2. Efecto del precursor de I_2 en la formación de BiSI

El yodo molecular I_2 es una molécula no polar que tiene diferentes interacciones con diferentes solventes. En la literatura se explica a la interacción de I_2 con solventes como MEG del tipo de transferencia de carga[8], donde el MEG actúa como un solvente coordinante, generando una

solución marrón, a diferencia de solventes como agua donde la solución es de color violeta. En la interacción con MEG, el I_2 puede tomar un electrón del solvente, en el equilibrio siguiente:

$$2I_2 + 2C_2H_6O_2 \leftrightarrow I_3^- + I^- + 2C_2H_5O_2 + 2[H]^+ \qquad \text{Ec. [2-1]}$$

De esta forma, se obtiene el estado de oxidación -1 necesario para el BiSI[21]. Tanto el Bi como el S ya se encuentran en sus respectivos estados de oxidación para BiSI en el Bi_2S_3, es decir +3 y -2. Es así que es necesario que el MEG sea quien se oxide, reduciendo el I_2. Esto se puede comprobar inicialmente por la presencia del grupo C=O a ~1700 cm^{-1} en los espectros FT-IR de muestras de BiSI como NV_AC_20 en la Figura AII-2 del Anexo II o NP_AC_20 en la Figura 2-11b más arriba.

Para poder confirmar estas especies de yodo, se realizó espectroscopía UV-Vis en solución de una solución de I_2 en MEG (Figura 2-15a). Como se puede observar, existen tres especies presentes de yodo: I_2, I_3^-, y I^- a 438 nm, 360 y 290 nm, y 230 nm, con las últimas dos especies en mayor concentración con respecto al I_2. Si comparamos este espectro con el obtenido para una solución de NH_4I en MEG de la misma concentración de yodo, no sólo el color es transparente, sino que solo se observa el pico correspondiente a la especie I^-. Cuando se sintetiza BiSI a 180 ^oC partiendo de NF de Bi_2S_3 y un tiempo de reacción de 20 h, se observó que con I_2 como fuente de yodo se obtiene la transformación completa a BiSI. Cuando se cambia la fuente de yodo por NH_4I en un experimento de control, manteniendo las relaciones molares de Bi:I 1:3, en el XRD sólo aparece Bi_2S_3 (difractograma en la Figura 2-15b y refinamiento de Rietveld en la Figura AII-14 del Anexo II), indicando que la transformación a BiSI no se llevó a cabo.

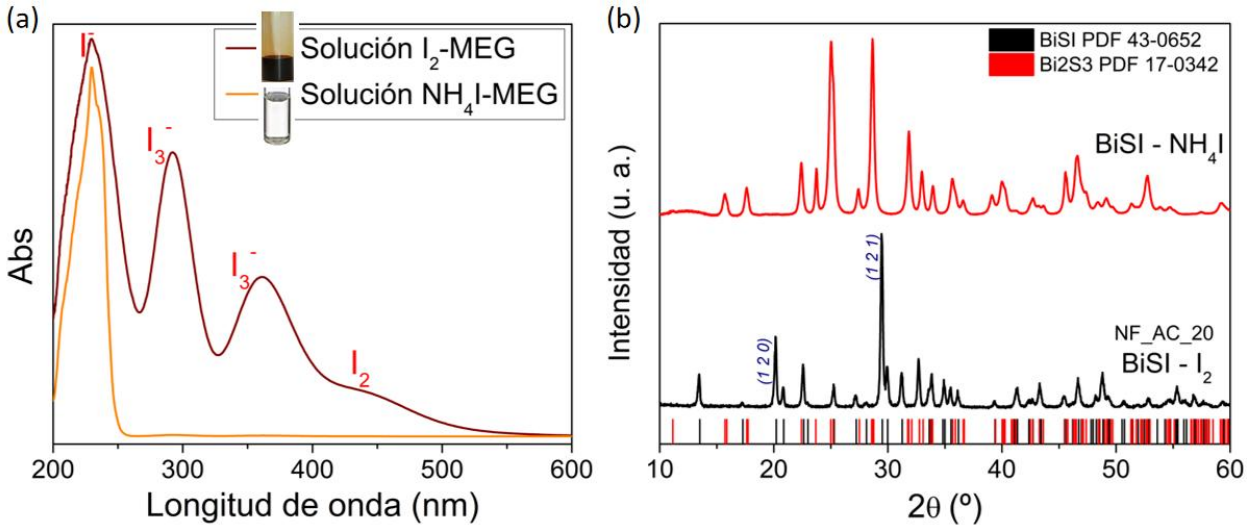


Figura 2-15. (a) Espectroscopía UV-Vis de soluciones de I_2 (solución marrón) y NH_4I (solución incolora) en MEG. (b) Diagramas de XRD de los productos obtenidos de las síntesis por el método solvotérmico a 180 °C por 20 h utilizando NH_4I (BiSI-NH4I) o I_2 (NF_AC_20) como precursores. Los planos marcados corresponden a BiSI (PDF 43-0652).

Para analizar la especiación del yodo en la reacción en mayor profundidad, se hizo espectroscopía UV-Vis a las soluciones remanentes de las síntesis luego de separarlas del producto sólido. Cuando el Bi_2S_3 se disuelve parcialmente por acción del I_2 la solución sobrenadante es de color naranja/marrón. Una simple observación en el color de estas soluciones sobrenadantes (Figura 2-16a) nos da información de que hubo una diferencia en cómo se dieron las reacciones. Por ejemplo, para la reacción solvotérmica con NH_4I, la solución sobrenadante es amarilla. Cuando se comparan los espectros UV-Vis de una solución de I_2-MEG contra la solución remanente de la síntesis de BiSI utilizando I_2 como precursor en la Figura 2-14b, se puede observar que los picos de absorbancia correspondientes al anión tri-yoduro son casi indetectables luego de la reacción, y el pico I^- sigue presente pero en una menor concentración.

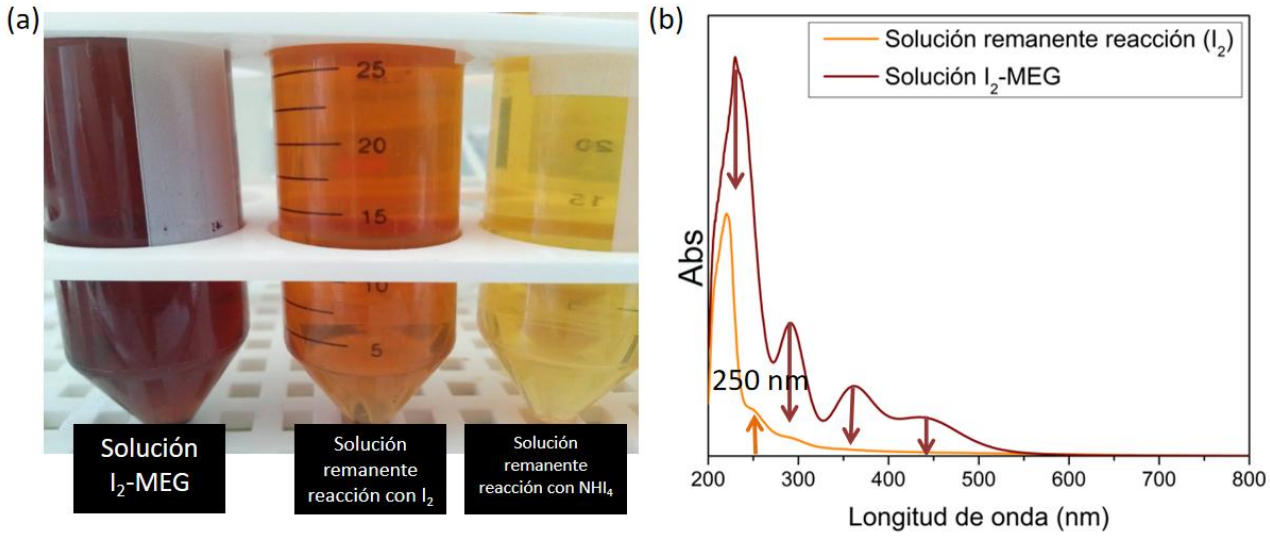


Figura 2-16. (a) Soluciones de izquierda a derecha: solución I_2-MEG, solución remanente con I_2, y solución remanente con NH_4I. (b) Espectros UV-Vis de la solución remanente luego de separar el producto sólido obtenido NF_AC_20 (Solución remanente reacción (I_2)) y la solución I_2-MEG preparada (Solución I_2-MEG).

Esto indicaría que el I_3^- es la principal especie consumida en la formación de BiSI, mientras que parte del I^- se puede haber consumido al transformarse en I_3^- con la temperatura. Esta conversión del yoduro al tri-yoduro también está evidenciada por la solución remanente de la síntesis utilizando NH_4I, donde inicialmente la solución es incolora, y luego de la reacción se obtiene una solución amarilla. Previamente demostramos que la especie I_3^- es necesaria para la reacción con Bi_2S_3 y, al lograr el estado de oxidación -1 del yodo, dar lugar a la formación de BiSI. Por otro lado, en el entorno de los 250 nm en el espectro de la solución remanente luego de la síntesis se observa un segundo pico de absorción solapado con el pico de I^-; este pico se atribuye a la interacción Bi-O[22] y sería responsable por el color naranja en la solución remanente de la reacción con I_2. A partir de esta solución naranja, se puede precipitar selectivamente el compuesto BiOI con la adición de agua, pero el sistema Bi_2S_3-I_2-MEG mantiene al Bi-O-I disuelto y previene la competición de este compuesto cristalino, que como ya se mencionó, suele ser un problema cuando se intenta obtener BiSI. Para el caso de la reacción con NH_4I, la coloración de la solución se debe a la formación de una pequeña cantidad de I_2 al someterla a 180 °C, pero esta cantidad de I_2 no es suficiente para formar el I_3^- necesario para la reacción. El rol importante del I_3^- ya fue

observado en nuestro Grupo[18], donde cuando se utiliza agua como medio de reacción, la conversión a BiSI no es total. Resultados extendidos de este estudio se presentan en la siguiente sección.

Finalmente, en todas las síntesis la relación Bi:I es de 1:3, lo que significa que el yodo se agrega en exceso con respecto a la estequiometría de BiSI. Sin embargo, cuando se probó la síntesis con la cantidad de I_2 en proporciones estequiométricas Bi:I 1:1, la transformación a BiSI se dio solo parcialmente, quedando remanente un 27 % de Bi_2S_3, que fue determinado por XRD (diagrama de XRD ajustado en la Figura AII-15 y Tabla AII-4 del Anexo II). **Esto suma evidencia al hecho de que es sólo la especie I_3^- que juega un papel en la formación de los nanocristales de BiSI, y el I_2 debe ser añadido en exceso para así llevar el equilibrio de la Ecuación 2-1 a la derecha y producir suficiente cantidad de I_3^-.**

2.6.3. Efecto del MEG como medio de reacción en la formación de BiSI

Para ganar conocimiento en el efecto del MEG en la síntesis de BiSI, se hace una prueba con un solvente que interacciona de forma diferente con el yodo: octadeceno (ODE). Siguiendo el mismo procedimiento que para el producto NFS_SN_1, pero utilizando ODE en vez de MEG como medio de reacción, se obtuvo un producto negro que se denominará BiSI-ODE. Al ser el ODE un solvente orgánico de cadena alifática, la interacción con el yodo se da de forma no coordinante[23]. Esto es evidenciado por la solución de I_2 + ODE que es de color violeta, a diferencia de la solución I_2 + MEG que es marrón. Cuando se realiza la síntesis, el producto obtenido contiene además de BiSI, BiI_3, identificado en el diagrama de XRD (Figura 2-17a). En cuanto a la morfología, se observan platelets hexagonales (Figura 2-17b), morfología característica del BiI_3[24]y partículas redondeadas. No se observan casi estructuras del tipo uniaxial características de BiSI a diferencia de todas las síntesis previas.

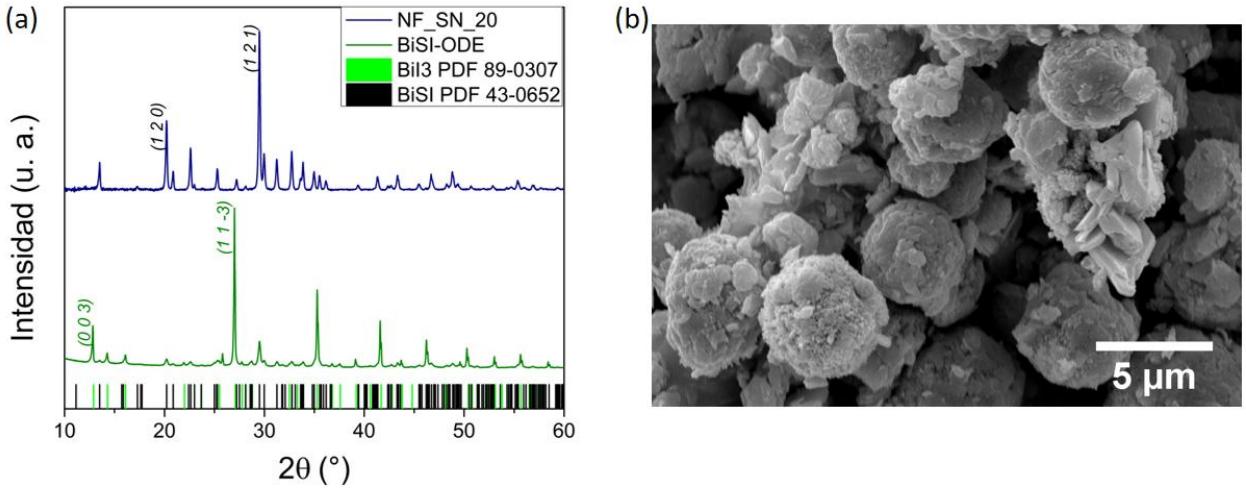


Figura 2-17. (a) Diagramas de XRD de los productos obtenidos de las síntesis por el método en solución a 180 °C por 20 horas utilizando ODE (BiSI-ODE) o MEG (NF_SN_20) como precursores. Los planos marcados en negro corresponden a los principales de BiSI (PDF 43-0652), y en verde a BiI_3 (PDF 89-0307). (b) Imagen de SEM del producto BiSI-ODE.

En el trabajo previo a a esta Tesis donde se realizó la síntesis NV_AC_20 (síntesis original a partir de la cual se variaron las condiciones) en MEG, en mezcla MEG+H_2O, y solo en H_2O como medios de reacción, se observó que siempre que se utilizara agua, sea en mezcla con MEG o sola, la reacción no se daba completa[18]. Denominaremos BiSI-H2O al producto de la síntesis de 20 h de reacción en autoclave con Bi_2S_3 como NV, I_2 como fuente de yodo, y H_2O como medio de reacción. Se muestra el diagrama de XRD comparado con la síntesis original en la Figura 2-18a (el diagrama refinado y la tabla con los parámetros del refinamiento se encuentran en la Figura AII-16 y Tabla AII-5, respectivamente, del Anexo II). En este caso, el agua tiene una interacción similar al ODE con el yodo, pero estamos frente a una molécula pequeña y polar. En el trabajo de Pines *et al.*[8], que trabaja sobre la disolución de I_2 en glicoles y mezclas de glicoles y agua, se tiene que para el MEG la solubilidad de I_2 es 7.16 g/100 mL, pero ya con una solución 60 % etilenglicol (en agua), la solubilidad baja hasta 0.43 g/100 mL. Esto indica que cuando se utiliza agua como medio de reacción, es probable que quede yodo sin disolverse (aunque se debe considerar que los experimentos del trabajo citado son a T_{amb}, y no en condiciones solvotérmicas de 180 °C). Si observamos la distribución de los tamaños de anchos de las NV en las Figuras 18b y c, vemos que

para el caso del producto BiSI-H2O se tiene una distribución más asimétrica hacia valores más grandes, pero en general los valores se mantienen dentro del rango obtenido para NF_AC_20.

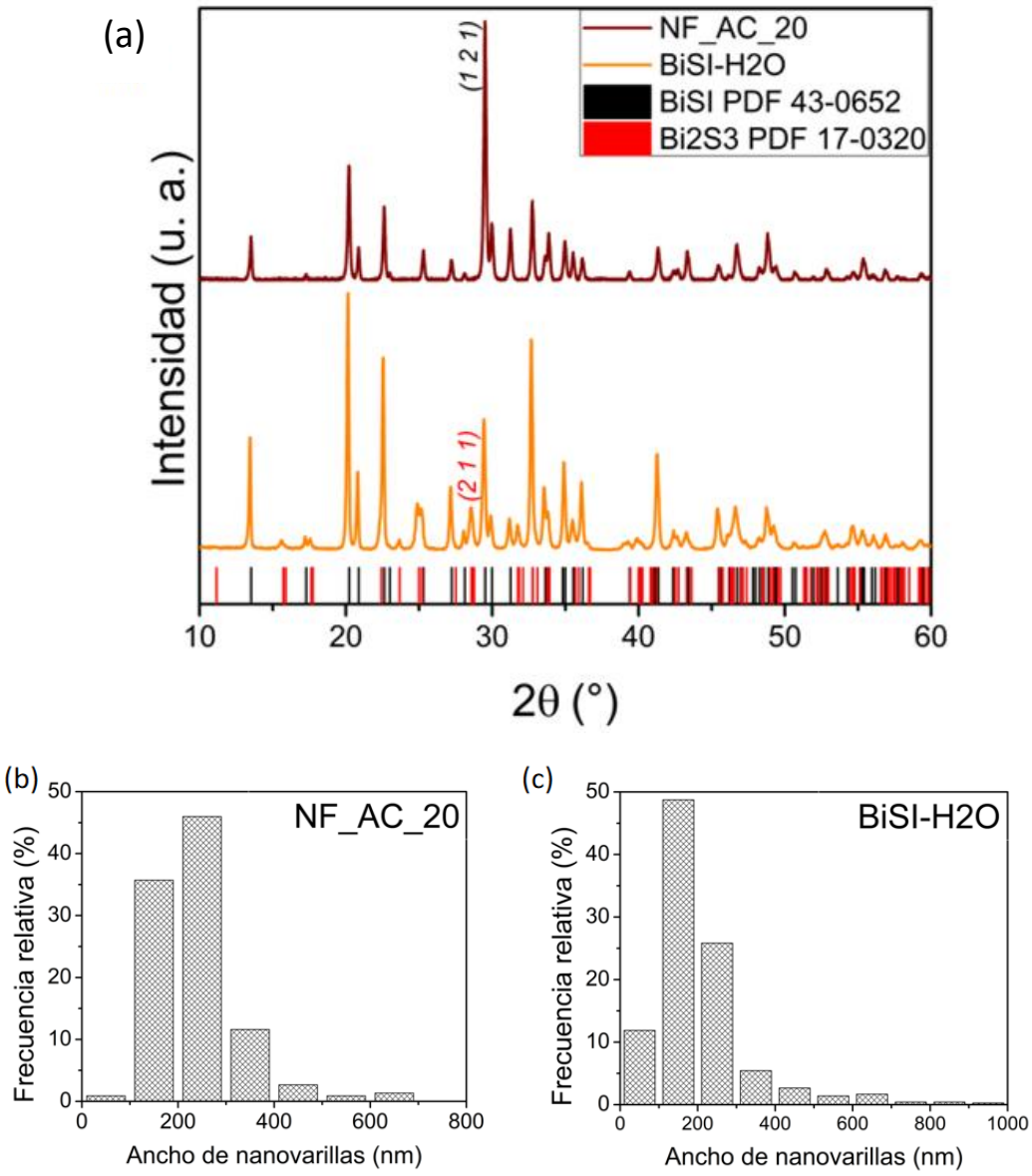


Figura 2-18. Diagramas de XRD de los productos obtenidos de las síntesis por el método en solvotérmico a 180 °C por 20 h utilizando H_2O (BiSI-H2O) o MEG (NF_AC_20) como solventes. La reflexión marcada en negro corresponde al plano principal de BiSI (PDF 43-0652), y en rojo al plano principal Bi_2S_3 (PDF 17-0320). (b) Histograma de ancho de NV de muestra NF_AC_20. (c) Histograma de ancho de NV de muestra BiSI-H2O.

Queda establecido así que el uso de un solvente que interaccione de forma coordinante con el I_2, como lo hace el MEG, es necesario para producir suficiente cantidad de la especie I_3^-, que como se vio en la sección anterior, es necesaria para reaccionar con el Bi_2S_3 y dar BiSI.

2.6.4. Efecto de la temperatura en la formación de BiSI

De los resultados promisorios obtenidos en el punto anterior, y considerando que hasta ahora se obtiene BiSI sólo con morfología de NV, se estudió la síntesis en solución a 220 ^oC. En este punto se probaron los mismos tiempos intermedios (1, 3, 6, 10, y 20) y se partió de NF (BS2). Con 20 h de reacción (el tiempo original) se obtiene una mezcla de BiSI y BiI_3, y al disminuir el tiempo la cantidad de BiI_3 aumenta para luego bajar, hasta que finalmente con sólo 3 horas de reacción el producto consiste sólo de BiSI al caracterizar por XRD (Figuras 2-19 a y b). En el Anexo II se presenta la Figura AII-17 se presentan los refinamientos realizados por el método de Rietveld, y en la Tabla AII-6 se explicitan los porcentajes de BiSI y BiI_3 calculados a partir del análisis de refinamiento para los diferentes tiempos de reacción. Para el caso en que se obtuvo BiSI como único compuesto cristalino, la caracterización por SEM (Figura 2-19c y d) demuestra que la morfología es igual a la obtenida en las síntesis previas, y tamaño comparable a las síntesis en solución a 180 ^oC a partir del mismo precursor, obteniéndose un valor de mediana de (367 ± 94) nm.

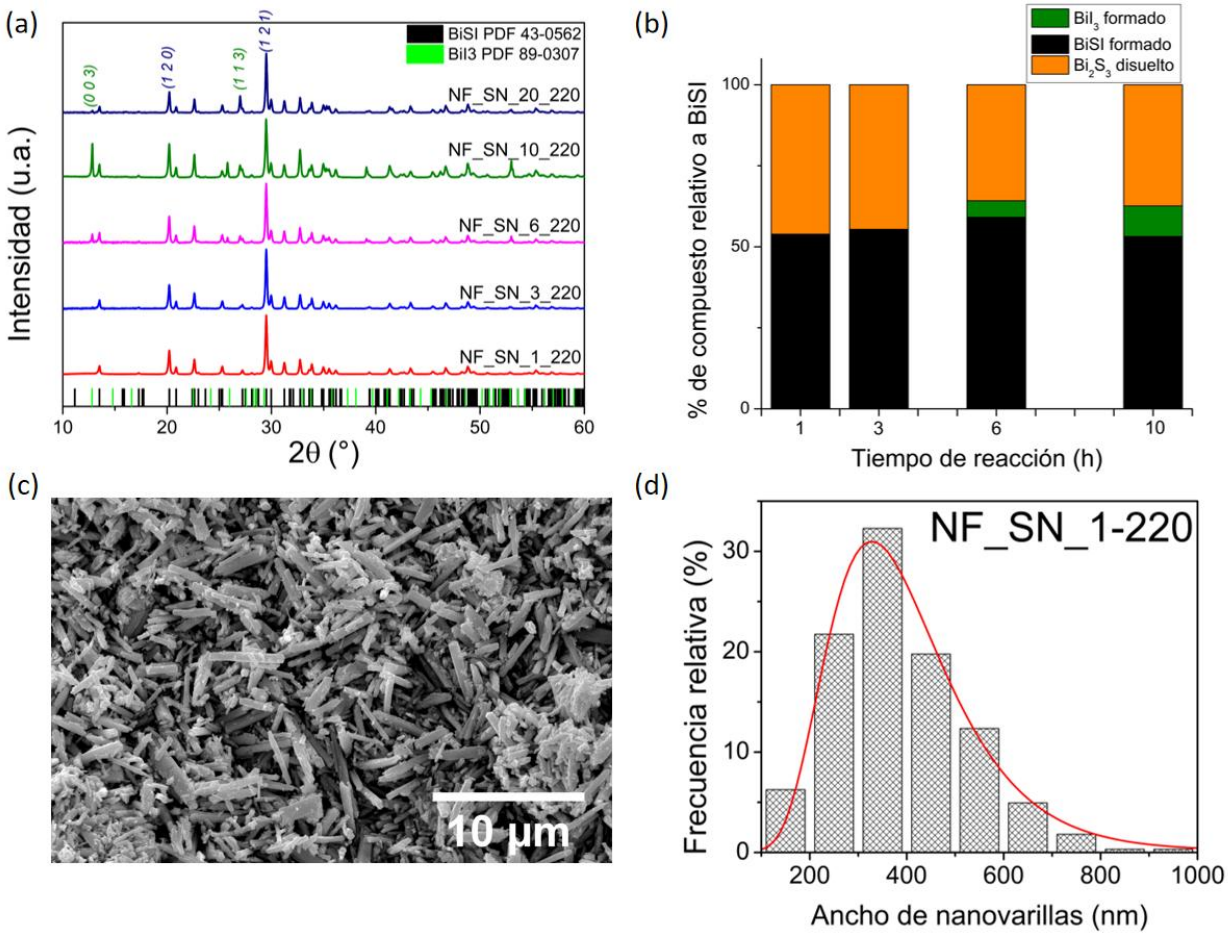


Figura 2-19. (a) Diagrama de XRD de las muestras sintetizadas a 220 °C comparadas frente a la ficha cristalográfica de BiSI (PDF 73-1171) y BiI_3 (PDF 89-0307). Se marcan los planos más importantes de BiI_3 que aparecen a 6, 10 y 20 h de reacción en verde, y los planos más importantes de BiSI en azul. (b) Representación gráfica de la cuantificación de los compuestos cristalinos de BiSI y BiI_3 formados para diferentes tiempos de reacción. (c) Imagen representativa de SEM de BiSI sintetizado a 220 °C a 1 h y (d) su respectivo histograma.

Se concluye que aumentar la temperatura de la reacción no tiene una influencia significativa en la síntesis de BiSI, ya que con 1 hora de reacción se obtiene el mismo producto (morfología, tamaño, rendimiento de la reacción) a una temperatura menor.

2.6.5. Determinación de energías de formación de intermediarios de BiSI a partir de Bi_2S_3 por cálculos computacionales (DFT)

Para apoyar los resultados experimentales obtenidos en las secciones anteriores se realizaron cálculos *ab initio* dentro de la Teoría de Densidad Funcional (DFT por sus siglas en inglés). Todos ellos se realizaron utilizando el código Vienna ab initio Simulation Package (VASP)[25], el que implementa el método *Projected Augmented Waves* (PAW)[26] para la descripción de la función de onda monoelectrónica. Se utilizó la aproximación del gradiente generalizado (GGA por sus siglas en inglés) como funcional de correlación e intercambio, en su parametrización del funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[27]. Para poder describir de forma adecuada las interacciones del tipo van der Waals, se incorporó la aproximación de Grimme DFT-D3[28]. La zona de Brillouin fue muestreada con una grilla de puntos-K de 2x2x2 en todos los casos. Las celdas unidades construidas fueron totalmente relajadas, tanto en sus parámetros de red, como en las posiciones atómicas, todo para lograr fuerzas y componentes de stress debajo de 0.02 eV/Å y 10 kBar.

Se tomó la celda unidad del Bi_2S_3 y se creó una supercelda correspondiente a tres veces el eje c y se calculó cuánta energía se requiere para que se dé la transformación a la celda unidad de BiSI. Este cálculo dio una energía de formación elevada (superior a 6 eV) y por tanto improbable desde el punto de vista cinético/termodinámico en las condiciones de la síntesis, por lo que se probó un enfoque diferente. En el segundo intento se tomó la misma celda expandida del Bi_2S_3 y se calculó la energía requerida para que el yodo ingrese en su estructura, formando una estructura con yodo intersticial ($Bi_{24}S_{36}I$). Primero se simuló una forma neutra de yodo de la forma I, como acercamiento previo. Según los cálculos, se obtiene una energía positiva de formación. Luego se simularon las dos formas de yodo cargadas posibles: I^-, e I_3^-, que también dieron energías positivas de formación. Si bien esto indica una termodinámica desfavorable, cabe notar que estos cálculos no toman en cuenta la temperatura de la reacción, de 180 ^oC, además de la presencia del MEG y su interacción con el I_2. De las dos formas del yodo, I_3^- es menos desfavorable que el I^-. Cuanta mayor carga tiene una estructura, más estable sería, y por tanto menos favorable entrar en la estructura del Bi_2S_3, ya que entre las capas del compuesto hay cargas negativas del azufre. En nuestro caso, el I^- es la especie de mayor carga, y los resultados experimentales muestran que no hay reacción con el sulfuro, apoyan esta conclusión. Por otro lado, se corroboró

experimentalmente que el yodo está principalmente como I_3^- en MEG y es la especie consumida luego de la reacción.

En la primera aproximación con yodo neutro, se propuso un mecanismo donde se dopó el sulfuro de bismuto con yodo intersticial, generando la estructura $Bi_{24}S_{36}I$ (denominada Intersticial). En la Figura 2-20 se encuentra la celda unidad del Bi_2S_3, donde se marcan tres azufres diferentes que podrían ser intercambiados con el yodo.

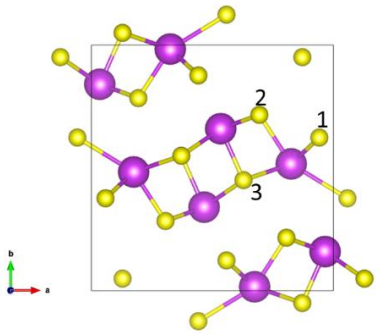
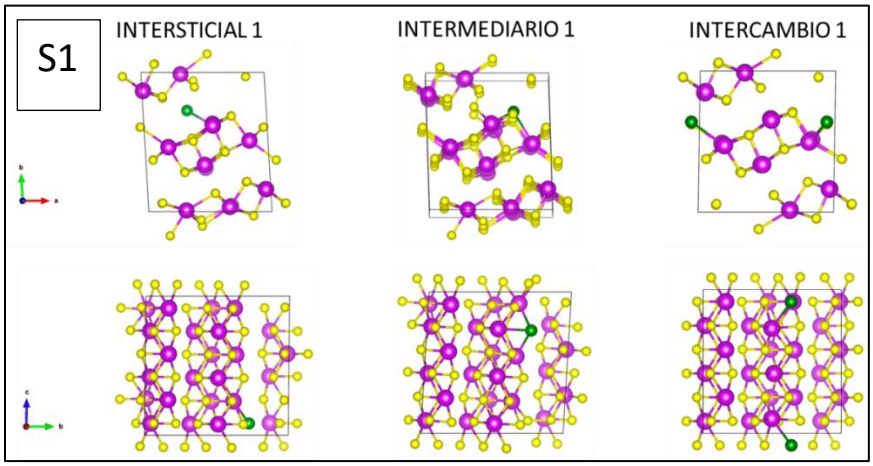


Figura 2-20. Celda unidad de Bi_2S_3 proyectada en el plano *(1 1 0)*. Se marcan los azufres que se intercambian por yodo. Código de colores: magenta: Bi, amarillo: S.

Se generan así tres posibilidades de yodo intersticial con sus respectivos intermediarios y el intercambio final, dando lugar a los mecanismos denominados como S1, S2, y S3, que se muestran en la siguiente Figura 2-21:



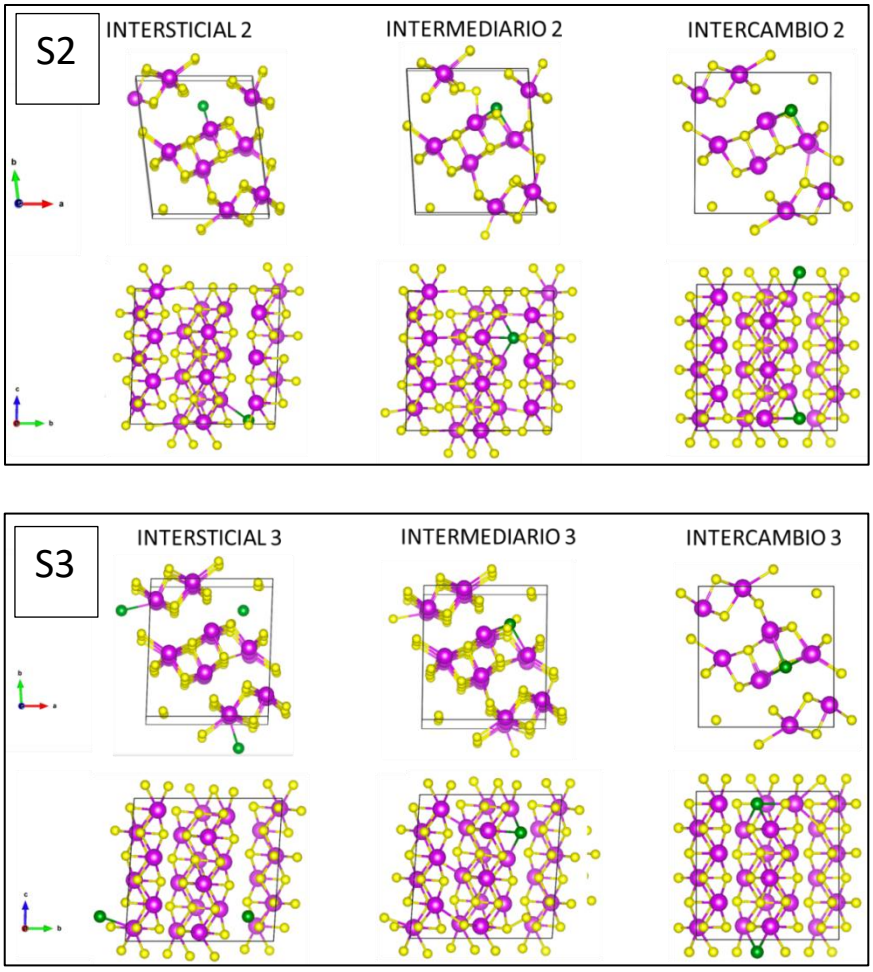


Figura 2-21. Mecanismos de intercambio de I por S en las distintas posiciones de S (S1, S2, S3) indicadas en la Figura 1. Código de color: magenta: Bi, amarillo: S, verde: I.

Los cálculos muestran que, en términos generales, la transformación a través del mecanismo S2 tiene una energía de formación menor, y por tanto más favorable (Tabla 2-2). En particular, la entrada del yodo, como se discutió anteriormente, es termodinámicamente desfavorable para cualquier especiación del yodo, sin embargo, su intercambio con un átomo de azufre de las capas de Bi_2S_3 sí es favorable. Por tanto, se podría proponer que las condiciones de temperatura y presión de la reacción deberían hacer posible el primer paso para que se dé el segundo.

Tabla 2-2. Valores calculados de energías de formación (eV) para los tres mecanismos de formación de intermediario.

Mecanismo	$E_{formación}$ Intermediario (eV)	$E_{formación}$ Intercambio (eV)	$E_{formación}$ Estructura Final (eV)	$E_{formación}$ Total (eV)
Mecanismo S1	1,283	-1,234	3,550	3,599
Mecanismo S2	0,101	-0,685	4,051	3,467
Mecanismo S3	0,541	-0,438	3,675	3,778

Si se observan los parámetros de celda de Bi_2S_3 para los tres mecanismos (Tabla 2-3), se ve que el dopaje con yodo no afecta considerablemente las dimensiones de la celda unidad expandida. Se puede observar, sin embargo, un aumento de la celda unidad principalmente del parámetro *b*. Si bien la estructura final del mecanismo tiene parámetros que son concordantes con la estructura del Bi_2S_3, cabe notar que estos cálculos corresponden a la entrada de un solo átomo de yodo, cuando la celda unidad de BiSI tiene 2 átomos de este elemento[29]. De cualquier forma, la similitud entre los parámetros de celda *a*, *b* y *c* calculados en el mecanismo S2 y los parámetros a tiempos intermedios calculados a partir de datos experimentales, indicarían por qué no se observa la presencia evidente de un compuesto cristalino intermediario en los estudios de XRD. Para las 6 h de reacción existe una discrepancia mayor entre los valores de parámetro de celda calculados por DFT y los de Rietveld. A este tiempo de reacción la cantidad de Bi_2S_3 remanente es muy poca y eso podría hacer que los parámetros de celda tengan un mayor error de ajuste.

Tabla 2-3. Parámetros de celda calculados por DFT para los mecanismos S1, S2, y S3 (mediante código VASP) y parámetros de celdas para Bi_2S_3 a tiempos de reacción intermedio calculado por el método de Rietveld (R) (mediante GSAS-II). Los números entre paréntesis corresponden a las cifras inseguras de acuerdo a la desviación estándar calculada por el *software*.

Parámetros	**a (Å)**	**b (Å)**	**3*c (Å)**	**α (°)**	**β (°)**	**γ (°)**	**R_w (%)**	**Chi2**	**GoF**
Bi_2S_3 (R)	11,15088	11,30201	11,94153	-	-	-	3,77	12927	1,25
Intermediario 1	11,13030	12,52880	12,04089	89,4199	89,9507	93,3331			
Intermediario 2	**10,94256**	**13,07867**	**12,16088**	**87,8864**	**89,7852**	**96,9626**			
Intermediario 3	11,09761	12,54265	12,05839	86,4398	89,8554	87,9942			
Intercambio 1	11,10536	12,24524	12,13299	86,5686	89,8914	91,7610			
Intercambio 2	**10,84228**	**12,84236**	**12,26490**	**89,1182**	**89,7944**	**93,4765**			
Intercambio 3	11,11758	12,06284	12,19374	86,0938	89,8944	89,2559			
Final 1	11,18111	11,61227	12,05592	90,0000	90,0000	89,1109			
Final 2	**11,19094**	**11,56847**	**12,03125**	**90,0000**	**90,0000**	**89,7178**			
Final 3	11,20232	11,59079	12,04046	90,0000	90,0000	89,9760			
Bi_2S_3 NF_AC_1 (R)	11,171(247)	11,31(4662)	11,962(275)	-	-	-	3,47	9914	1,54
Bi_2S_3 NF_AC_3 (R)	11,14(559)	11,27(371)	11,94(567)	-	-	-	4,21	8038	1,40
Bi_2S_3 NF_AC_6 (R)	11,6(49583)	11,52(1722)	11,958(198)	-	-	-	4,76	9086	1,51
BiSI NF_AC_20 (R)	8,512(449)	10,259(665)	12,5246(34)	-	-	-	2,96	68853	2,40

A modo de resumen, la Figura 2-22 ilustra la inserción de un átomo de yodo en la estructura del Bi_2S_3 y cómo éste induce una reconstrucción para quedar en una posición favorable para la estructura del BiSI. **Estos cálculos son limitados sin embargo, porque no toma en cuenta la participación del MEG y su interacción con el I_2, que como ya se vio también es esencial para la formación de BiSI.**

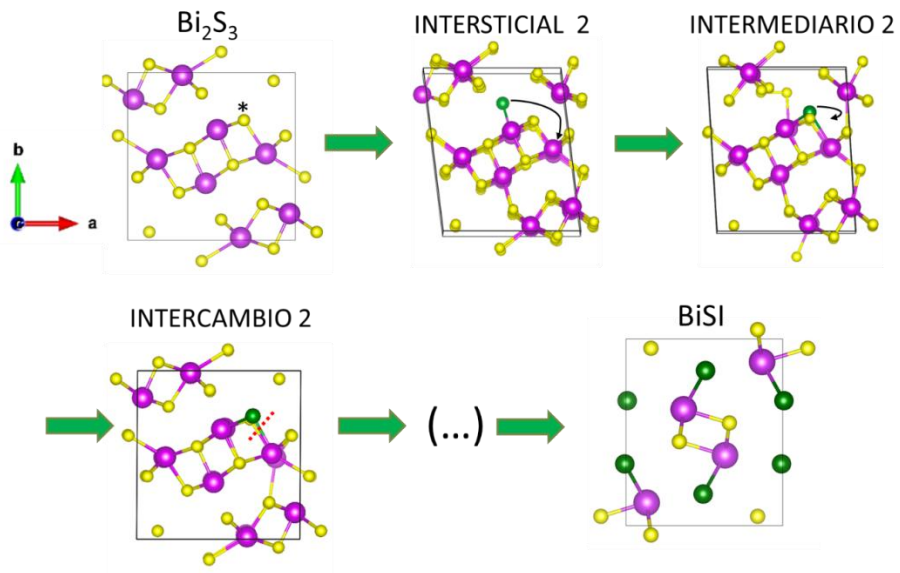


Figura 2-22. Resumen de mecanismo propuesto para la transformación de Bi_2S_3 a BiSI. En rojo se marca una posible ruptura de enlace para acercarse a la estructura final de la celda unidad de BiSI.

2.6.6. Propuesta del mecanismo de crecimiento de nanovarillas de BiSI a partir de Bi_2S_3

Todos los experimentos presentados en las Secciones 2.6.1 a 2.6.4 indican claramente la presencia de un proceso sinérgico entre Bi_2S_3, el yodo molecular, y el MEG. Se propone así que el I_2 interacciona con el MEG favoreciendo la aparición de la especie I_3^- , que a su vez ve disminuída su energía de enlace por interacción con el MEG y el Bi_2S_3 en altas temperaturas. Además de la interacción con el MEG, cuando una molécula de I_3^- se encuentra en la superficie de un nanocristal de Bi_2S_3 formando una nanoflor, los enlaces de azufre libres del Bi_2S_3 pueden ser liberados de la estructura formando HS^- y dejan habilitados a los átomos de bismuto cargados positivamente para reaccionar con el C=O del MEG oxidado por el yodo. Estas reacciones resultarían en la formación del compuesto $Bi(C_2H_2OHO)_3$[30], que a su vez reacciona con el yodo presente en la solución para formar un complejo del tipo Bi-O-I, previniendo la precipitación del compuesto BiOI (a menos que se agregue agua y se hidrolice el complejo dando la precipitación de BiOI). Una figura esquemática del mecanismo propuesto para la disolución parcial del Bi_2S_3 por acción del MEG + I_2 se muestra en la Figura 2-23.

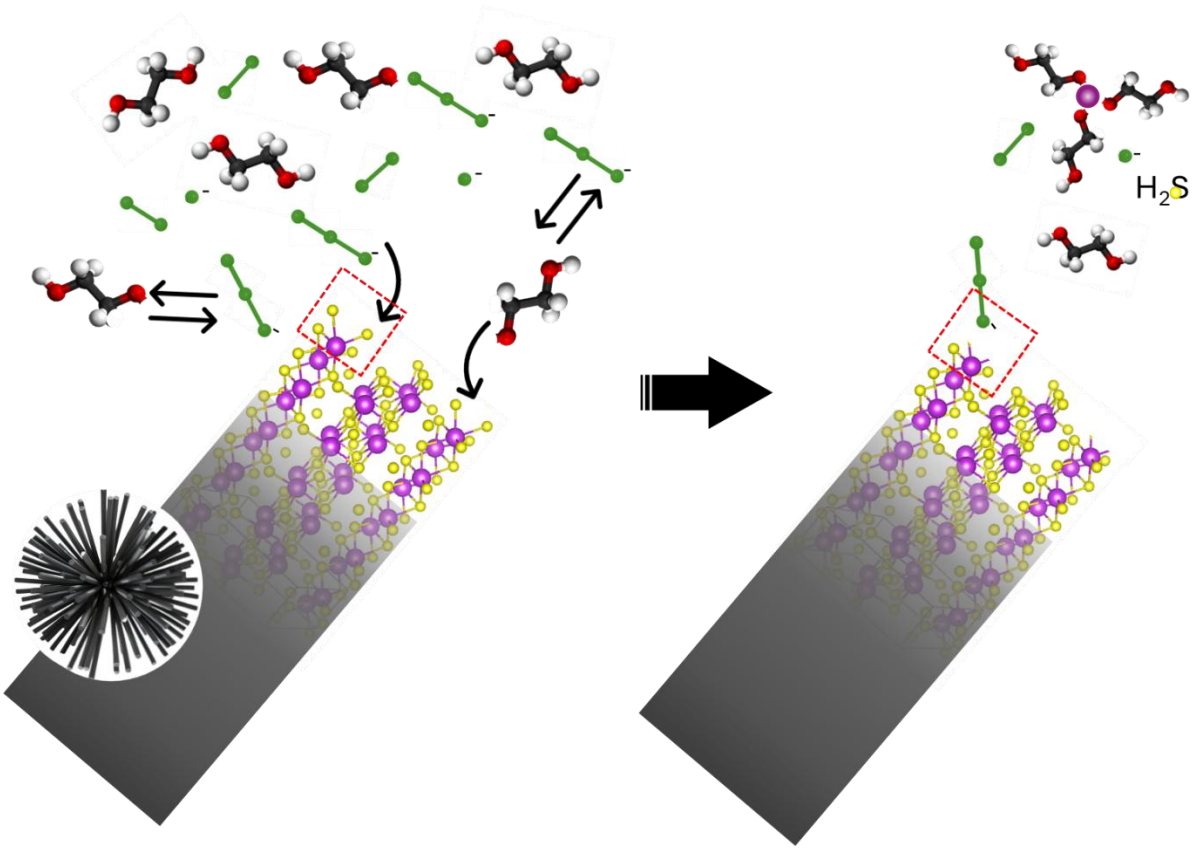


Figura 2-23. Mecanismo propuesto para la disolución parcial de Bi_2S_3. La estructura presentada es el borde de una NV de Bi_2S_3 (magenta: Bi, amarillo: S). Las moléculas en negro, rojo y blanco corresponden al MEG y al MEG oxidado, y las especies en verde son las diferentes especies de yodo.

Es entonces que se propone que el compuesto deseado, BiSI, se formaría por la entrada de un átomo de yodo, el que se liberaría del anión I_3^- al bajar su energía de enlace por la presencia del MEG y el Bi con enlaces libres en la superficie del Bi_2S_3 parcialmente disuelto, que es más reactivo. Como la estructura del Bi_2S_3 contiene cadenas en la forma de $(Bi_4S_6)_\infty$ y la estructura de BiSI contiene cadenas de la forma $(Bi_2S_2I_2)_\infty$, la entrada del yodo en la estructura promueve aún más la salida de átomos de azufre, y por cada átomo de yodo que entra, salen dos átomos de azufre. Esto se evidenció principalmente por la pérdida de azufre en el análisis elemental. Para completar la transformación de Bi_2S_3, dos condiciones son necesarias: primero, una cantidad mayor de I_2 que la requerida por la estequiometría de BiSI, para producir la cantidad necesaria de I_3^-. Segundo, el Bi_2S_3 debe estar en forma de nanocristales, debido a la alta relación entre el

área y el volumen que contribuye a la reactividad del compuesto. Si los cristales de Bi_2S_3 son macroscópicos, la estructura es demasiado grande y no permite que la reacción se de en forma completa. Para el caso de NP de Bi_2S_3, se encontraron elementos externos como el *capping agent* que fueron los responsables de limitar la conversión total. Todas estas condiciones son necesarias para obtener el crecimiento de nanocristales de BiSI exitosamente, aunque sin un rendimiento de 100% debido a la disolución parcial de Bi_2S_3. Utilizando nanocristales de Bi_2S_3 como punto de partida, el tamaño final de las NV de BiSI se incrementa en todos los casos. Mientras que la celda unidad de Bi_2S_3 es más grande (501,7 $Å^3$) que la del BiSI (364.8 $Å^3$), cuando la cadena de Bi_2S_3 se divide en dos, hay una expansión de la estructura, a la que también contribuye el gran tamaño de los átomos de yodo. De esta forma, la síntesis de BiSI presentada en esta tesis hace uso de Bi_2S_3 como una plantilla auto-sacrificable, que evita la formación de compuestos secundarios como $Bi_{19}S_{27}I_3$ o BiOI, produciendo NV de BiSI sin la necesidad de equipamiento complicado o con mayores requerimientos de energía.

Si bien las llamadas "transformaciones topotácticas" o "plantillas auto-sacrificables" son ampliamente reportadas en nanoestructuras de varios tipos, incluidas las de semiconductores de bismuto[31–33], esta es la primera vez que se realiza un estudio exhaustivo de la transformación de un calcogenuro de bismuto a un calcohalogenuro de bismuto.

2.7. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE $Bi_{19}S_{27}I_3$

2.7.1. Método experimental

Reactivos:

$BiCl_3$ – Merck, >98%, Merck

Tioacetamida – Sigma-Aldrich, 98%

NH_4I – Sigma-Aldrich, >99%

Polietilenglicol PEG 400 – Sigma-Aldrich

HCl – Dorwill, 36%

Etanol – Carlo Erba, for analysis ACS

Materiales y Equipos:

Plancha magnética IKA C-MAG HS7

Balón de 2 bocas de 50 mL

Refrigerante

Procedimiento:

El método seleccionado para la síntesis de nanoestructuras de $Bi_{19}S_{27}I_3$ fue el método de *hot injection*. Brevemente, se preparó una solución de $BiCl_3$ en agua destilada (0.021 mol/L), y 10 mL de esta solución se colocaron en un balón de 25 mL. Se añadió gota a gota HCl concentrado hasta la completa disolución del $BiCl_3$. Luego se añadió PEG como *capping agent*, en relaciones molares PEG:Bi 0,5:1, 1:1, o 2:1. Esta solución llevó a reflujo en baño de aceite, con la plancha calefactora configurada a 134 ^oC y con agitación. Por otra parte, se prepararon dos soluciones acuosas a temperatura ambiente: una de tioacetamida (0.09 mol/L) y otra de NH_4I (0.063 mol/L). Una vez alcanzado el reflujo de la solución de bismuto, se inyectaron consecutivamente 5 mL de la solución precursora de azufre y 5 mL de la solución precursora de yodo, y se esperó un tiempo determinado a que se lleve a cabo la reacción (5 o 270 minutos). Luego de pasado este tiempo y enfriado el balón, se obtuvo un sólido negro con un sobrenadante incoloro. Se centrifugó para

separar el sólido de la solución y se lavó dicho sólido con etanol varias veces con sonicado para remover los compuestos secundarios. Finalmente se secó en estufa a 60 ^{o}C. La siguiente tabla (Tabla 2-4) resume las condiciones de síntesis estudiadas y presenta los códigos para las muestras obtenidas.

Tabla 2-4. Condiciones de síntesis de $Bi_{19}S_{27}I_3$. El código de las muestras se establece de la siguiente forma: TX_YP, donde T es tiempo, X es el tiempo de reacción en minutos, P es PEG como *capping agent*, Y es la relación molar entre PEG y Bi.

Muestra	**tiempo (min)**	***Capping Agent***	**PEG:Bi**
T5_0P	5	-	-
T270_0P	270	-	-
T5_0.5P	5	PEG	0.5:1
T5_1P	5	PEG	1:1
T5_2P	5	PEG	2:1
T270_0.5P	270	PEG	0.5:1
T270_1P	270	PEG	1:1
T270_2P	270	PEG	2:1

2.7.2. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión

Todas las muestras de la Tabla 2-4 se identificaron como $Bi_{19}S_{27}I_3$ mediante XRD, como se puede ver en las Figuras 2-24a y b. El refinamiento por el método de Rietveld de la muestra más cristalina (T270_0P) se muestra en la Figura AII-18 del Anexo II. Respecto al grupo espacial discutido en la Introducción, se utilizó el grupo $P6_3$ para el refinamiento, de acuerdo al archivo .cif utilizado. Si bien no se identifican reflexiones correspondientes a ningún otro compuesto cristalino más que $Bi_{19}S_{27}I_3$, se pueden apreciar diferencias entre los difractogramas que correlacionan la cristalinidad de la muestra con las morfologías obtenidas para las diferentes condiciones de síntesis. Existen dos tipos de morfologías obtenidas en estos experimentos: partículas redondeadas y nanorrollos (NR), que se identificaron (en especial el segundo) mediante TEM, como se muestra en las Figuras 2-24c y d. La caracterización por HR-TEM solo fue

posible en las estructuras de nanorrollos, debido al gran tamaño de las partículas. En la morfología uniaxial se pudo observar cómo la estructura consiste en láminas enrolladas, por eso la denominación de “nanorollo”. Además, se pudo medir planos que se indexaron al compuesto cristalino de $Bi_{19}S_{27}I_3$, según la ficha PDF 73-1157.

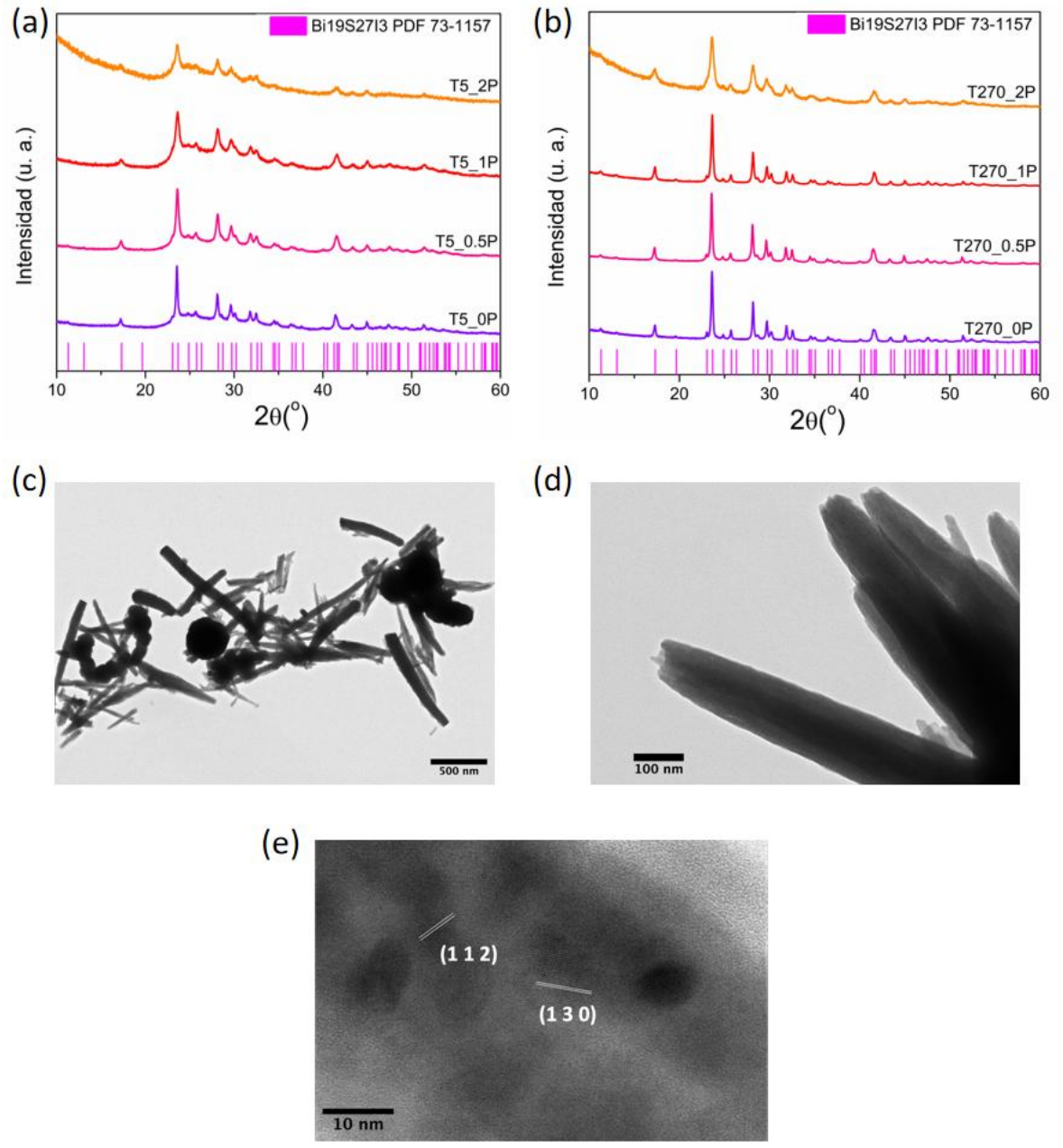


Figura 2-24. Diagramas de XRD de las muestras sintetizadas a diferentes tiempos (a) 5 minutos de reacción. (b) 270 minutos de reacción. (c) Imagen de TEM de una muestra donde se observan las dos morfologías: partículas y NR. (d) Imagen de TEM de bordes de NR. (d) Imagen de HR-TEM

de un nanorollo con los planos (1 1 2) y (1 3 0) correspondientes a $Bi_{19}S_{27}I_3$ (PDF 73-1157) marcados.

Asimismo, se estudió la composición química local mediante EDS por STEM (Figura AII-19 y Tabla AII-6 en el Anexo II), para determinar posibles diferencias entre las dos morfologías. En ambos casos se encontró una relación Bi:S:I cercana a 19:27:3, indicativo del $Bi_{19}S_{27}I_3$. . **Es así como, a partir tanto del XRD y el EDS, se deduce que ambas morfologías pertenecen al compuesto $Bi_{19}S_{27}I_3$.** Sin embargo, estos porcentajes son estimados debido a las características del método, pero este valor resulta aún más impreciso dada la superposición de los picos característicos principales del Bi y el S en el espectro de EDS, llevando a una posible subestimación del contenido de azufre, que es un átomo liviano.

En los próximos párrafos detallaremos las diferencias entre cada variación en la síntesis, discutiendo las morfologías o morfología obtenida (Figura 2-25), la variación de tamaño (Figura 2-26a y b), y las cantidades relativas de NR y partículas (Figura 2-26c y d), así como el rendimiento para cada síntesis (Figura 2-26e).

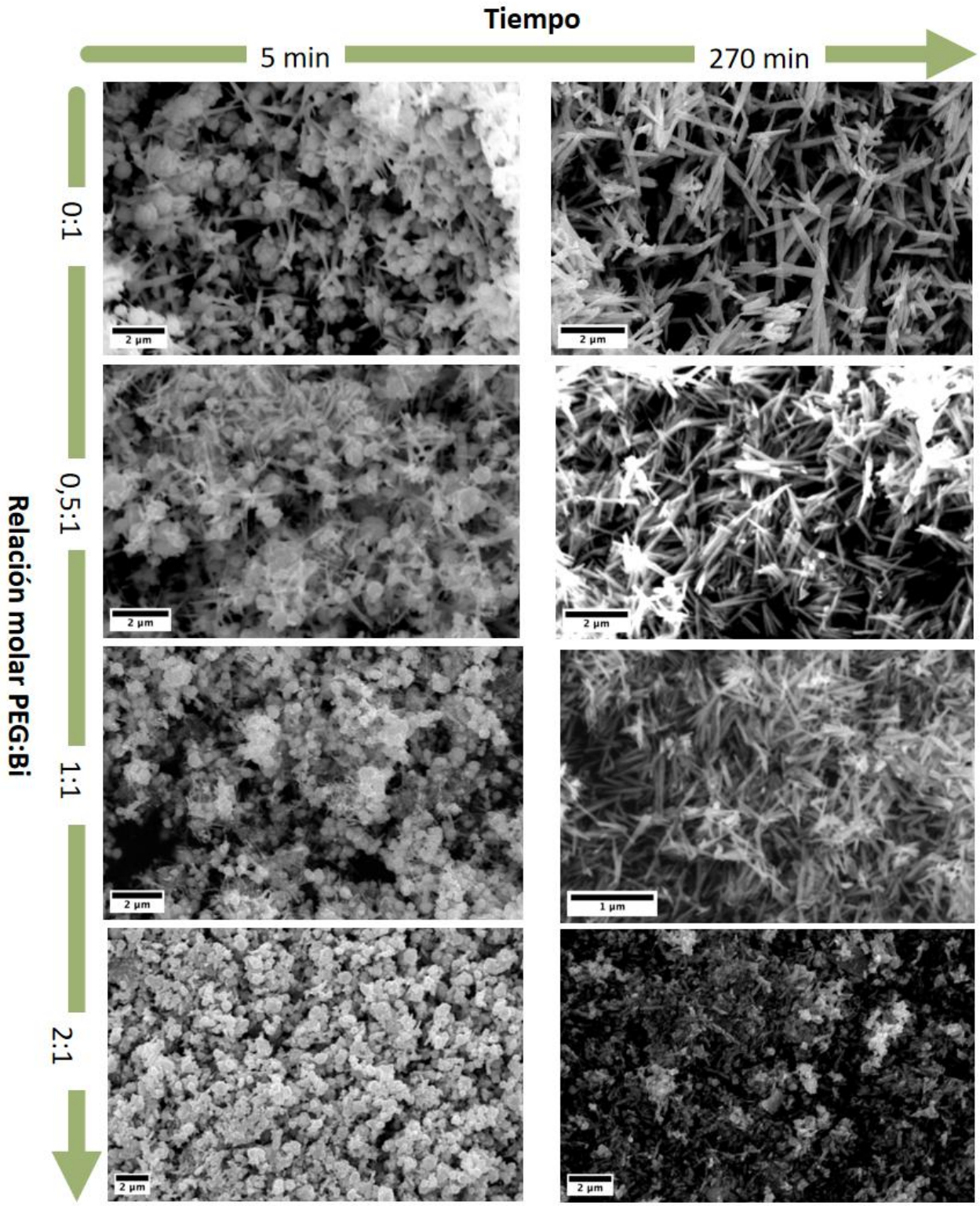


Figura 2-25. Imágenes de SEM de las muestras sintetizadas a diferentes tiempos de reacción y con diferente relación molar PEG:Bi.

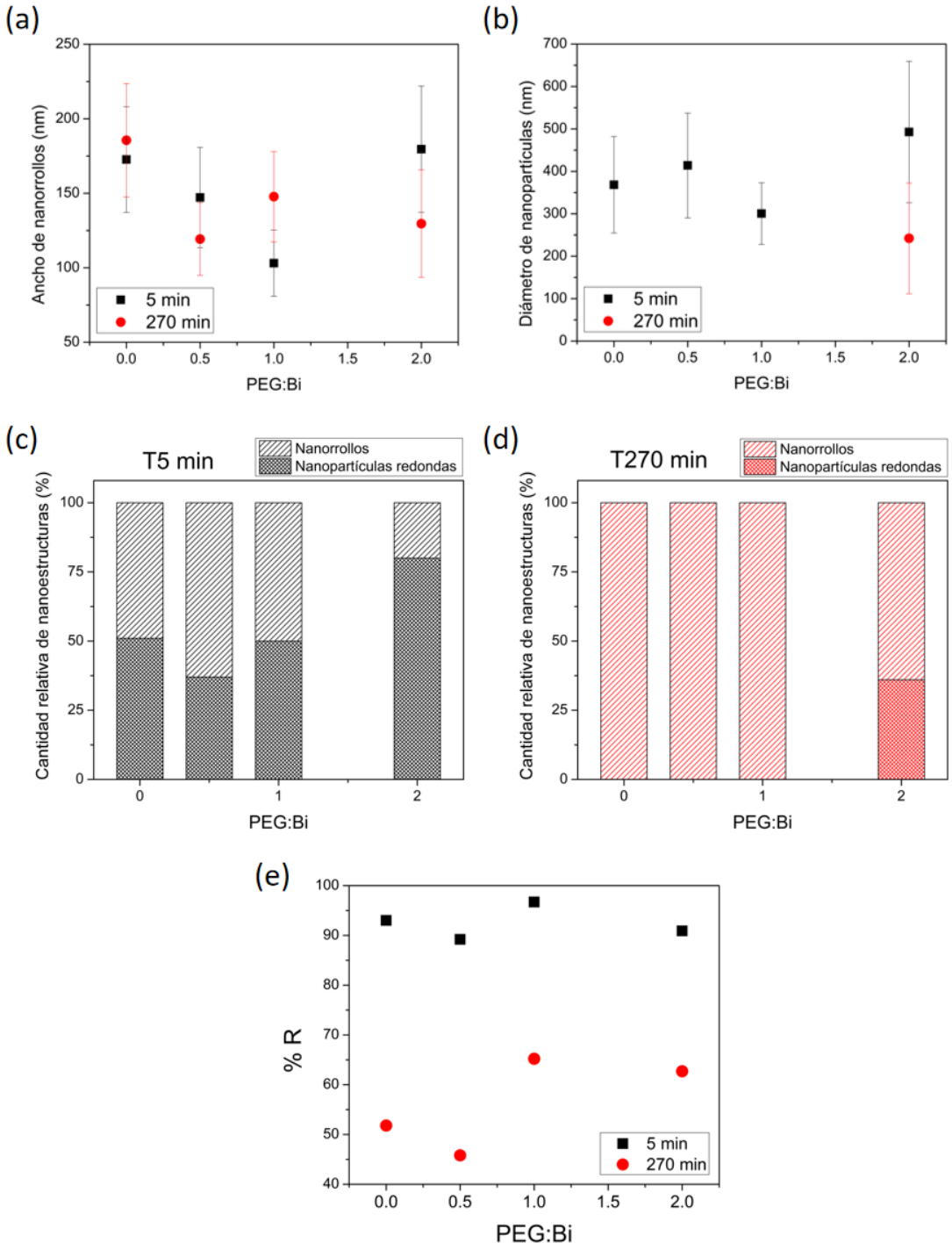


Figura 2-26. Variación de diferentes parámetros respecto a la relación molar PEG:Bi. (a) Ancho de NR para 5 y 270 minutos de reacción. (b) Diámetro de nanopartículas para 5 y 270 minutos de reacción. (c) Cantidad porcentual de NR y nanopartículas para 5 minutos de reacción. (d) Cantidad porcentual de NR y nanopartículas para 270 minutos de reacción. (e) Rendimientos de reacción.

Para la muestra T5_0P (5 minutos de reacción, sin *capping agent*), el difractograma de XRD corresponde a $Bi_{19}S_{27}I_3$, de acuerdo a la ficha PDF 73-1157 y se muestra en la Figura 2-24a. En cuanto a su morfología, esta muestra presenta tanto partículas como NR (Figura 2-25a) con una cantidad aproximada de 50%-50% de ambos. La mediana del ancho de los NR en este caso es de (173 ± 35) nm. Cuando la reacción se alarga a 270 minutos (muestra T270_0P), sólo se observan NR de (186 ± 38) nm de ancho (los histogramas se presentan en las Figuras AII-20 y AII-21 del Anexo II). Por tanto, los NR no incrementan su ancho con mayores tiempos de reacción. Con un rendimiento de reacción de 93 % para 5 minutos y 52 % para 270 minutos, se podría concluir que la extensión del tiempo de la reacción promueve la disolución de las partículas, las que no contribuyen al crecimiento cristalino de los NR. Cabe notar que los XRD de las muestras T5_0P y T270_0P difieren en su fondo, con la muestra de menor tiempo presentando dos regiones, entre 25-35 º y 40-45º, con una gran señal de fondo, que puede deberse a que las partículas tienen un componente amorfo.

Cuando se agrega PEG al medio de reacción, tanto el tamaño como las cantidades relativas de las partículas y los NR se ven afectados. Para 5 minutos de reacción, la variación en la cantidad de PEG tiene varias influencias en el $Bi_{19}S_{27}I_3$. La primera observación notable es en la caracterización de XRD (Figura 2-24a), donde a medida que aumenta la cantidad de PEG, también aumenta la señal de fondo al inicio del difractograma a ángulos bajos, en especial para la muestra T5_2P, con una relación PEG:Bi de 2:1. La señal de fondo incrementada también se localiza en las zonas de 25-35 º y 40-45º, mencionadas en el párrafo anterior. Una vez más, esta señal es más notoria para la muestra T2_2P. En cuanto a la morfología, sin importar la cantidad de PEG utilizada, para 5 minutos se observan ambas estructuras; partículas y NR. Sin embargo, existe una diferencia en sus cantidades relativas (Figura 2-26c). Con la mayor relación molar de PEG:Bi, 2:1 (muestra T5_2P), la mayoría de la muestra consiste en partículas, con apenas algunos NR visibles (Figura 2-25). La correlación entre la cantidad de partículas redondeadas y el perfil del difractograma, evidencia la naturaleza amorfa parcial de las partículas, a diferencia de los NR.

Si extendemos el tiempo a 270 minutos, sólo se observan partículas en el caso de mayor cantidad de PEG (T170_2P), como se muestra en la Figura 2-25. La mayor intensidad relativa de los picos

de difracción, sin la señal de fondo presente en la región 25-35 º para 270 minutos en todos los casos, indica un mayor grado de cristalinidad de la muestra, y también puede relacionarse con la ausencia de partículas. **A la vez, para todas las muestras de 270 minutos (T270), el rendimiento de reacción es considerablemente más bajo que para 5 minutos de reacción (T5), lo que debe ser tomado en cuenta para futuras aplicaciones.**

En cuanto al efecto del PEG como *capping agent*, la relación partículas-NR de 50%-50% se mantiene hasta una relación PEG:Bi de 1:1. El tamaño de los NR (para T5) decrece a medida que la relación PEG:Bi aumenta. Sin embargo, el diámetro de las partículas permanece inalterado, indicando cierto efecto encapsulante en la parte cristalina de la muestra, es decir los NR. Con el aumento del tiempo, las partículas se disuelven, así como se observó para la muestra sin PEG, y los NR permanecen o inalterados, o muestran una disminución mínima de su tamaño. El ancho mínimo de NR se da cuando se usa la relación PEG:Bi 1:1, y las partículas permanecen inalteradas hasta que se disuelven en la reacción de T270, indicando una vez más un efecto encapsulante en la parte cristalina de la muestra. Con una relación 2:1, sin embargo, es con la única muestra que a T270 se siguen observando partículas, en un 80%.

Se realizó espectroscopía FT-IR para estudiar más en detalle la interacción entre el PEG y el $Bi_{19}S_{27}I_3$. En la Figura 2-27 se pueden observar los espectros para T5 y T270 comparados frente al espectro de PEG. En las muestras de T5, se marcan tres bandas principales asignadas al PEG, pero sólo en las muestras con mayor contenido de PEG, T5_1P y T5_2P. Estas bandas corresponden a las frecuencias de deformación de C-H sp^2 a ~800 cm^{-1}, de C-O a ~1280 cm^{-1}, y C-H sp^3 a ~1450 cm^{-1}. **Estos resultados, en concordancia con lo discutido anteriormente sobre la presencia y tamaño de nanoestructuras, nos indican que el PEG no solo estaría presente en la muestra, sino que la interacción con las nanoestructuras se da en efecto como *capping agent*.** Sin embargo, cuando observamos los espectros para las muestras T270, de mayor tiempo de reacción, algunos de las bandas de PEG desaparecen, posiblemente debido a la interacción del *capping agent* con los monómeros libres en solución y con sí mismo, al tener más tiempo de reacción.

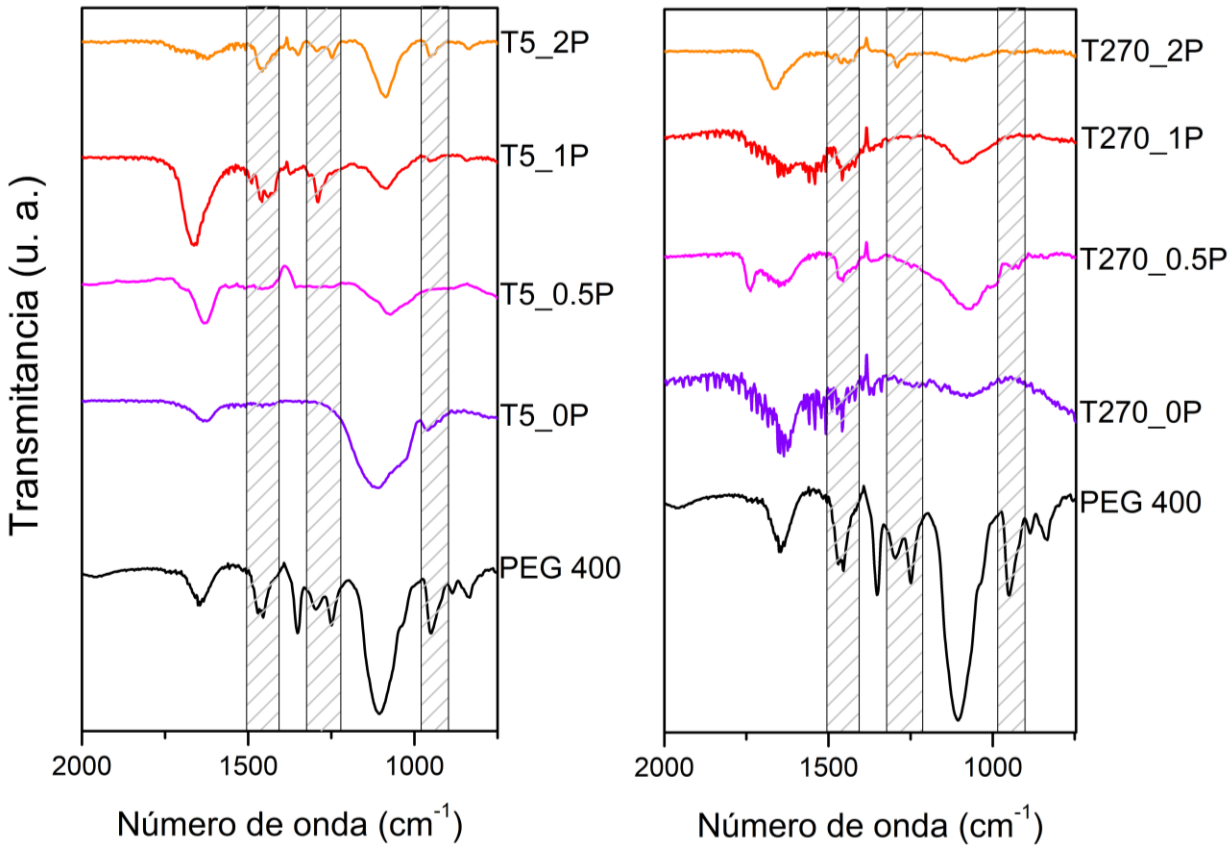


Figura 2-27. Espectros FT-IR de las muestras de $Bi_{19}S_{27}I_3$ comparadas frente al PEG 400 para 5 y 270 minutos de reacción. Las bandas de interés están marcadas en ambas gráficas.

Si el objetivo es obtener nanoestructuras lo más pequeñas posibles, las obtenidas en la muestra T5_1P, con 5 minutos de reacción y relación molar PEG:Bi 1:1, son las que cumplen con estas características**. Esto indica que hay una concentración óptima de PEG para lograr este efecto encapsulante.** Por otro lado, para 270 minutos de reacción la influencia del PEG no es tan grande y los nanorrollos experimentan un pequeño crecimiento. Adicionalmente, cuando se usa una relación molar de 0,5:1, la concentración de PEG no parece ser suficiente en el volumen de reacción para tener una interacción exitosa con las nanoestructuras en crecimiento. Finalmente, para la relación molar de 2:1, el PEG presente puede estar en exceso y la alta concentración y temperatura pueden favorecer la interacción inter-polimérica, previniendo así una interacción eficiente con las nanoestructuras cristalinas. Este tipo de efecto de la concentración del PEG para la síntesis de nanopartículas ya fue reportado en otros materiales[34].

2.8. ESTUDIO DEL *BAND GAP* DE CALCOHALOGENUROS DE BISMUTO

Como se vio en la Introducción, tanto el BiSI como el $Bi_{19}S_{27}I_3$ son compuestos cristalinos cuyos valores de E_g que los posicionan como materiales semiconductores. Determinar experimentalmente el band gap de los materiales aquí sintetizados es imperativo a la hora de considerar futuras aplicaciones, como la detección de radiación de diferentes energías, o su capacidad para reducir especies contaminantes en fotocatálisis. También, en los casos en que se tienen materiales compuestos, como en los casos que se obtienen mezclas BiSI-Bi_2S_3 o el nanocompósito BiSI/C, es importante determinar cómo se ve afectado el band gap del material principal, BiSI.

La espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa permite utilizar la transformación de Kubelka-Munk[35]:

$$F(R) = \frac{k}{s} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \qquad \text{Ec. [2-3]}$$

Donde se define una función F(R) como el cociente entre el coeficiente de absorción k y el coeficiente de difusión, s. Este último condensa las consideraciones debido a la inhomogeneidad de una muestra semi-infinita, como lo son los polvos cristalinos. R∞ es la reflectancia considerando una muestra lo suficientemente gruesa. Kubelka-Munk permite transformar la reflectancia en absorbancia (o viceversa). Esta función F(R) es proporcional al coeficiente de absorción α del material de estudio, y utilizando el método de Tauc se puede estimar el valor de band gap del mismo[36]. El método de Tauc se basa en la suposición de que el coeficiente de absorción se puede expresar por la siguiente ecuación:

$$(\alpha * h\nu)^{\frac{1}{n}} = B(h\nu - E_g) \qquad \text{Ec. [2-4]}$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, E_g es el valor de band gap y B es una constante. El factor n depende de la naturaleza de la transición electrónica entre la banda de valencia y la de conducción, y n=1/2 para semiconductores directos y n=2 para

semiconductores indirectos. Combinando la transformación de Kubelka-Munk y el método de Tauc, se tiene la ecuación 2-5:

$$(F(R) * h\nu)^{\frac{1}{n}} = B(h\nu - E_g) \qquad \text{Ec. [2-5]}$$

A partir de esta ecuación se tiene el gráfico de Tauc, $(F(R) * h\nu)^{\frac{1}{n}}$ vs $h\nu$ (la energía del fotón en eV), con el cual se estima el valor de E_g. Este corresponde a la intersección de la abscisa de una función lineal y = mx + n, ajustada en la región donde se observa un aumento abrupto y lineal con el aumento de energía (comportamiento clásico de materiales semiconductores). Para determinar la naturaleza directa o indirecta del semiconductor, se puede referir a la bibliografía o se puede determinar en el gráfico de Tauc, donde a bajos valores de energía la gráfica decae a cero.

2.8.1. Determinación del *band gap* de BiSI

El BiSI sintetizado por el método en solución (donde se obtiene sólo ese compuesto cristalino) presenta un espectro de absorción UV-Vis de reflectancia difusa clásico para un material semiconductor y similar a otros reportados para BiSI, con un borde de absorción situado alrededor de 750 nm (Figura 2-28a). Los cálculos de estructura electrónica de bandas y E_g teórico reportado en la bibliografía, establecen al BiSI como un semiconductor de E_g indirecto[6,37–39], y el valor estimado a partir de nuestros datos, (1.57 ± 0.07) eV coincide en valores de la literatura (Tabla 1-3 de la Introducción). El error estimado se obtiene con un 95% de confianza a partir de la propagación de errores de obtener la ordenada en el origen del ajuste lineal. Se utilizan los errores del ajuste lineal que proporciona el software Origin, por lo que dependerá de la calidad de los datos obtenidos además de la forma de pendiente de la curva que sea más o menos lineal. Cabe recordar que el método de Tauc es un método empírico para estimar el valor de E_g, y el ajuste lineal realizado es un tanto arbitrario. Para poder comparar entre muestras con mayor certeza, la escala se mantuvo igual en todos los gráficos, y se tomó siempre la misma porción de

la curva para el ajuste lineal. En el caso del gráfico de Tauc para el E_g indirecto (Figura 2-28b) se puede apreciar que la pendiente no cae enseguida a cero, por lo que se podría estimar el E_g como lo proponen Makula *et al.*[36] y como lo realiza Farooq *et al.*[40] para BiSI (Figura 1-9b de la Introducción), que consiste en estimar el E_g a partir de intersectar una línea de base con el ajuste lineal de la pendiente. En la Figura AII-22 del Anexo II se muestra la estimación del E_g por este método y sin previo alisado de los datos, y el valor (1.59 ± 0.14) eV no varía significativamente respecto al método directo. Existen un par de reporte que definen al BiSI como un semiconductor de E_g directo[41,42] con valores de 1.57 a 1.64 eV, y en la Figura AII-23a del Anexo II se observa la estimación para nuestros datos, dando (1.62 ± 0.21) eV. En la literatura donde calculan a partir de Tauc ambos tipos de transición, siempre se observa que el E_g directo es mayor que el E_g indirecto y la diferencia entre ambos concuerda con lo obtenido en este trabajo. Una vez más se refiere a la Tabla 1-3 de la Introducción, y la Figura 1-13b a las gráficas de Tauc de Farooq *et al.*[40] que presentan los mismos perfiles para E_g directo e indirecto que los obtenidos en este trabajo, donde el E_g indirecto es estimado por el método de la línea de base. El trabajo de Hahn *et al.*[43] presenta los mismos perfiles pero el E_g es estimado de la pendiente directa en ambos casos.

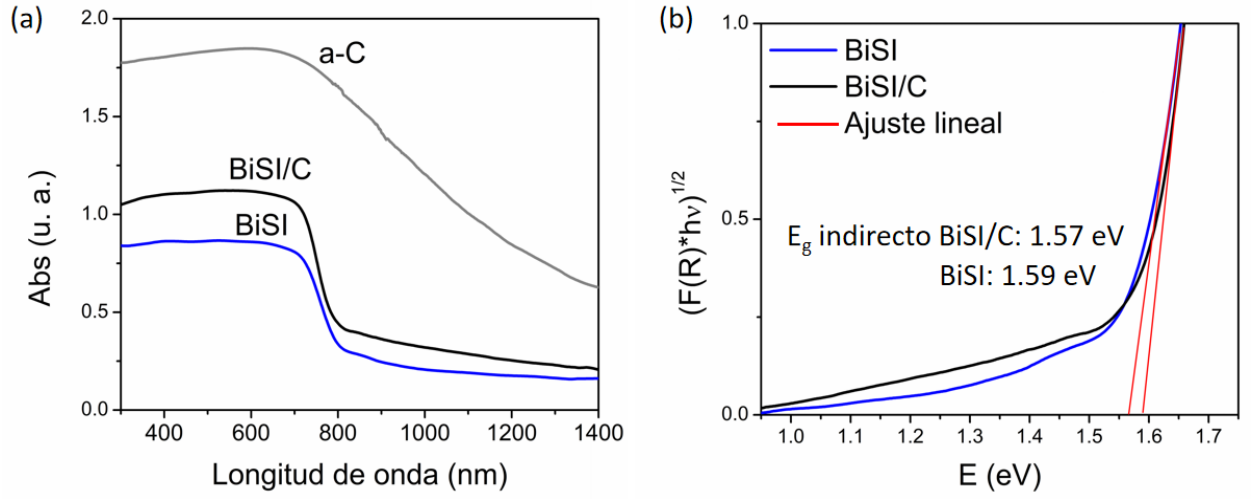


Figura 2-28. (a) Espectro de absorción UV-Vis de BiSI (muestra NF_SN_1), BiSI/C (muestra NF_AC_20), y partículas de C sintetizado con MEG+I_2. (b) Gráfico de Tauc realizado a partir de la transformación de Kubelka-Munk de los UV-Vis DRS de BiSI y BiSI/C, utilizando la ecuación de Tauc para band gap indirecto.

Por otro lado, cuando se estudia el nanocompósito BiSI/C, el espectro de absorción presenta una leve diferencia con el de BiSI puro (Figura 2-28a). Observando también el espectro de absorción de las partículas de C amorfo (a-C) se desprende que el aumento de absorción a bajas longitudes de onda y la variación de la pendiente luego del borde de absorción a altas longitudes de onda de BiSI/C es por la presencia de a-C (en esta muestra representaba un 10% de a-C en %m). Aun así el valor de E_g indirecto estimado a partir del gráfico de Tauc (Figura 2-28b) es igual al de BiSI, siendo (1.57 ± 0.07) eV el valor obtenido en las mismas condiciones de procesamiento de datos. Una vez más el E_g directo también puede considerarse igual al de BiSI puro, siendo de (1.63 ± 0.17) eV (Figura AII-22b del Anexo II). La pequeña diferencia entre el E_g directo e indirecto es favorable para las aplicaciones donde la conductividad generada por radiación externa juega un papel crucial en el desempeño del dispositivo.

A modo de entender mejor nuestro sistema de mezclas Bi_2S_3-BiSI, también se estudiaron los espectros de absorción de las muestras sintetizadas a partir de NF de Bi_2S_3, en método solvotérmico a diferentes tiempos (muestras NF_AC_X), y la muestra sintetizada en método solvotérmico en agua (BiSI-H2O). En la Figura 2-29 se muestran el espectro de absorción y el gráfico de Tauc para el Bi_2S_3 de partida en todos los casos anteriores, que consiste en NF (muestra BS2). Como era de esperarse, siendo el Bi_2S_3 también un compuesto semiconductor, se obtiene un espectro con un borde de absorción, esta vez a longitudes de onda mayor, ya que el E_g indirecto del Bi_2S_3 está reportado a valores de alrededor de 1.3 eV. Esto se comprueba al estimar el valor de E_g por el método de Tauc, donde se obtiene un valor de (1.25 ± 0.10) eV.

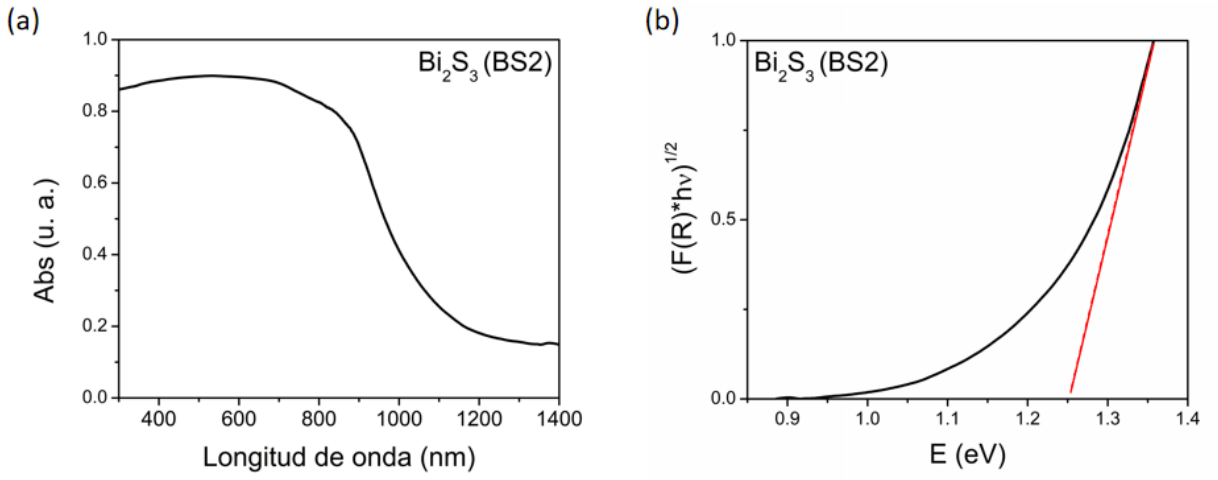


Figura 2-29. (a) Espectro de absorción UV-Vis de Bi_2S_3 (muestra BS2). (b) Gráfico de Tauc realizado a partir del espectro de absorción UV-Vis de Bi_2S_3, utilizando la transformación de Kubelka-Munk para band gap indirecto.

En las muestras que se tiene mezclas de Bi_2S_3 y BiSI, como por ejemplo las sintetizadas en autoclave a tiempos intermedios (1, 3, 6, y 10 h), donde para las muestras de 1 y 3 h todavía quedaba Bi_2S_3, se observa cómo un bajo porcentaje de BiSI (en el caso de 3 h la cantidad de BiSI representaba un 20%), las propiedades ópticas de la mezcla tienen un mayor componente de BiSI, por los bordes de absorción de Tauc mostrados en la Figura 2-30a para indirecto y 2-30b para directo. Esto se observa sobre todo en el gráfico para el E_g directo donde a partir de 3 h no se distingue la absorción del Bi_2S_3 aunque esté en un 80% en la mezcla, que puede deberse al alto coeficiente de absorción del BiSI. Esto también se comprueba en la muestra BiSI-H2O que tiene Bi_2S_3 remanente (~26 %), y el espectro de absorción y los gráficos de Tauc son comparables a la muestra de BiSI puro (Figura AII-23 del Anexo II).

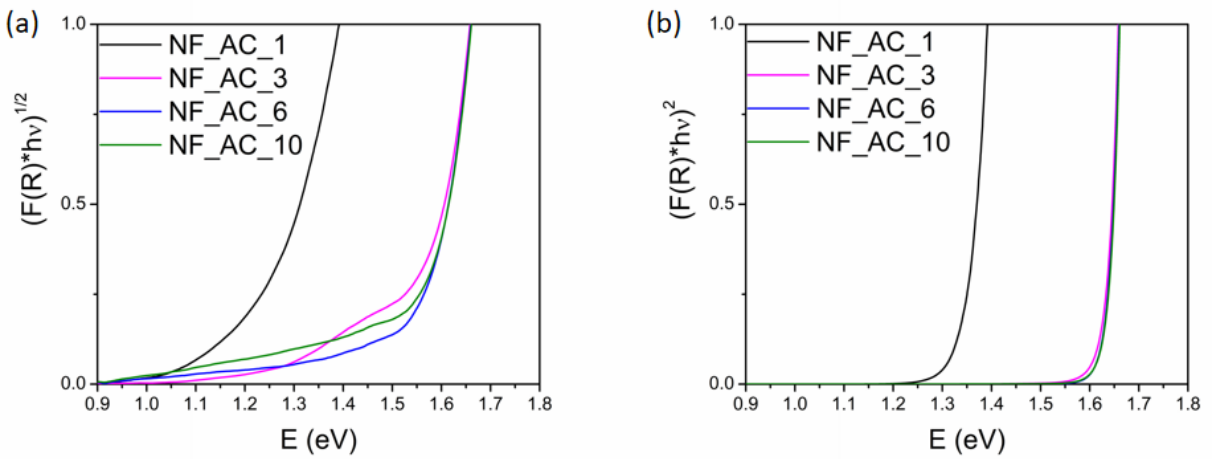


Figura 2-30. (a) Gráfico de Tauc realizado a partir del espectro de absorción UV-Vis de DRS de las muestras NF_AC_X, utilizando la ecuación para E_g indirecto. (b) Gráfico de Tauc realizado a partir del espectro de absorción UV-Vis de DRS de las muestras NF_AC_X, utilizando la ecuación para E_g directo.

2.8.2. Determinación del *band gap* de $Bi_{19}S_{27}I_3$

Así como para las muestras de BiSI, a las muestras de $Bi_{19}S_{27}I_3$ se les realizó DRS para determinar las propiedades ópticas. En todos los espectros menos en la muestra que sólo comprende partículas, se observan dos bordes de absorción. En la Figura 2-31a se muestra un espectro representativo del primer caso y en la Figura 2-31b se muestra el espectro para la muestra sólo con partículas. Como para el $Bi_{19}S_{27}I_3$ no existe un consenso en los cálculos teóricos respecto a la naturaleza de la transición del E_g, se estiman tanto el directo y el indirecto, como se muestra en la Tabla 2-5. Para estimar el band gap se toma el segundo borde de absorción, es decir el de longitud de ondas mayores del rango NIR, y se obtiene un valor de (1.00 ± 0.01) eV cuando se tienen solo NR, en concordancia con la literatura (1.15 eV [44], 0.91 eV [45], 1.08 eV [46] y 0.83 eV [47], por ejemplo). Es importante remarcar que existen discrepancias en la literatura cuando se obtiene este tipo de espectros, ya que algunos autores reportan el primer borde de absorción[48] y otros el segundo[45]. La única explicación hasta ahora encontrada es propuesta por Li *et al.*[49] es que el primer borde corresponde a la transición directa y el segundo borde de absorción

corresponde a la transición indirecta, y así estiman los E_g correspondientes, pero la justificación no es satisfactoria.

Es interesante comparar los espectros de absorción para las diferentes morfologías, como muestra Figura 2-31. El espectro de las partículas de $Bi_{19}S_{27}I_3$ presenta un solo borde de absorción, que se corresponde con el primer borde de absorción de las muestras cristalinas de NR. En el caso que se tiene una mezcla de morfologías, se ve un comportamiento intermedio, denotando el efecto de las partículas. El E_g calculado cuando sólo se tienen partículas (directo) es de (1.50 ± 0.25) eV. Si bien como se comentó sí existe el reporte del espectro de absorción de $Bi_{19}S_{27}I_3$ nanoestructurado o en film presentando dos bordes de absorción, no se ha encontrado ningún reporte que contenga dos morfologías a la vez de $Bi_{19}S_{27}I_3$.

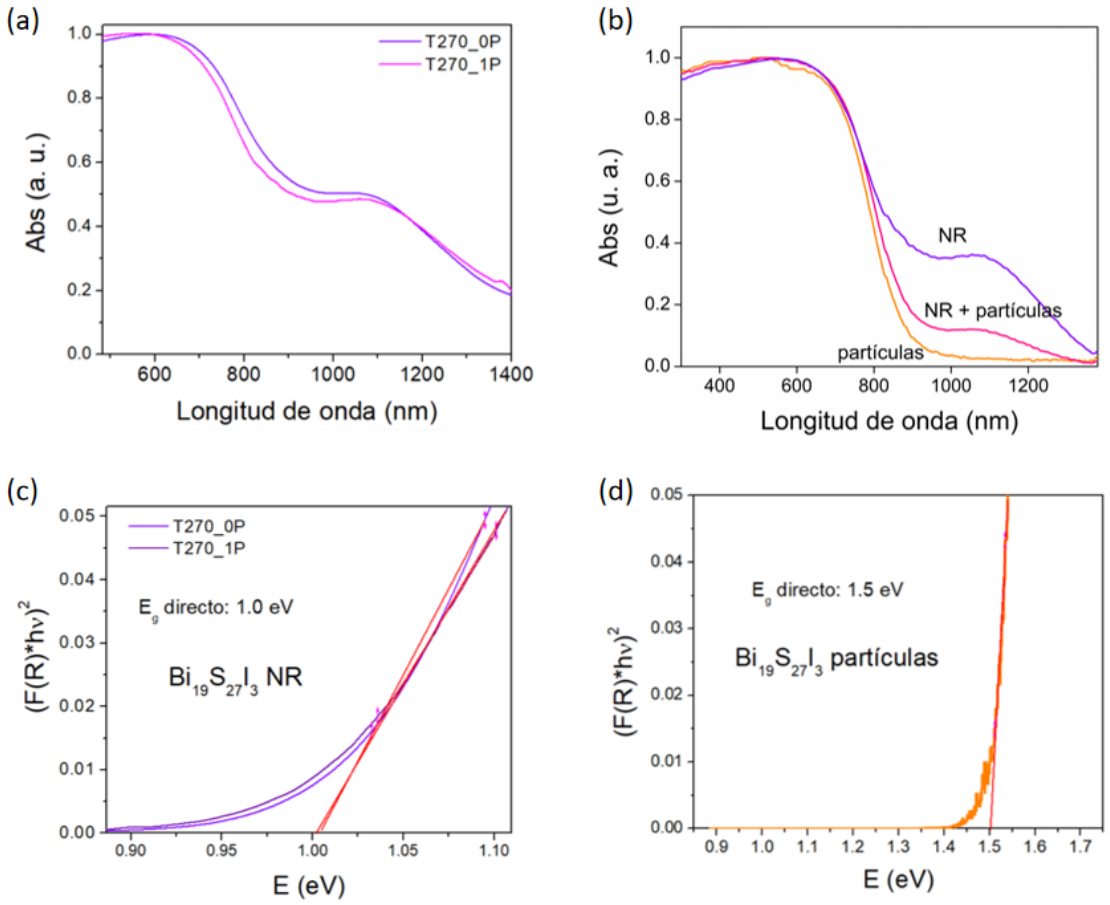


Figura 2-31. (a) Espectro de absorción UV-Vis de NR de $Bi_{19}S_{27}$ I_3 (muestras con y sin PEG). (b) Gráfico de Tauc realizado a partir del espectro de absorción UV-Vis de NR de $Bi_{19}S_{27}$ I_3, para E_g directo. (c) Espectro de absorción UV-Vis de partículas redondeadas de $Bi_{19}S_{27}$ I_3. (d) Gráfico de

Tauc realizado a partir del espectro de absorción UV-Vis de partículas redondeadas de $Bi_{19}S_{27}I_3$, para E_g directo.

Se estimó también el E_g indirecto para ambas morfologías (Figuras AII-24 y AII-25) ya que está reportado en algunos casos. Para los NR, el band gap correspondiente al segundo borde de absorción en el gráfico de Tauc se estima en un valor de 0.84 eV, mientras que para las partículas el band gap indirecto se estima en 1.57 eV. Este comportamiento respecto al espectro visible será interesante para estudiar en el desempeño de aplicaciones como celdas solares o fotocatálisis por su amplio uso del espectro UV-Vis-NIR. Por esto mismo también se estimaron los valores (asumiendo band gap directo e indirecto) para el primer borde de absorción para el caso de NR de $Bi_{19}S_{27}I_3$ (en la zona visible del espectro de absorción), utilizando el método de la línea de base. El borde directo se encuentra en 1.45 eV y el indirecto en 1.39 eV, levemente menores al borde correspondiente a las partículas de $Bi_{19}S_{27}I_3$ (1.50 eV). En la Tabla 2-5 se resumen todos los valores estimados de E_g para los diferentes casos.

Tabla 2-5. Valores de E_g estimados a partir de los gráficos de Tauc para nanorrollos (NR) y partículas de $Bi_{19}S_{27}I_3$. Todos los valores están dados en eV.

Morfología $Bi_{19}S_{27}I_3$	**E_g directo borde NIR**	**E_g indirecto borde NIR**	**E_g directo borde Vis**	**E_g indirecto borde Vis**
NR	1.00	0.84	1.45	1.39
Partículas	N/A	N/A	1.50	1.57

2.9. CONCLUSIONES PARCIALES

Los resultados obtenidos muestran que el Bi_2S_3 es un precursor que puede ser utilizado para obtener NV de BiSI por medio de su actuación como plantilla auto sacrificable, pero bajo determinadas condiciones. Es necesario el uso de un solvente que interaccione de forma coordinante con el yodo, para producir la especie I_3^- que sea quien se introduzca entre las cadenas de Bi_2S_3 para formar BiSI. La temperatura es otro factor a tener en cuenta, ya que superando los 180 ^oC no se logra variar la morfología ni el tamaño, pero se pueden generar otros compuestos como BiI_3. Utilizando un reactor abierto en vez de un autoclave es posible realizar esta reacción completa en 1 hora, en vez de las por lo menos 10 que requiere el método solvotérmico, además que evita la formación de partículas de carbono amorfo. Es así que se optimizó la síntesis de NV de BiSI a un método no sólo más sencillo (no se hace uso de reactor autoclave) sino que con menor consumo de tiempo y por tanto energía. El estudio exhaustivo de la formación de nanocristales de BiSI permitió conocer en profundidad la química del bismuto en solventes polares en presencia de especies conteniendo azufre, yodo, y oxígeno. Esto es muy valioso ya que existen diversos compuestos semiconductores de BiSI, ya mencionados en el texto, que tienen cada uno propiedades optoelectrónicas y aplicaciones potenciales en varios campos, desde energías renovables hasta remediación ambiental. Todo conocimiento generado sobre la producción de estos compuestos permite diseñar en un futuro nuevos métodos de síntesis para obtenerlos ya sea puros o también en forma de heteroestructuras, lo cual es atractivo a la hora de diseñar nuevos materiales con novedosas propiedades. En particular, en este estudio se demostró la íntima relación entre los calcohalogenuros y sus respectivos calcogenuros. Los compuestos ternarios como BiSI, muchas veces presentan desafíos a la hora de sintetizarlos, y aprovechar la estructura del sulfuro y su relación estructural con el yodo-sulfuro, resulta en una ventaja para obtener este último. Por otro lado los calcogenuros son mucho más fáciles de obtener y de diseñar sus morfologías. Debido a que existe un gran grupo de pares calcohaluros-calcohalogenuros con el mismo grupo espacial, este trabajo puede extrapolarse a la producción de otros nanocristales.

Finalmente, las propiedades ópticas de las NV de BiSI obtenidas en este trabajo concuerdan con las reportadas en las últimas décadas y la similitud entre el band gap directo e indirecto hace que sea un semiconductor atractivo para el desarrollo de aplicaciones que necesiten de un material con buena absorción de radiación. El nanocompósito BiSI/C desarrollado también podría ser estudiado en estas aplicaciones ya que mantiene las propiedades semiconductoras del BiSI.

Por otro lado para el $Bi_{19}S_{27}I_3$ se desarrolló una novedosa reacción en medio acuoso por el método en solución *hot-injection* que por su baja temperatura y tiempos, tiene un bajo costo energético y es amigable con el ambiente. La cantidad de PEG que actúa como *capping agent* y el tiempo de reacción pueden ser modificadas para dirigir la formación de nanoestructuras diversas, como nanorrollos o partículas, que demostraron tener diferentes propiedades ópticas, por lo que se pueden emplear en aplicaciones diferentes. Está claro de todas formas que hay que realizar un estudio más exhaustivo de las propiedades ópticas de este compuesto para poder subsanar discrepancias en la literatura.

Para ambos compuestos existe un amplio campo de trabajo futuro, sobre todo considerando el desarrollo que han tenido a nivel de la comunidad científica durante el desarrollo de este Doctorado. Algunos de estos estudios otorgan nueva información sobre sus posibilidades morfológicas (como por ejemplo nanoflores de BiSI o NV cortas) pero otros presentan interrogantes sobre las propiedades ópticas (por ejemplo la naturaleza del band gap de $Bi_{19}S_{27}I_3$). Incluso el desarrollo del análisis de datos de las propiedades ópticas realizado en esta Tesis puede ser profundizado para determinar características como energía de Urbach que deben poseer los semiconductores, lo que se desprende cualitativamente por el perfil de los gráficos de Tauc. Otro tipo de caracterizaciones como la fotoluminiscencia podrán arrojar más luz sobre el comportamiento óptoelectrónico de estos materiales.

2.10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

(1) Toby, B. H.; Von Dreele, R. B. GSAS-II: The Genesis of a Modern Open-Source All Purpose Crystallography Software Package. *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46* (2), 544–549.

(2) Zhu, G.; Liu, P. Low-Temperature Urea-Assisted Hydrothermal Synthesis of Bi_2S_3 Nanostructures with Different Morphologies. *Cryst. Res. Technol.* **2009**, *44* (7), 713–720. https://doi.org/10.1002/crat.200900137.

(3) Galain, I.; Cardoso, M.; Tejería, E.; Mourglia-Ettlin, G.; Arbildi, P.; Terán, M.; Pérez Barthaburu, M.; Aguiar, I. Enhancement of Radiation Response of Breast Cancer Cells through the Incorporation of Bi2S3 Nanorods. *J. Nanoparticle Res. 2022 243* **2022**, *24* (3), 1–11. https://doi.org/10.1007/S11051-022-05455-X.

(4) Ibáñez, M.; Guardia, P.; Shavel, A.; Cadavid, D.; Arbiol, J.; Morante, Joan Ramon Cabot, A. C. Growth Kinetics of Asymmetric Bi2S3 Nanocrystals: Size Distribution Focusing in Nanorods. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (16), 7947–7955.

(5) Toby, B. H. R Factors in Rietveld Analysis: How Good Is Good Enough? *Powder Diffr.* **2006**, *21* (1), 67–70. https://doi.org/10.1154/1.2179804.

(6) Lee, J.; Min, B.-K.; Cho, I.; Sohn, Y. Synthesis and Characterization of 1-D BiSI and 2-D BiOI Nanostructures. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2013**, *34* (3), 773–776. https://doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.3.773.

(7) Ferrari, A. C.; Robertson, J. Raman Spectroscopy of Amorphous, Nanostructured, Diamond-like Carbon, and Nanodiamond. *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2004**, *362*. https://doi.org/https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452.

(8) Osol, A.; Pines, C. C. Solubility of Iodine in Glycol-Water Solutions*. *J. Am. Pharm. Assoc. (Scientific ed.)* **1952**, *41* (12), 634–637. https://doi.org/10.1002/JPS.3030411203.

(9) Sun, H.; Xiao, X.; Celorrio, V.; Guo, Z.; Hu, Y.; Kirk, C.; Robertson, N. A Novel Method to Synthesize BiSI Uniformly Coated with RGO by Chemical Bonding and Its Application as a Supercapacitor Electrode Material. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (27), 15452–15461. https://doi.org/10.1039/d1ta02988f.

(10) Nowak, M.; Nowrot, A.; Szperlich, P.; Jesionek, M.; Kępińska, M.; Starczewska, A.; Mistewicz, K.; Stróż, D.; Szala, J.; Rzychoń, T.; et al. Fabrication and Characterization of SbSI Gel for Humidity Sensors. *Sensors Actuators A Phys.* **2014**, *210*, 119–130. https://doi.org/10.1016/j.sna.2014.02.012.

(11) Wang, Y.; Shi, X.; Wang, G.; Tong, J.; Pan, D. All-Inorganic and Lead-Free BiI3thin Film Solar Cells by Iodization of BiSI Thin Films. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (40), 14066–14074. https://doi.org/10.1039/D0TC03753B.

(12) Aliev, Z. S.; Musayeva, S. S.; Jafarli, F. Y.; Amiraslanov, I. R.; Shevelkov, A. V.; Babanly, M. B. The Phase Equilibria in the Bi–S–I Ternary System and Thermodynamic Properties of the BiSI and Bi19S27I3 Ternary Compounds. *J. Alloys Compd.* **2014**, *610*, 522–528. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.015.

(13) Fenner, J.; Rabenau, A.; Trageser, G. Solid-State Chemistry of Thio-, Seleno-, and Tellurohalides of Representative and Transition Elements. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1980**, *23*, 329–425. https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60096-5.

(14) Kulkarni, A.; Arote, S.; Pathan, H.; Naushad, M.; Patil, R. Bismuth Sulphide Sensitized Tin Oxide Photoelectrode for Solar Cell Application. *Indian J. Phys. 2016 908* **2016**, *90* (8), 887–893. https://doi.org/10.1007/S12648-015-0822-5.

(15) Pichelstorfer, L.; Stolzenburg, D.; Ortega, J.; Karl, T.; Kokkola, H.; Laakso, A.; Lehtinen, K. E. J.; Smith, J. N.; McMurry, P. H.; Winkler, P. M. Resolving Nanoparticle Growth Mechanisms from Size- and Time-Dependent Growth Rate Analysis. *Atmos. Chem. Phys.* **2018**, *18* (2), 1307–1323. https://doi.org/10.5194/ACP-18-1307-2018.

(16) Söderlund, J.; Kiss, L. B.; Niklasson, G. A.; Granqvist, C. G. Lognormal Size Distributions in Particle Growth Processes without Coagulation. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80* (11), 2386. https://doi.org/10.1103/physrevlett.80.2386.

(17) Kiss, L. B.; Söderlund, J.; Niklasson, G. A.; Granqvist, C. G. New Approach to the Origin of Lognormal Size Distributions of Nanoparticles. *Nanotechnology* **1999**, *10* (1), 25. https://doi.org/10.1088/0957-4484/10/1/006.

(18) Aguiar, I.; Mombrú, M.; Barthaburu, M. P.; Pereira, H. B.; Fornaro, L. Influence of Solvothermal Synthesis Conditions in BiSI Nanostructures for Application in Ionizing Radiation Detectors. *Mater. Res. Express* **2016**, *3* (2), 025012. https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/2/025012.

(19) Rudolph, P. *Fundamentals of Crystal Growth: Thermodynamics and Kinetics*, 1st ed.; Springer, 2016.

(20) Ostwald, W. Studien Über Die Bildung Und Umwandlung Fester Körper: 1. Abhandlung: Übersättigung Und Überkaltung. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1897**, *22U* (1), 289–330. https://doi.org/10.1515/ZPCH-1897-2233.

(21) Li, Z.; Zhang, Q.; Wu, L.; Gu, W.; Liu, Y. Mechanochemical Synthesis of BiSI and Bi19S27I3 Semiconductor Materials. *Adv. Powder Technol.* **2019**, *30* (9), 1985–1988. https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.06.007.

(22) Garg, S.; Yadav, M.; Chandra, A.; Hernadi, K. A Review on BiOX (X= Cl, Br and I) Nano-/Microstructures for Their Photocatalytic Applications. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2018**, *19* (1), 280–294. https://doi.org/10.1166/JNN.2019.15771.

(23) Nakanishi, K.; Asakura, S. Solubility of Iodine in Mixed Solvents. A Case Study of

Preferential Solvation in Nonpolar and Associated Solutions. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81* (18), 1745–1750.

(24) Cuña, A.; Noguera, A.; Saucedo, E.; Fornaro, L. Growth of Bismuth Tri-Iodide Platelets by the Physical Vapor Deposition Method. *Cryst. Res. Technol.* **2004**, *39* (10), 912–919. https://doi.org/10.1002/CRAT.200410276.

(25) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B* **1993**, *47* (1), 558–561. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558.

(26) Kresse, J.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.

(27) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865.

(28) Grimme, S.; Jens, A.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

(29) Grigas, J.; Talik, E.; Adamiec, M.; Lazauskas, V.; Nelkinas, V. XPS and Electronic Structure of Quasi-One-Dimensional BiSI Crystals. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2006**, *153*, 22–29.

(30) Hu, J.; Weng, S.; Zheng, Z.; Pei, Z.; Huang, M.; Liu, P. Solvents Mediated-Synthesis of BiOI Photocatalysts with Tunable Morphologies and Their Visible-Light Driven Photocatalytic Performances in Removing of Arsenic from Water. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *264*, 293–302. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2013.11.027.

(31) Zhang, Y.; Liu, Y.; Xie, W.; Gong, X.; Wang, Z.; Liu, Y.; Wang, P.; Cheng, H.; Dai, Y.; Huang, B.; et al. In-Situ Topotactic Synthesis of Decahedron BiVO4/2D Networks Bi2S3 Heterojunctions for Efficient Cr(VI) Reduction: Improved Charge Separation and Imaged at the Single-Particle Level. *Chem. Eng. J.* **2024**, *485*. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2024.149794.

(32) Guo, C. F.; Cao, S.; Zhang, J.; Tang, H.; Guo, S.; Tian, Y.; Liu, Q. Topotactic Transformations of Superstructures: From Thin Films to Two-Dimensional Networks to Nested Two-Dimensional Networks. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (21), 8211–8215. https://doi.org/10.1021/JA111000M/SUPPL_FILE/JA111000M_SI_001.PDF.

(33) Yu, H.; Bao, H.; Zhao, K.; Du, Z.; Zhang, H.; Zhong, X. Topotactically Grown Bismuth Sulfide Network Film on Substrate as Low-Cost Counter Electrodes for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (30), 16602–16610. https://doi.org/10.1021/JP4125217.

(34) Pereira Gomes, C.; Leiro, V.; Ferreira Lopes, C. D.; Spencer, A. P.; Pêgo, A. P. Fine Tuning Neuronal Targeting of Nanoparticles by Adjusting the Ligand Grafting Density and

Combining PEG Spacers of Different Length. *Acta Biomater.* **2018**, *78*, 247–259. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.08.005.

(35) Pankove, J. I.; Kiewit, D. A. Optical Processes in Semiconductors. *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119* (5), 156Ca. https://doi.org/10.1149/1.2404256.

(36) Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (23), 6814–6817. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.8B02892/SUPPL_FILE/JZ8B02892_LIVESLIDES.MP4.

(37) Kunioku, H.; Higashi, M.; Abe, R. Low Temperature Synthesis of Bismuth Chalcohalides: Candidate Photovoltaic Materials with Easily, Continuously Controllable Band Gap. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 32664. https://doi.org/10.1038/srep32664.

(38) Ganose, A. M.; Butler, K. T.; Walsh, A.; Scanlon, D. O. Relativistic Electronic Structure and Band Alignment of BiSI and BiSeI: Candidate Photovoltaic Materials. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (4), 2060–2068. https://doi.org/10.1039/c5ta09612j.

(39) Cao, Y.; El-Shafay, A. S.; Mohammed, A. H.; Almojil, S. F.; Almohana, A. I.; Alali, A. F. Controlling the Charge Carriers Recombination Kinetics on the G-C3N4-BiSI n-n Heterojunction with Efficient Photocatalytic Activity in N2 Fixation and Degradation of MB and Phenol. *Adv. Powder Technol.* **2022**, *33* (4), 103513. https://doi.org/10.1016/J.APT.2022.103513.

(40) Farooq, S.; Feeney, T.; Mendes, J. O.; Krishnamurthi, V.; Walia, S.; Della Gaspera, E.; van Embden, J. High Gain Solution-Processed Carbon-Free BiSI Chalcohalide Thin Film Photodetectors. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (52), 2104788. https://doi.org/10.1002/ADFM.202104788.

(41) Tiwari, D.; Cardoso-Delgado, F.; Alibhai, D.; Mombrú, M.; Fermín, D. J. Photovoltaic Performance of Phase-Pure Orthorhombic BiSI Thin-Films. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (5), 3878–3885. https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00544.

(42) Sugathan, V.; Ghosh, B.; Harikesh, P. C.; Kotha, V.; Vashishtha, P.; Salim, T.; Yella, A.; Mathews, N. Synthesis of Bismuth Sulphoiodide Thin Films from Single Precursor Solution. *Sol. Energy* **2021**, *230*, 714–720. https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2021.10.041.

(43) Hahn, N. T.; Self, J. L.; Mullins, C. B. BiSI Micro-Rod Thin Films: Efficient Solar Absorber Electrodes? *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (11), 1571–1576. https://doi.org/10.1021/jz300515p.

(44) Amiri, O.; Beshkar, F.; Ahmed, S. S.; Rafiei-Miandashti, A.; Mahmood, P. H.; Dezaye, A. A. Novel Flower-like (Bi(Bi2S3)9I3)2/3 Nanostructure as Efficient Photocatalyst for Photocatalytic Desulfurization of Benzothiophene under Visible Light Irradiation. *Adv. Powder Technol.* **2021**, *32* (4), 1088–1098. https://doi.org/10.1016/J.APT.2021.02.012.

(45) Adams, K.; González, A. F.; Mallows, J.; Li, T.; Thijssen, J. H. J.; Robertson, N. Facile Synthesis and Characterization of Bi 13 S 18 I 2 Films as a Stable Supercapacitor Electrode Material. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (4), 1638–1646. https://doi.org/10.1039/C8TA11029H.

(46) Ho, C.-H.; Chen, Y.-H.; Kuo, Y.-K.; Liu, C. W. The Structure and Opto–Thermo Electronic Properties of a New (Bi(Bi2S3)9I3)2/3 Hexagonal Nano-/Micro-Rod. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (26), 3741–3744. https://doi.org/10.1039/C7CC00627F.

(47) Yan, Y.; Xu, Y.; Lei, S.; Ou, X.; Chen, L.; Xiong, J.; Xiao, Y.; Cheng, B. Fabrication of Bi19S27I3 Nanorod Cluster Films for Enhanced Photodetection Performance. *Dalt. Trans.* **2018**, *47* (10), 3408–3416. https://doi.org/10.1039/C7DT04906D.

(48) Xiong, J.; Bian, Q.; Lei, S.; Deng, Y.; Zhao, K.; Sun, S.; Fu, Q.; Xiao, Y.; Cheng, B. Bi19S27I3 Nanorods: A New Candidate for Photothermal Therapy in the First and Second Biological near-Infrared Windows. *Nanoscale* **2021**, *13* (10), 5369–5382. https://doi.org/10.1039/D0NR09137E.

(49) Li, S.; Xu, L.; Kong, X.; Kusunose, T.; Tsurumachi, N.; Feng, Q. Bismuth Chalcogenide Iodides Bi13S18I2 and BiSI: Solvothermal Synthesis, Photoelectric Behavior, and Photovoltaic Performance. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (11), 3821–3829. https://doi.org/10.1039/C9TC05139B.

CAPÍTULO 3:

DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FILMS DE CALCOHALGENUROS NANOESTRUCTURADOS

3.1. Introducción al capítulo

Los films cristalinos de semiconductores son interesantes formas de obtener nanoestructuras, ya que provee una enorme superficie macroscópica en comparación con su espesor microscópico (o nanoscópico), que permiten emplearlos por ejemplo en aplicaciones donde se dé la interacción del semiconductor con radiaciones. Es ofreciendo un área lo suficientemente grande que se podría aprovechar al máximo las propiedades de absorción de radiación y posterior conversión a corriente eléctrica, que puede emplearse en celdas solares, fotodetectores, o sensores, entre otros. Por otro lado, en el caso de detección de radiación ionizante, tener una superficie de detección permite utilizar estos semiconductores en imagenología digital.

La deposición de films de calcohalogenuros de bismuto puede enfrentarse de diversas formas, empleando casi la totalidad de los métodos de deposición de films que existen. Así como para la síntesis de nanoestructuras del Capítulo 2, la mayoría de los reportes sobre la deposición de films de BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$ surgieron durante el desarrollo de esta Tesis, incluidos los reportes que transforman el Bi_2S_3 a BiSI. Debido a la sensibilidad de las síntesis a partir de precursores separados de Bi, S e I para dar mezclas de BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$, o incluso impurezas como BiI_3 o BiOI, se descartó utilizar una metodología en solución como las que hay reportadas para obtener films de compuestos puros. Se decidió entonces aprovechar lo aprendido en el Capítulo 2 de dos formas:

- Utilizar como precursor el mismo BiSI ya sintetizado previamente.

  Depositarlo por métodos simples como *drop casting.* Determinar por SEM y XRD la morfología y orientación del film depositado.

Depositarlo por métodos en los que se tiene previa experiencia como el PVD. Determinar por SEM y XRD la morfología y orientación del film depositado.

- Basarse en el Bi_2S_3 como plantilla auto sacrificable para formar BiSI pero utilizando el precursor previamente depositado en un film.

  Depositar films de Bi_2S_3 a partir de los precursores ya utilizados para sintetizar NV y NF de Bi_2S_3. Determinar por SEM y XRD la morfología y orientación del film depositado.

  Convertir el film de Bi_2S_3 a BiSI utilizando los métodos previamente empleados (solvotérmico o solución) o emplear otras estrategias de reacción. Determinar por SEM y XRD la morfología, identidad y orientación del film depositado.

Considerando las futuras aplicaciones de estos films y las propiedades optoelectrónicas direccionales a lo largo del eje c, uno de los objetivos principales de este capítulo, además de obtener un film del compuesto puro para poder determinar correctamente sus propiedades, fue que la deposición de las nanoestructuras uniaxiales fuera perpendicular al sustrato, de modo de favorecer la conductividad eléctrica. En el caso de la deposición de films directos de BiSI, primero se debió asegurar la deposición del compuesto puro para luego variar condiciones que afecten la orientación de los cristales depositados. En el caso de la deposición a partir de films de Bi_2S_3, el enfoque en la orientación se dio en este compuesto, asumiendo que si actúa como plantilla auto sacrificable, el BiSI formado mantendrá la orientación.

3.2. Técnicas y equipos utilizados para la deposición y la caracterización

Los films obtenidos y los correspondientes productos secundarios, cuando correspondió, fueron caracterizados por las siguientes técnicas:

Difracción de rayos X de polvo (XRD) - Difractómetro PANalytical Empyrean equipado con un tubo de rayos X de ánodo de cobre con radiación Cu(Kα) (λ = 1.5418 Å), para determinar identidad y cristalinidad de los compuestos sintetizados. Departamento de Desarrollo Tecnológico, CURE, Udelar. Los datos de XRD fueron refinados mediante el método de Rietveld utilizando el software GSAS-II o Highscore Plus.

Microscopía electrónica de barrido (SEM) - Microscopio JEOL 5900 Low Vacuum con una sonda de espectrometría de dispersión de energía (EDS) Ultra Dry Thermo Scientific EDS probe, NSS 2.3 X-Ray Microanalysis software, para determinar la morfología, distribución de tamaños, y composición química local. Los films se colocaron sobre cinta conductora de carbono, y en algunos casos se recubrieron con oro evaporado para prevenir estática en la adquisición de imágenes. Unidad de Microscopía Electrónica, Facultad de Ciencias, Udelar.

3.3. DEPOSICIÓN DE FILMS DE CALCOHALOGENUROS DE BISMUTO A PARTIR DEL SÓLIDO SINTETIZADO PREVIAMENTE

3.3.1. Deposición de BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$ por *drop-casting*

3.3.1.1. Método experimental

Reactivos:

BiSI (NF_SN_1)

$Bi_{19}S_{27}I_3$ (T270_0P)

Etanol anhidro

Materiales y Equipos:

Pipeta automática 1000 µL ThermoScientific

Vaso de bohemia 25 mL

Sonicador marca Wisd WiseClean modelo WUC-A02H

Vortex marca Daihan Scientific MaXshake VM30

Sustratos de vidrio 2.5cmx1cm

Procedimiento:

Para realizar la deposición de los calcohalogenuros por *drop casting* se seleccionaron sustratos de vidrio. Los mismos se lavaron según se describe en el Anexo III. El BiSI seleccionado fue el NF_SN_1, que se suspendió en etanol. Se determinó el volumen adecuado para cubrir toda el área del sustrato, el que fue de 250 µL. Se pesaron 0.1 g de BiSI en un vial y se agregaron 600 µL de etanol. Se sonicó durante 10 minutos y se agitó en vortex. De la suspensión negra obtenida se tomaron 250 µL con pipeta automática y se depositaron sobre el sustrato. Se dejó secar al aire, cubierto, durante 24 h. Este film se nombrará como **F_DC_BiSI**.

El $Bi_{19}S_{27}I_3$ seleccionado fue el T270_0P, que también se suspendió en etanol. En este caso se pesaron 0.005 g de $Bi_{19}S_{27}I_3$ en un vial y se agregaron 300 µL de etanol. Se sonicó durante 10 minutos y se agitó en vortex. De la suspensión negra obtenida se tomaron 100 µL con pipeta automática y se depositaron con cuidado sobre el sustrato. Se dejó secar al aire, cubierto, durante 24 h. Este film se nombrará como **F_DC_Bi19S27I3**.

3.3.1.2. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión

La deposición por *drop casting* es un método extremadamente sencillo que permite la rápida obtención de un film de cobertura homogénea y continua (Figura 3-1a), y se utiliza principalmente para preparar films de electrodos[1]. Sin embargo, como se observa en la Figura 3-1b de un film de calcohalogenuro de bismuto obtenido por este método, la adherencia de estos films no es buena, y cualquier contacto raya su superficie.

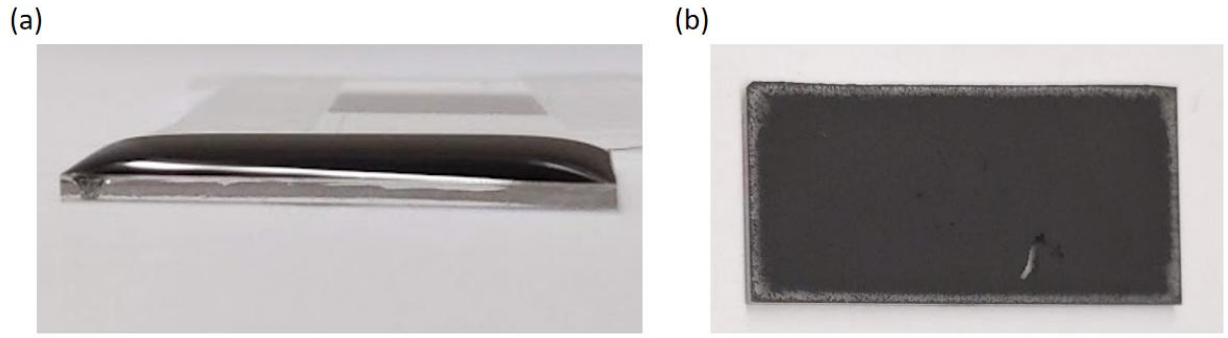


Figura 3-1. (a) *Drop casting* de film de calcohalogenuro de bismuto (BiSI) recién depositado. (b) film de calcohalogenuro de bismuto (BiSI) seco.

Se estudiaron los films por XRD para determinar si con esta técnica se generaba una orientación preferencial de las NV en ambos casos, ya que ambos compuestos tienen esta morfología. Como era de esperar, se ve favorecida la orientación de las NV paralelas al sustrato. Esto se evidencia en el aumento de intensidades en los planos *(h k 0)*, como se marcan en la Figura 3-2a para el film de BiSI F_DC_BiSI.

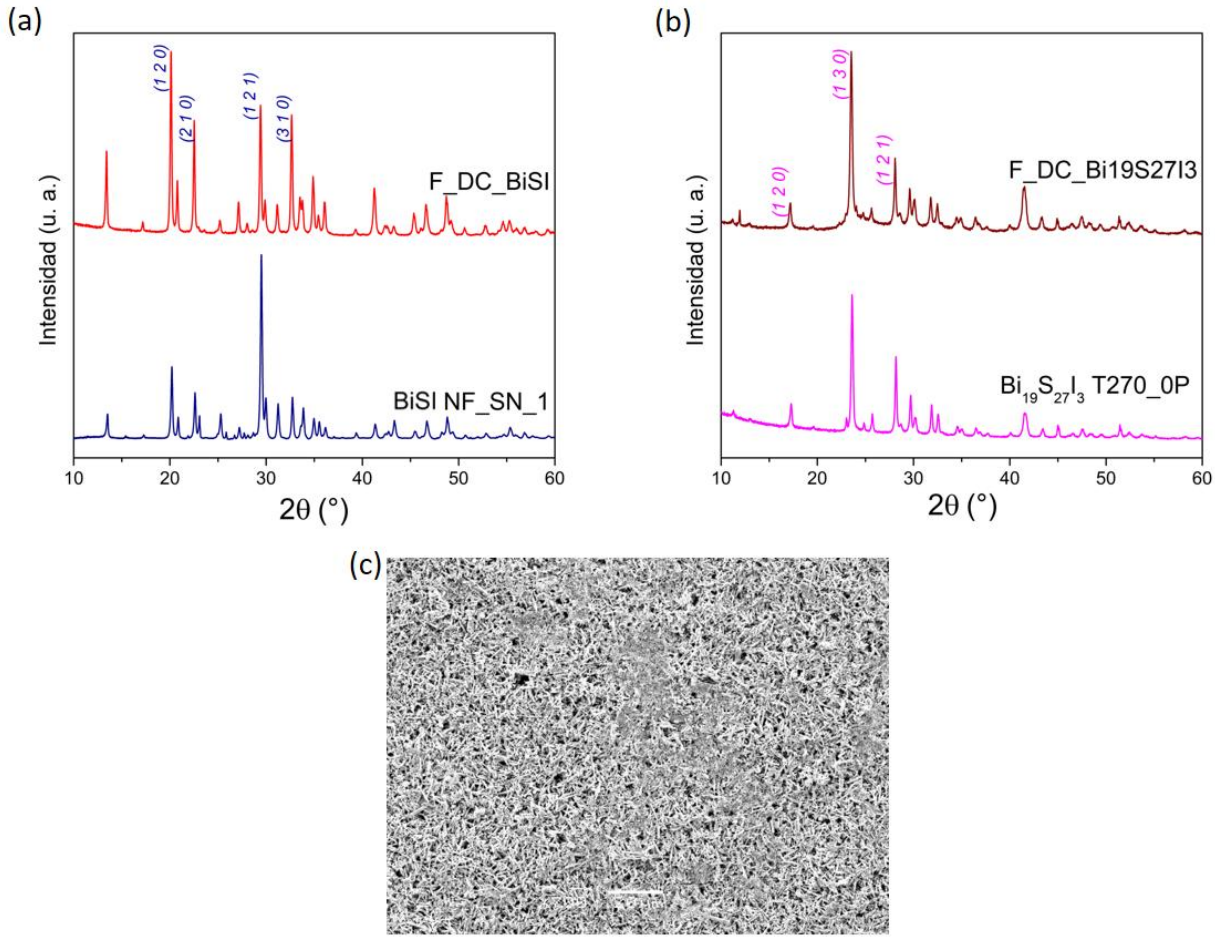


Figura 3-2. (a) Difractogramas de BiSI de partida (muestra NF_SN_1) y F_DC_BiSI. (b) Difractogramas de $Bi_{19}S_{27}I_3$ de partida (muestra T270_0P) y F_DC_Bi19S27I3. (c) SEM de superficie de film de calcohalogenuro de bismuto (BiSI).

Por otro lado, también se observaron los films en el SEM, y aquí no se observa una orientación preferencial definida, más que la esperada cuando un objeto uniaxial es depositado por acción de la gravedad sobre una superficie, es decir levemente paralelo al sustrato (Figura 3-2c representativa de ambos casos). Tampoco se observa en SEM un compactamiento notable de las NV, si no que el entrecruzamiento de las mismas da lugar a poros. Esto se traduce en escala macroscópica a que sean films muy delicados, susceptibles a ralladuras y afectaciones de la superficie muy fácilmente, que a su vez hacen casi imposible cualquier construcción de un dispositivo robusto para su caracterización eléctrica. A pesar de ello, una ventaja de la deposición por *drop casting* de estas partículas es que al ser uniaxiales , no se produce el "efecto del anillo de café", que sí se da cuando partículas esféricas se depositan sobre este método, aglomerándose en los bordes[1]. El sinterizado térmico de estas nanopartículas está descartado ya que a diferencia de por ejemplo

nanopartículas metálicas o de óxidos, un tratamiento térmico sin atmósfera inerte puede dar lugar a la oxidación de los compuestos[2]. Aun con atmósfera inerte[3], una temperatura cercana a la de fusión (525 ^{o}C) puede provocar la descomposición de BiSI en Bi_2S_3 y BiI_3, y por otro lado para el $Bi_{19}S_{27}I_3$ la temperatura de fusión es muy alta (717 ^{o}C) y no tiene alta presión de vapor[4]. Se podría probar depositar una capa de otro compuesto entre el sustrato de vidrio y el material, con doble objetivo: ya tener un material conductor para un dispositivo tipo sándwich de contacto inferior y superior, y a la vez generar un soporte poroso en donde las NV se puedan adherir mejor, como se han hecho para otros compuestos[5–7,8].

3.3.2. Deposición física de vapor

Tomando en cuenta la experiencia previa del Grupo en el método de deposición de films por deposición física de vapor (PVD)[9–13], y las pocas referencias para BiSI donde hacen crecimiento de cristales por este método[14,15], se consideró viable estudiar la deposición de films por PVD como forma de tener films con mejor adherencia y orientación cristalina.

3.3.2.1. Método experimental

Reactivos:

BiSI (sintetizado, NF_SN_1)

$BiSI/Bi_2S_3$ (sintetizado, BiSI-H2O)

Materiales y Equipos:

Sistema de vidrio de crecimiento en vapor de fabricación propia

Sistema de teflón de soporte para sustratos de vidrio de fabricación propia

Sistema de bomba de vacío: bomba rotatoria Agilent Technologies DS 102 y bomba difusora marca Balzers con válvula Edwards High Vacuum LTd SpeediVac.

Sustrato de vidrio recubierto con ITO de 2.5x1 cm de área y 1.1 mm de espesor (Ossila, S111)

Sustrato de vidrio 2.5x2.5 cm (Sail Brand)

Horno tubular de fabricación propia

Horno Carbolite CTF 12/65/550

Alambre de oro (California Wire Company, 99.9%)

Evaporador a vacío JEOL JEE 4B

Procedimiento:

Para el método de deposición de films por PVD se utilizó un horno tubular con un único controlador de temperatura en su interior. El sistema de crecimiento en vapor consistió en un tubo de vidrio con fondo redondo de 4.5 cm de diámetro y 30 cm de largo, con junta esmerilada en la parte superior y llave para vacío. Además, se contó con un porta sustrato de teflón que permitió colocar el sustrato en la parte superior del tubo y orientarlo

perpendicular a la dirección del flujo de vapor (Figura 3-3). Para realizar la PVD, se cargó en el fondo del tubo el material de partida a sublimar en forma de polvo previamente mortereado, con cuidado de que el polvo no entre en contacto con las paredes del tubo para evitar puntos de nucleación. Luego se colocó el sustrato (lavado y secado como se detalla en el Anexo III) sobre el porta sustrato de teflón, y se insertó en el tubo. Se cerró el tubo con la junta esmerilada y se colocó en el sistema de bomba de vacío. Cuando se llegó a un vacío de ~$8x10^{-5}$ mmHg se cerró la llave del sistema de crecimiento y se sacó del sistema de vacío. El sistema de crecimiento se trasladó a un horno vertical previamente calentado a 300 ^{o}C, y se ajustó la altura tal que el sustrato quede al nivel de la boca del horno (~150-200 ^{o}C). Se dejó durante 12 h y una vez enfriado se retiró el dado porta sustrato y se obtuvo el film sobre el sustrato seleccionado. Se limpió el sólido depositado en las paredes del tubo a la altura del sustrato, con cuidado de retirar todo rastro de sólido con ayuda de EtOH, pero sin alterar el sólido remanente en el fondo del tubo. Se limpió el dado porta sustrato de la misma forma, y se montó un nuevo sustrato limpio. Se repitió el proceso de vacío y se volvió a colocar el sistema en el horno a 300 ^{o}C, esta vez por 12 o 20 h. Una vez enfriado el sistema, se retiró el sustrato con el film depositado y se guardó en un desecador.

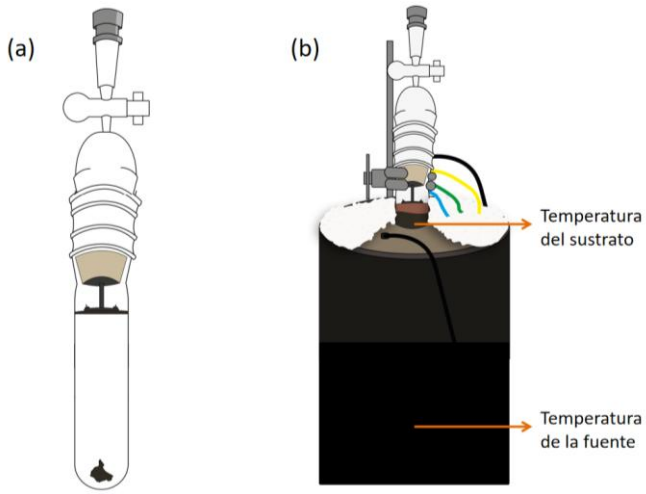


Figura 3-3. (a) Esquema de sistema de crecimiento de vapor con tubo de vidrio, configurado para deposición de film perpendicular al flujo del vapor. (b) Sistema de crecimiento de vapor en horno tubular para realizar PVD.

Se estudió la influencia de 3 parámetros principales en la deposición: tiempo (12 h, 20 h), sustrato (vidrio recubierto ITO, vidrio recubierto con oro), masa de producto de partida (0.77; 1.5 g). También se varió la temperatura de la fuente (300 ^{o}C, 250 ^{o}C), la presencia o no de gas inerte en el sistema (vacío hasta una presión de $8x10^{-5}$ mmHg vs 100 mmHg de

argón), y el producto de partida (BiSI vs BiSI-H2O). Los sustratos utilizados fueron lavados y secados de la misma forma que se explicó en la deposición por *drop casting*. En el caso del sustrato (vidrio portaobjeto de 2.5 x 2.5 cm) recubierto con oro, además del lavado y secado previo, se depositó el oro mediante evaporación.

En la siguiente tabla se resumen las principales condiciones estudiadas:

Tabla 3-1. Condiciones de deposición de films variando sustrato, tiempo, y masa de producto (BiSI). La temperatura de la fuente en todos los casos fue de 300 ^{o}C y el vacío se realizó hasta llegar a una presión de 8x10^{-5} mmHg.

Muestra	Sustrato	Tiempo (h)	Masa (g)
PVD_Au_1	Oro	12	0.77
PVD_Au_2	Oro	20	0.77
PVD_Au_3	Oro	12	1.5
PVD_Au_4	Oro	20	1.5
PVD_ITO_1	ITO	12	0.77
PVD_ITO_2	ITO	20	0.77
PVD_ITO_3	ITO	12	1.5
PVD_ITO_4	ITO	20	1.5

3.3.2.2. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión

La PVD implica controlar la *driving force* del crecimiento, a través de dos parámetros fundamentales que son las temperaturas de la fuente y del sustrato[16]. La elección de la temperatura de la fuente está determinada por la presión de vapor del compuesto a depositar, que sublima y luego cristaliza sobre el sustrato a una temperatura menor. La temperatura del sustrato es el parámetro más importante a determinar en este método, ya que la variación en esta temperatura determina la diferencia de potencial químico, y es clave en la morfología y orientación del film. Idealmente, en este método se tiene un sistema donde se pueden configurar dos temperaturas separadas. Para esta tesis no se contó con dicho equipamiento, por lo que la temperatura del sustrato se define con la altura a la cual se colocó el tubo, estando sujeta a variaciones del ambiente. En el caso de la deposición de BiSI, la temperatura de la fuente está determinada por las capacidades del horno y las características del compuesto. Lamentablemente, no se ha encontrado

bibliografía sobre la presión de vapor de BiSI, y los reportes sobre crecimiento a partir de vapor trabajan con temperaturas que sobrepasan los 400 ^{o}C a vacío, que en nuestro caso indica una temperatura en el sustrato superior a los 200 ^{o}C y comprometería al porta sustrato de teflón. Los 300 ^{o}C elegidos para la fuente se basaron entonces en las características del horno, el sistema de crecimiento y el teflón porta sustrato. Además, se cuenta con un análisis termogravimétrico de BiSI (termogramas en la Figura AIII-1 del Anexo III) que indica una descomposición a partir de los 290 ^{o}C, coherente con reportes en la literatura[17,18]. Como trabajar a baja presión permite mayores temperaturas que a presión atmosférica, se consideró que 300 ^{o}C era una temperatura de la fuente aceptable, que permitiría una variación de temperatura con el sustrato lo suficientemente grande para generar la *driving force* que promueve el crecimiento del film cristalino.

El sustrato sobre el que se deposita el film también es un parámetro importante, que principalmente influye en la morfología y orientación cristalina[19]. En esta sección se eligieron tanto Au como ITO, por ser no solo cristalinos, y así presentar una red ordenada sobre la cual crecerá el film de BiSI, sino que son compuestos conductores, entonces también actuarán como electrodo posterior en un eventual dispositivo electrónico. Al tener diferentes parámetros de red cristalina, es de esperar que la deposición de BiSI sobre ambos compuestos sea diferente.

El producto de partida utilizado fue NF_SN_1, correspondiendo al compuesto cristalino BiSI. En las primeras pruebas de deposición por PVD de BiSI, se observó que es necesario realizar una doble deposición para obtener un film cubierto homogéneamente. Es decir, cuando se parte de la masa original de producto y se procede como se explicó en la sección experimental, casi no se deposita sólido sobre el sustrato, pero sí sobre las paredes del tubo, y queda una considerable cantidad de sólido en el fondo del tubo. El tiempo utilizado para esta pre-deposición fue siempre de 12 h, y el sólido negro que sublima en la primera corrida y se deposita en las paredes del tubo (primer depósito de PVD) es BiI_3, determinado por XRD (Figura 3-4a). Además, en esta primera deposición casi siempre se observa, a mayor altura que el sólido negro (menor temperatura), la deposición de un sólido naranja que se asume corresponde a BiOI, lo que contribuye a liberar a nuestro producto original de óxidos indeseados (Figura AIII-2 del Anexo III). Estas impurezas pudieron generarse por el guardado del material bajo condiciones atmosféricas. Por otro lado, el XRD del sólido remanente al

fondo del tubo luego del proceso del PVD (primer resto de PVD), se corresponde con los compuestos BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$ (Figura 3-4b).

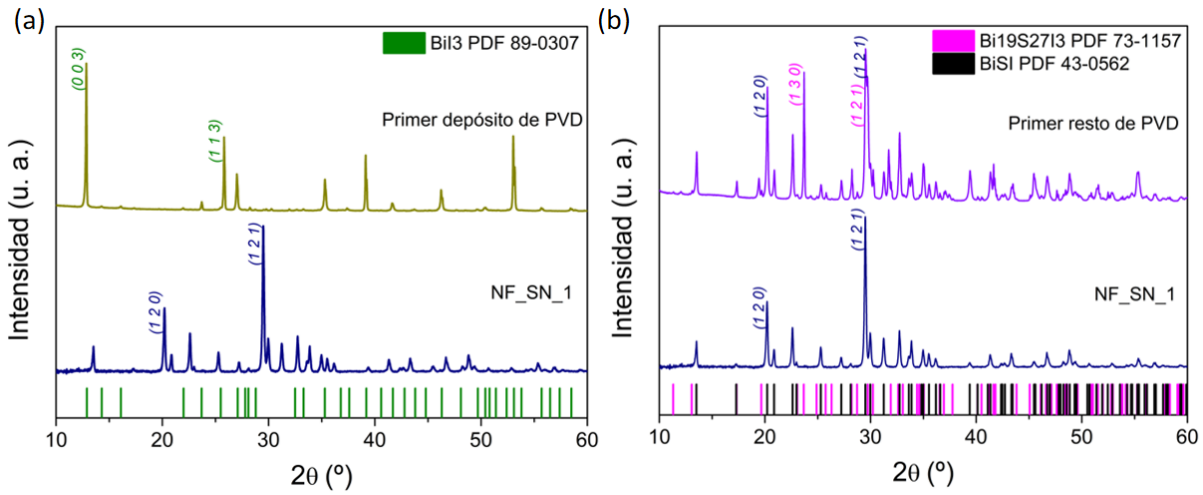


Figura 3-4. (a) Diagramas de XRD del material de partida (NF_SN_1) y el sólido negro que queda depositado en las paredes del tubo a la altura del sustrato, comparado con la ficha PDF (89-0307) de BiI_3. Se marcan los planos de mayor intensidad: para BiI_3 en verde, y el de BiSI en azul. (b) Diagramas de XRD del material de partida (NF_SN_1) y del sólido que queda en el fondo del tubo luego del pre-tratamiento de PVD, comparados con las fichas PDF (43-0652) y (73-1157) de BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$, respectivamente. Se marcan los dos planos de mayor intensidad para cada compuesto cristalino, para BiSI en azul y para $Bi_{19}S_{27}I_3$ en magenta.

Utilizando el método de refinamiento de Rietveld se determinó que para una cantidad inicial de 0.77 g de BiSI, luego de la primera corrida las cantidades de BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$ en el fondo del tubo corresponden a 78 % y 22 %, respectivamente (datos del refinamiento en la Figura AIII-3 del Anexo III). Esta descomposición no está reportada en las publicaciones sobre PVD de BiSI[15,20], y cuando sí se reporta, suele ser a una temperatura mayor a 300 °C y bajo condiciones de vacío[21], indicando que la suposición a partir de los estudios de TGA y la literatura fue incorrecta. Tampoco podemos descartar que el BiSI sublime al vacío trabajado y se descomponga en estado gaseoso a una temperatura diferente a la de la fuente, permitiendo que el BiI_3 se deposite a temperaturas menores[12] y el $Bi_{19}S_{27}I_3$, al tener una presión de vapor claramente menor a la de nuestro sistema, cae al fondo. Se realizaron dos experimentos: primero una corrida de PVD partiendo exclusivamente de $Bi_{19}S_{27}I_3$, donde no se obtiene sublimación alguna ni tampoco descomposición del producto de partida (ver detalles en el Anexo III, Figura AIII-4). Segundo, se realizó una corrida de PVD a una

temperatura menor, 250 ºC. En este caso ya en la primera corrida se observa la deposición de BiI_3 sobre el sustrato y paredes del tubo luego de 12 h (ver detalles en el Anexo III, Figura AIII-5).

Con el sistema inalterado, sólo cambiando el sustrato utilizado por uno nuevo, y retirando el sólido depositado en las paredes del tubo, se vuelve a realizar el proceso donde sublima parte del producto de partida (que contiene cantidad suficiente de BiSI) y en esta segunda corrida sí se obtiene un film cubriendo homogéneamente el sustrato. En la siguiente figura se esquematiza el proceso total de PVD:

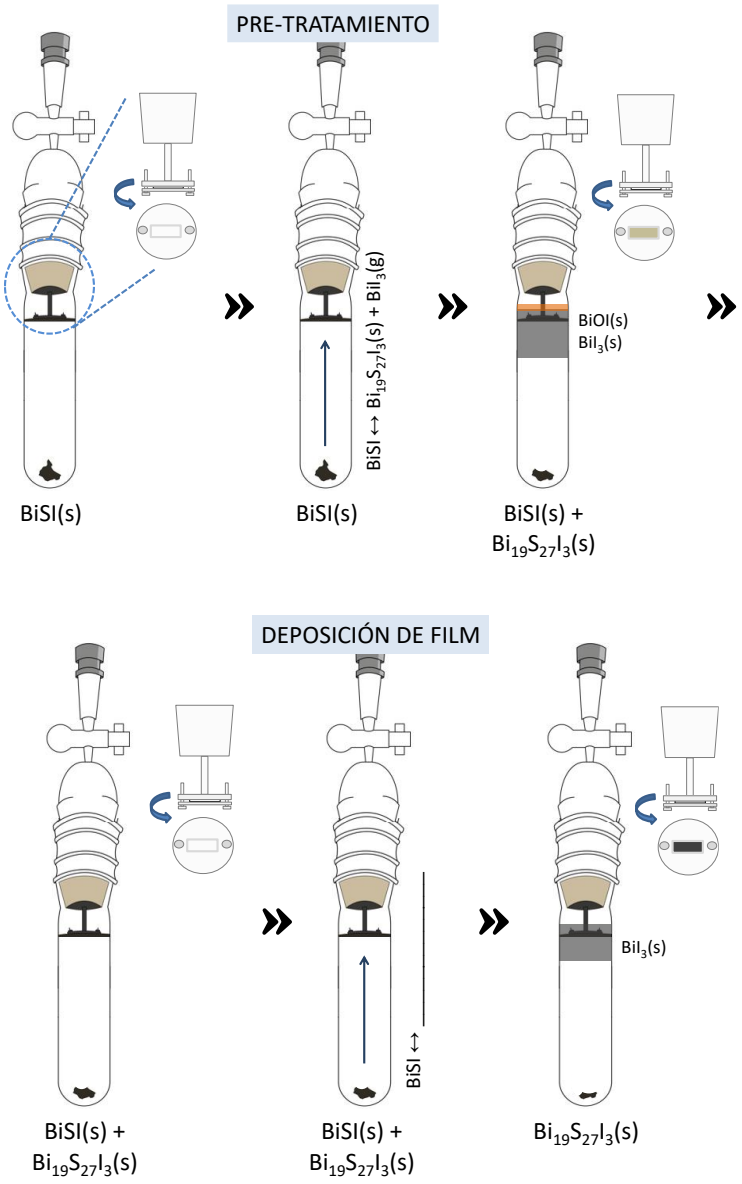
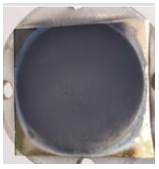
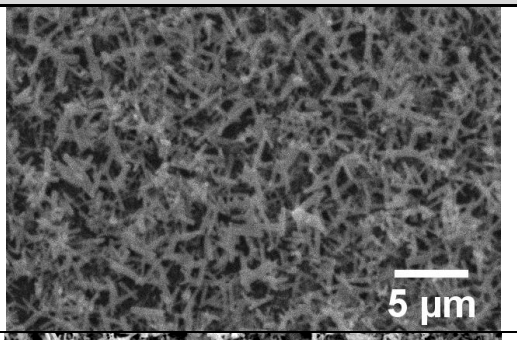
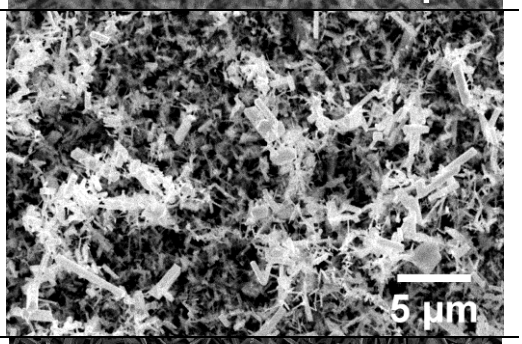
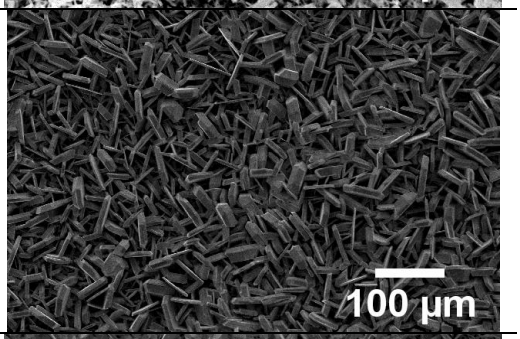
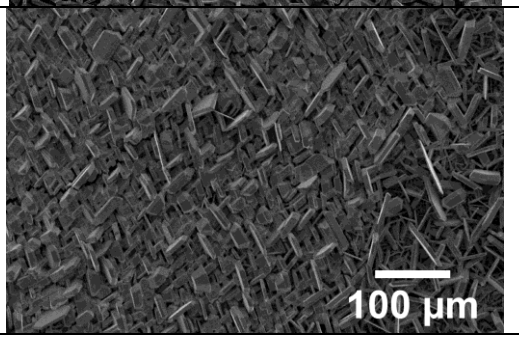
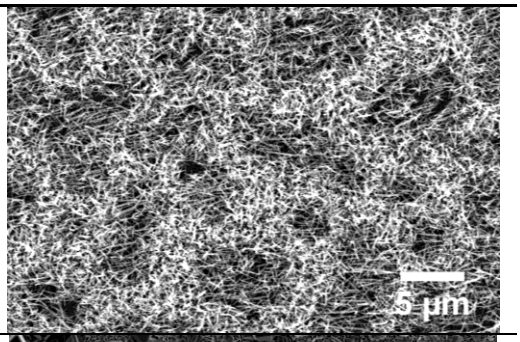
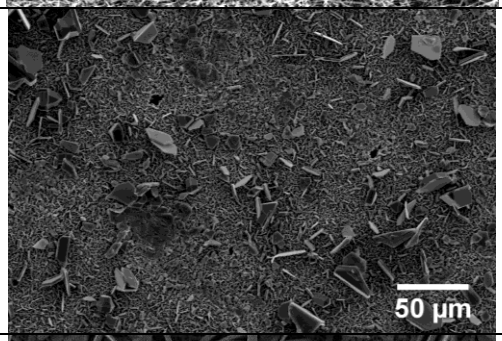
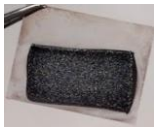
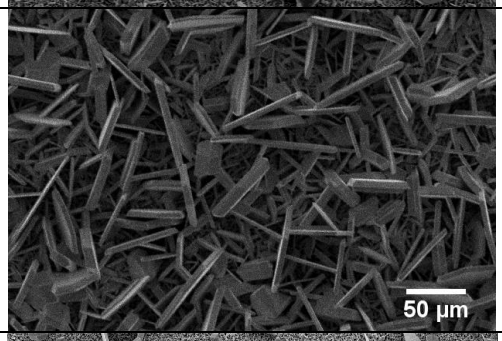
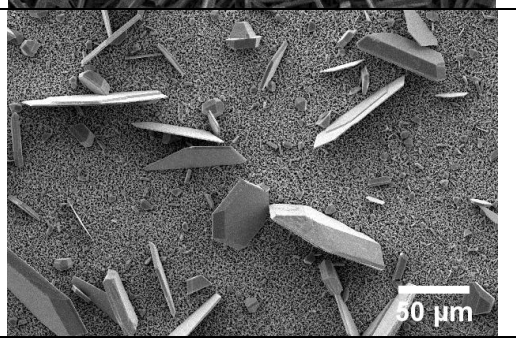


Figura 3-5. Esquema del proceso del pre-tratamiento y la deposición física de vapor para obtener films de BiSI sobre sustratos (ITO o Au).

Los resultados de las segundas deposiciones con las diferentes condiciones se resumen a continuación:

Tabla 3-2. Resumen de resultados de deposición de films por método de PVD. Se muestran fotografías de los films, imágenes de SEM, y la identidad del compuesto del film y del sólido remanente en el fondo del tubo, determinados por XRD, así como sus porcentajes en masa correspondientes determinados por refinamiento de Rietveld.

Muestra	Film	XRD film	XRD resto	SEM
PVD-Au-1		BiSI	$Bi_{19}S_{27}I_3$	
PVD-Au-2		BiSI	$Bi_{19}S_{27}I_3$	
PVD-Au-3		BiI_3	$Bi_{19}S_{27}I_3$	
PVD-Au-4		BiI_3	$Bi_{19}S_{27}I_3$ + BiSI (41 % + 59 %)	

PVD-ITO-1		BiSI	$Bi_{19}S_{27}I_3$	
PVD-ITO-2		BiI_3	$Bi_{19}S_{27}I_3$	
PVD-ITO-3		BiI_3	$Bi_{19}S_{27}I_3$ + BiSI (59 % + 41 %)	
PVD-ITO-4		BiI_3	$Bi_{19}S_{27}I_3$ + BiSI (21 % + 79 %)	

Es interesante notar cómo las variaciones realizadas afectan significativamente la deposición de BiSI en el sustrato. **Cuando se trabaja con oro como sustrato, la deposición de BiSI solo se observa en el caso de que se use una masa menor (0.77 g, PVD_Au 1 y 2)**, como se puede corroborar por los diagramas de XRD (Figura 3-6).

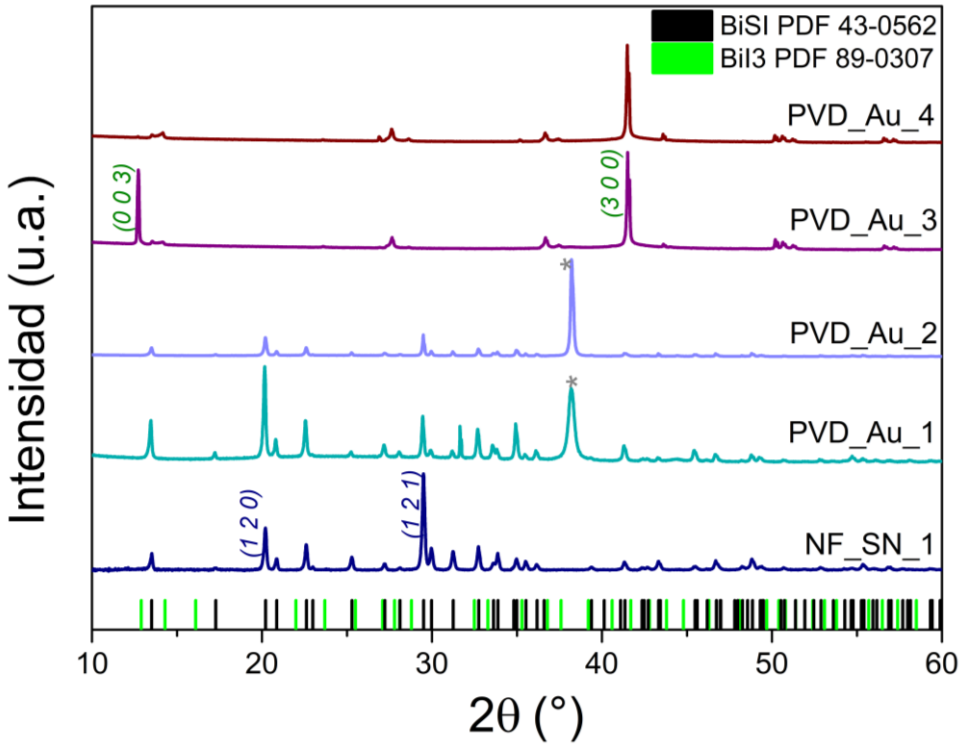


Figura 3-6. Diagramas de XRD de los films obtenidos por PVD sobre sustratos de vidrio recubierto con oro, comparados con el material de partida (NF_SN_1) y las fichas PDF de BiSI (43-0652) y BiI_3 (89-0307). El asterisco en PVD_Au_1 y PVD_Au_2 marca el pico de difracción correspondiente al plano (1 1 1) del oro debajo del film. En azul se marcan los planos de difracción (1 2 0) y (1 2 1) de BiSI y en verde los planos (0 0 3) y (3 0 0) de BiI_3.

En los casos en que se deposita BiSI, la aparición del pico de difracción a 38,17° correspondiente al Au del sustrato, nos indica que el film es extremadamente fino, por lo que los rayos X pueden penetrar hasta la capa inferior al BiSI. Como se observa un aumento en la intensidad de los picos correspondientes a los planos (1 2 0), (2 1 0), de los difractogramas de films respecto al polvo, en especial para el PVD_Au_1, se puede decir que la orientación de las NV es paralela al sustrato (dirección (h k 0) en el eje c), lo cual no es lo que se buscaba. Esto se corrobora con las imágenes de SEM mostradas en la Tabla 3-2.

La escasa deposición de BiSI sobre el sustrato recubierto con Au nos llevó a proponer aumentar la masa de partida, pero cuando se duplica esta masa a 1.5 g, el film depositado es de BiI_3. Esto se comprueba tanto por los diagramas de XRD donde no se ve ningún pico correspondiente al BiSI, y por las imágenes de SEM (Tabla 3-2) donde se observan las clásicas *platelets* hexagonales en las que cristaliza el BiI_3. Estas *platelets* se encuentran perpendiculares al sustrato, que se condice con el plano de difracción (3 0 0) de BiI_3 que

tiene una intensidad desproporcionalmente mayor respecto al resto (y a la ficha PDF de referencia). En este caso, la ausencia total del pico de difracción de Au, indica que el film obtenido es más grueso (esto también se observa visualmente). Los sustratos de las muestras PVD_Au_3 y PVD_Au_4 tenían defectos en el recubrimiento del oro, lo que puede haber dado origen a la diferencia en orientaciones de las *platelets* de BiI_3 que se traducen en manchas macroscópicas en los films.

Aumentar el tiempo de deposición con 0.77 g de masa de partida de BiSI (para el sustrato de oro) no parecería tener un efecto significativo, ya que el compuesto depositado en el sustrato sigue siendo BiSI. Es interesante notar que las NV depositadas sobre el sustrato, no crecen con una orientación determinada, si no que se observan de forma aleatoria en las microscopías. De todas formas, se observa cualitativamente una inhomogeneidad en el tamaño de NV cuando el tiempo de deposición es mayor, a diferencia de la condición de 12 h de PVD, donde las NV si bien no tienen una orientación clara, sí parecen tener una dispersión de tamaño menor.

Por otro lado, la cantidad de masa del producto de partida sí tiene una influencia considerable. Cuando se aumenta al doble la masa de BiSI de partida, ya no se observa BiSI depositado en el sustrato, sino que el compuesto depositado pertenece a BiI_3 como mencionamos antes. Ya en la primera corrida se observa la descomposición parcial de BiSI a BiI_3 y $Bi_{19}S_{27}I_3$, y con 1.5 g de masa de BiSI inicial, claramente quedaría más BiSI disponible para sublimar en la segunda corrida, pero a diferencia de la masa 0.77 g, la cantidad de BiI_3 generada en este caso supera el BiSI que puede llegar al sustrato por sublimación, y termina cubriendo la superficie del mismo. El hecho de que en ningún caso se observe BiI_3 en el fondo del tubo, y sólo en la zona superior de menor temperatura, está dado por la alta presión de vapor de este compuesto[22], que hace que sublime fácilmente en las condiciones de nuestro experimento. Desafortunadamente, presiones más altas (por ejemplo agregando una pequeña cantidad de gas argón) también impiden la sublimación correcta de BiSI (este experimento se puede encontrar en la Figura AIII-6 del Anexo III).

Cuando el sustrato utilizado para la deposición es vidrio recubierto con ITO, se observan resultados similares en cuanto a la identidad de los compuestos cristalinos, como se observa en los difractogramas de la Figura 3-7. Con mayor masa siempre se obtiene la presencia de

BiI_3, aunque en este caso el BiI_3 también estuvo presente en la corrida de menor masa y mayor tiempo, PVD_ITO_2, y el BiSI se observó en la corrida de mayor masa y mayor tiempo, PVD_ITO_4.

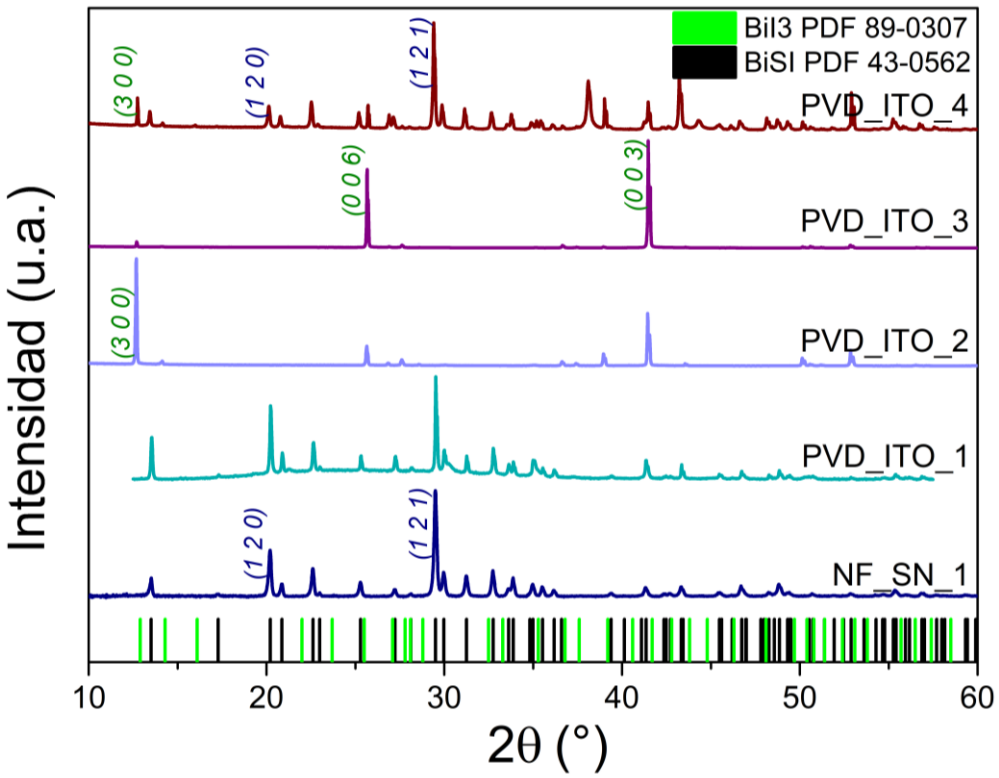


Figura 3-7. Diagramas de XRD de los films obtenidos por PVD sobre sustratos de ITO, comparados con el material de partida (NF_SN_1) y las fichas PDF de BiSI (43-0652) y BiI_3 (89-0307). En azul se marcan los planos de difracción (1 2 0) y (1 2 1) de BiSI y en verde los planos (0 0 3) y (3 0 0) de BiI_3.

Sin perjuicio de ello, como el ITO tiene una estructura cristalina diferente al Au, la energía superficial determina nucleaciones y crecimiento diferentes[19]. **Utilizar ITO como sustrato pareciera tener una influencia positiva en la orientación perpendicular de las NV cuando se obtiene BiSI.** Esto se observa sobre todo en el caso de la muestra PVD_ITO_4, donde el SEM en la Figura 3-8a muestra claramente la capa inferior de NV de BiSI, que en los bordes se encuentran más paralelos al sustrato, pero a medida que nos trasladamos al centro del film, donde se tiene una mayor cobertura, las NV están más perpendiculares. Por encima de estas NV se aprecian grandes *platelets* hexagonales correspondientes a BiI_3, de tamaño comparable a las observadas en los otros films. Por otro lado, en los films en que sólo se identifica BiI_3 por XRD pero se observan estructuras de diferentes tamaños en el film por

SEM, se observa un corte transversal de los mismos que se muestra en la figura 3-8b. No se identifica ninguna NV depositada directamente sobre el sustrato que corresponda a BiSI y cuya señal no haya podido ser detectada por la técnica de XRD, consistiendo todo el film en *platelets* de BiI_3.

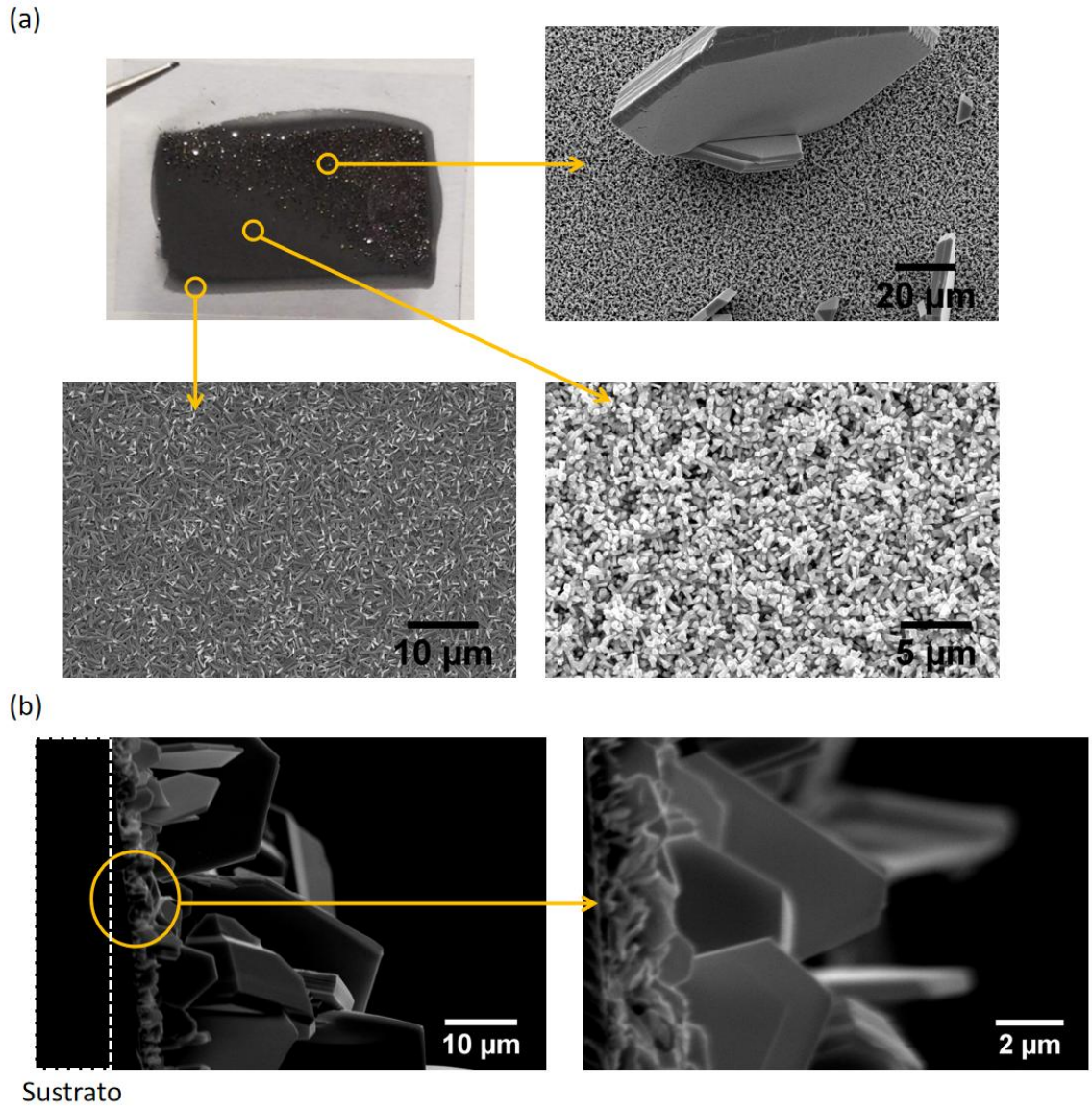


Figura 3-8. (a) Imagen de film PVD_ITO_4 e imágenes de SEM de diferentes partes del film mostrando NV de BiSI con diferentes orientaciones y *platelets* de BiI_3. (b) Imágenes de SEM de corte transversal de film PVD_ITO_2 donde se observan platelets de BiI_3 de diferentes tamaños.

Visto que aún luego de una segunda corrida queda material sólido en el fondo del tubo, se estudió este sólido en cada caso por XRD; esto se muestra en las Figuras 3-9 y 3-10. Cuando se utiliza menor masa, el resto para el sustrato de oro consiste sólo en $Bi_{19}S_{27}I_3$ ya con 12

horas de sublimación (menor tiempo utilizado), sin presencia del BiSI original (Figura 3-9). Es de esperar que sin importar el sustrato utilizado, los sólidos depositados en las paredes del tubo y el sólido remanente en el fondo exhiban las mismas características. Esto es en efecto casi siempre así y se resume en la Tabla 3-2, con los difractogramas para los casos en que se usó vidrio recubierto con ITO como sustrato en la Figura 3-10. Con mayor masa, sin embargo, resta una cantidad considerable de BiSI (cantidades en porcentaje en la Tabla 3-2), pero solo en la muestra R_PVD_Au_4, resto obtenido luego de 20 horas de PVD (en la Figura AIII-7 y la Tabla AIII-1 del Anexo III se pueden ver los detalles del refinamiento por el método de Rietveld). Para las muestras R_PVD_ITO_3 y R_PVD_ITO_4 también se observa mezcla de compuestos cristalinos BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$, pero como se observa por la Tabla 3-2 las cantidades remanentes varían considerablemente entre muestras (en la Figura AIII-8 se pueden ver los detalles del refinamiento por el método de Rietveld). Sería de esperar que el resto de 12 horas de sublimado tenga mayor cantidad de BiSI remanente que 20 horas, pero esto no es así y la variabilidad tan grande entre las muestras no puede ser explicada por el error asociado al refinamiento.

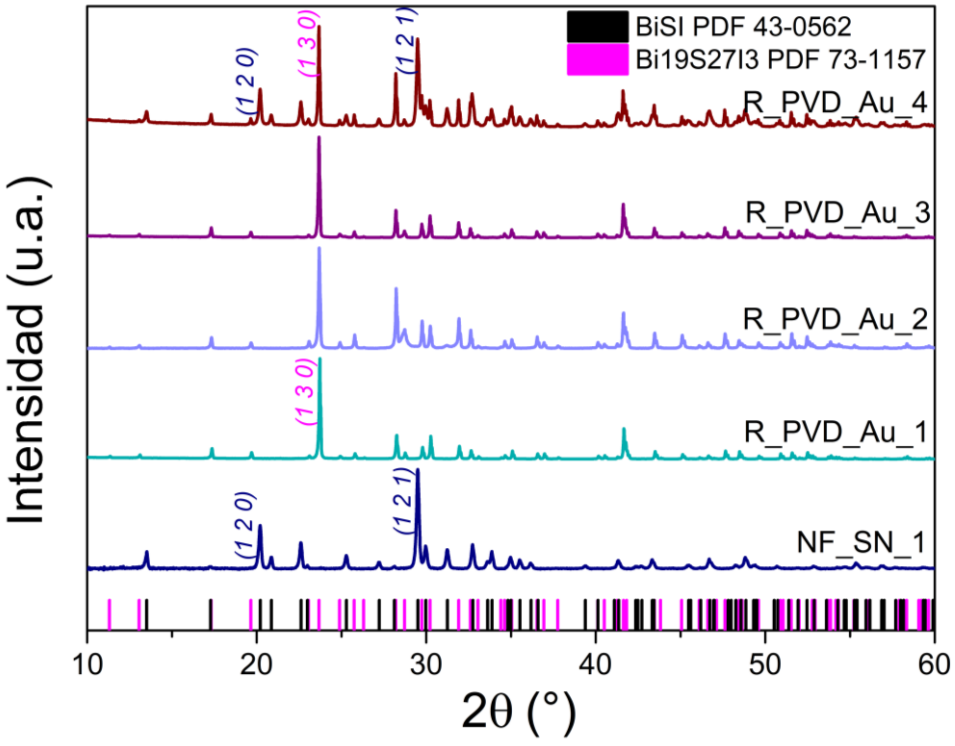


Figura 3-9. Diagramas de XRD del sólido que queda en el fondo del tubo luego de la deposición de film por PVD, utilizando vidrio recubierto con oro como sustrato, comparados con el material de partida (NF_SN_1) y la ficha PDF de $Bi_{19}S_{27}I_3$ (73-1157). En azul se marca el plano de difracción (1 2 1) de BiSI y en magenta el plano (1 3 0) de $Bi_{19}S_{27}I_3$.

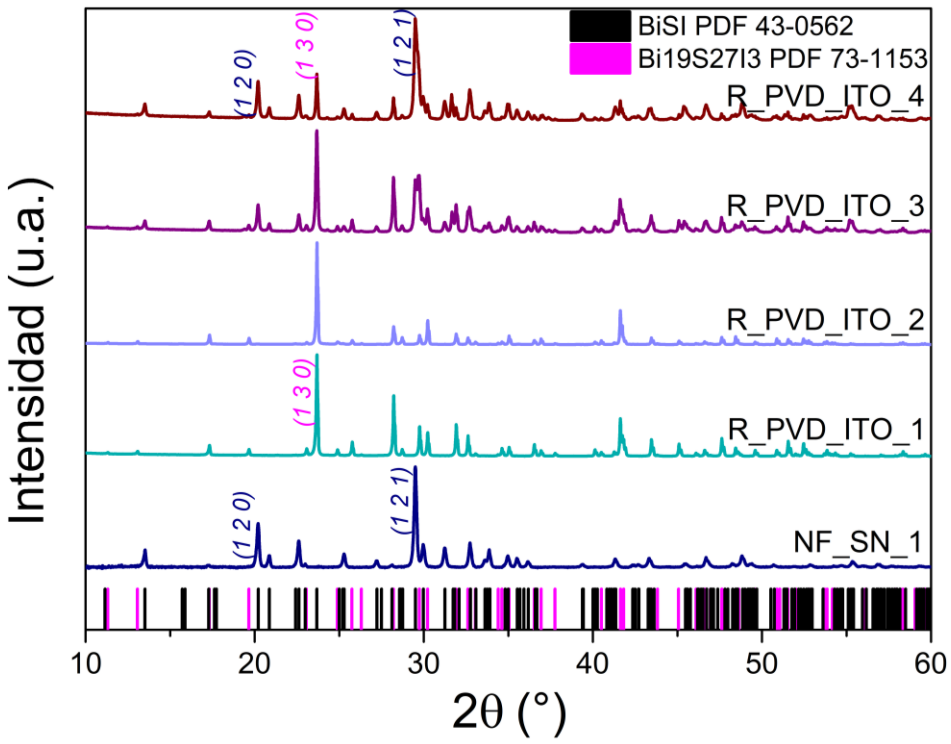


Figura 3-10. Diagramas de XRD del sólido que queda en el fondo del tubo luego de la deposición de film por PVD, utilizando vidrio recubierto con ITO como sustrato, comparados con el material de partida (NF_SN_1) y la ficha PDF de $Bi_{19}S_{27}I_3$ (73-1157). En azul se marca el plano de difracción (1 2 1) de BiSI y en magenta el plano (1 3 0) de $Bi_{19}S_{27}I_3$.

A partir de los resultados expuestos arriba, **se puede deducir que la sublimación de BiSI es un proceso complejo que siempre lleva atada la descomposición del material en el rango de temperaturas estudiado, y que lograr la correcta deposición de BiSI sobre el sustrato requiere un minucioso control de la temperatura del mismo.** Esto no se puede lograr con el equipamiento disponible. Si bien se intentó aislar la boca del horno con lana cerámica, está claro que la temperatura del laboratorio, y considerando los largos períodos de tiempo utilizados, no permitieron una temperatura estable durante todo el proceso. Esto se hace sobre todo evidente en los casos en que los dos compuestos, BiSI y BiI_3, están presentes. En el trabajo de Arivuoli de 1986[14], donde crecen monocristales de BiSI por este método (pero utilizando 520 °C para la temperatura de la fuente), observan que una diferencia superior a 40 °C entre la fuente y el sustrato es suficiente para generar la condensación de films de BiI_3. Esto lo explican por la fundición incongruente de BiSI que da la disociación de BiI_3 y

Bi_2S_3. Algo a destacar es que esta observación es en un sistema horizontal con control de ambas temperaturas. Cuando la prueba que hacen es en un horno vertical, con una temperatura en la fuente de 530 ^oC, recién a partir de 50 ^oC de diferencia con el sustrato es que empiezan a ver crecimiento cristalino. Al siguiente año, en 1987, Arivuoli *et al.* presentan otro trabajo[15], esta vez utilizando I_2 gaseoso como transportador en el sistema de PVD. La siguiente ecuación (Ec. 3-1) describe el proceso que se da cuando hay yodo presente:

$$MChI(s) + I_2(g) \leftrightarrow MI_3(g) + (1/n)Ch_n(g) \qquad \text{Ec. [3-1]}$$

siendo M los elementos Bi o Sb, Ch un calcógeno, y I yodo. En la introducción del trabajo se contrasta con el análogo SbSI crecido por Aleshin *et al.*[23], mencionando que la transferencia de masa en el sistema se da predominantemente por la difusión de las moléculas en forma ABI(g) al estar sólo el calcohalogenuro. Con la presencia de yodo, sin embargo, se da la formación del yoduro y éste contribuye al transporte de masa. Sin embargo, en nuestro trabajo, a pesar de que se utiliza exceso de yodo en la síntesis de BiSI de partida, éste se lava con etanol en el procesamiento posterior del sólido, y no se observan ni por EDS, ni por XRD, indicios de que quede yodo extra. Arivuoli continúa su comparación con el SbSI diciendo que para que se pueda lograr el equilibrio de la ecuación anterior, se debe agregar el calcógeno, ya que el calcohalogenuro cristalino sufre evaporación incongruente según la ecuación (Ec. 3-2):

$$3MChI(s) \leftrightarrow MI_3(g) + M_2Ch_3(s) \qquad \text{Ec. [3-2]}$$

Esto hace que el yoduro termine siendo el principal componente del vapor saturado, y deba añadirse el calcógeno extra para compensarlo. La aparición del tri-yoduro, en ese caso SbI_3, también es mencionada por Kern *et al.* en el crecimiento de cristales de SbSI[24] y agregar un exceso de Sb_2S_3 se plantea como una solución. Para nuestro sistema realizamos otra prueba donde se partió de BiSI sintetizado en autoclave usando H_2O como solvente (muestra BiSI-H2O en el Capítulo 2), que se sabe no tiene una reacción completa y queda aproximadamente un 26 % de Bi_2S_3, similar a la cantidad que queda de $Bi_{19}S_{27}I_3$ luego de la primera corrida de PVD. En este caso, ya en la primera corrida se observó la aparición de BiI_3 en el film depositado (ver detalles en el Anexo III, Figura AIII-9) y no se siguió con una segunda, por lo que sería necesario probar con un exceso mayor.

Es interesante notar que en nuestro caso, los compuestos cristalinos presentes luego del proceso son BiSI, BiI_3, y $Bi_{19}S_{27}I_3$. Considerando la antigüedad de los trabajos donde realizan crecimiento a partir del vapor de BiSI, no se puede descartar que el $Bi_{19}S_{27}I_3$ no haya sido correctamente identificado. Existen trabajos que estudian el sistema Bi-S-I, como el ya referenciado de Aliev *et al.*[4], que determina propiedades termodinámicas tanto para BiSI como para $Bi_{19}S_{27}I_3$, pero todos los estudios son realizados a temperatura y presión normales, y se centra en estudiar las mezclas de sólidos y líquidos de estos compuestos y los compuestos relacionados BiI_3 y Bi_2S_3, por lo que no podemos extrapolarlo a nuestro sistema. Previamente a Aliev, Oppermann *et al.*[25] realizan un estudio de los sistemas cuasi binarios Bi_2Ch_3-BiX_3 y sus fases ternarias, donde citan un diagrama que se corresponde con lo reportado por Aliev *et al.*[4]. También presentan un barograma que presenta las fases Bi_2S_3, $Bi_{19}S_{27}I_3$, BiSI, y BiI_3, pero cuya escala no llega a los niveles de vacío con los que se trabaja en nuestro sistema. Aun así, estos trabajos mencionan todos los compuestos cristalinos que observamos cuando realizamos PVD en nuestras condiciones, y también referencian el trabajo de Kramer[17] que mediante estudios de TGA analiza varios sistemas de sulfuros, y menciona que el $Bi_{19}S_{27}I_3$ se puede preparar por descomposición térmica de BiSI, y presenta un termograma (Figura 3-11) donde la descomposición de BiSI en atmósfera de nitrógeno comienza a aproximadamente 350 °C, pasando por el $Bi_{19}S_{27}I_3$ a los 500 °C y perdiendo completamente el yodo a aproximadamente 700 °C, terminando la conversión al compuesto Bi_2S_3.

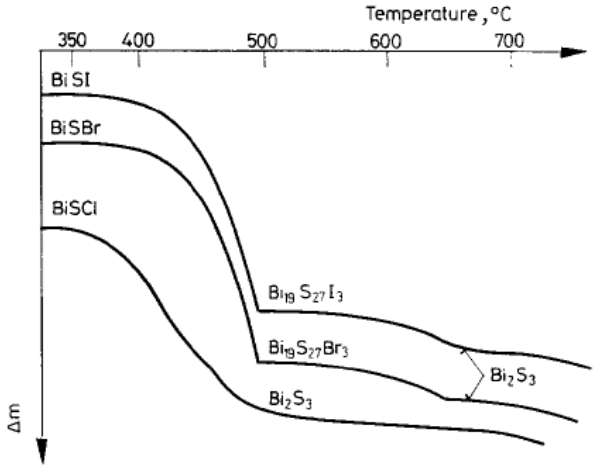


Figura 3-11. Descomposición térmica de los compuestos BiSX (X = Cl, Br, I), en atmósfera de N_2, con rampa de calentamiento de 2°/min ([17]).

Con estas referencias Oppermann *et al.* plantean la descomposición de BiSI como un equilibrio de la siguiente manera:

$27BiSI(s) \leftrightarrow 19Bi_{19}S_{27}I_3(s) + 8BiI_3(g)$ Ec. [3-3]

Esta reacción concuerda con todas las observaciones planteadas anteriormente sobre nuestro sistema de PVD para BiSI, aunque las condiciones estudiadas en ese trabajo no sean las mismas que las de nuestro experimento, tanto de presión como de temperatura. Tomando los valores de energía de formación de Gibbs del trabajo de Aliev[4], y considerando que los productos finales terminan siendo todos en estado sólido, se plantea la energía de formación de la descomposición de BiSI

$27BiSI(s) \leftrightarrow 19Bi_{19}S_{27}I_3(s) + 8BiI_3(s)$ Ec. [3-4]

Como $\Delta G_r = \sum n_p \,.\, \Delta G_{f(P)} - \sum n_r \,.\, \Delta G_{f(R)}$ Ec. [3-5]

Siendo $\Delta G°_r$ la variación de energía libre de la reacción, y n_p y n_r los coeficientes estequiométricos de productos y reactivos, respectivamente, y los $\Delta G_{f(P)}$ y $\Delta G_{f(R)}$ las energías libres de formación de productos y reactivos, respectivamente. Como estamos en condiciones no estándar, cada ΔG se calcula como

$\Delta G = \Delta G° + RTlnQ$ Ec. [3-6]

Siendo R la constante general de los gases, T la temperatura en Kelvin, y Q el cociente entre la concentración de los productos y los reactivos. Siendo que todos los compuestos en la reacción están en estado sólido, Q = 1 y en las condiciones de nuestro experimento podemos asumir que $\Delta G = \Delta G°$.

Siendo los $\Delta G_f{}^o$ (en kJ/mol) obtenidos a partir del trabajo de Aliev *et al.*[4] para

BiI_3 = 148,8

BiSI = 120,9

$Bi_{19}S_{27}I_3$ = 2007

Se tiene que la energía de formación para la descomposición de BiSI como está planteado en la ecuación 3-4 tiene un valor de -36059 kJ/mol, siendo favorable termodinámicamente.

Como ya se mencionó antes, en el caso que la masa remanente fuera totalmente $Bi_{19}S_{27}I_3$, someterla al mismo procedimiento de PVD durante 12 horas con el mismo valor de vacío y temperaturas de fuente y sustrato no produce sublimación ni deposición alguna ni en las paredes ni en el sustrato (la descomposición de $Bi_{19}S_{27}I_3$ también se plantea en el trabajo de Oppermann, a Bi_2S_3(s) y BiI_3(g), pero a temperaturas mucho mayores que las de nuestros experimentos). **Es entonces que todo el $Bi_{19}S_{27}I_3$ que se forma por descomposición termina quedando en estado sólido en el fondo del tubo.** Si asumimos que el $Bi_{19}S_{27}I_3$ cumple la misma función que el Bi_2S_3 planteado por Arivuoli, esto explicaría por qué necesitamos dos corridas de sublimación para obtener (en algunos casos) el BiSI depositado sobre el sustrato. **En la primera corrida se da la descomposición parcial de BiSI y se genera aproximadamente un 22 % en masa de $Bi_{19}S_{27}I_3$ (similar al Bi_2S_3 presente en la prueba con BiSI-H2O). Luego cuando se da la segunda corrida, esa cantidad remanente de $Bi_{19}S_{27}I_3$ contrarresta la formación de BiI_3.** Esto no es así cuando se utiliza más masa, porque hay más BiSI disponible para descomponerse aun en la segunda corrida, y es así que sublima el BiI_3 que se observa en los films, independiente de 12 o 20 horas de deposición, así como en las paredes del tubo.

Claramente, el proceso de sublimación de BiSI es un proceso muy sensible a variaciones de temperatura, que no se pueden controlar en nuestras condiciones experimentales, pero sí es importante resaltar que se deben buscar estrategias para contrarrestar la descomposición del producto de partida, ajustando cantidades de $Bi_{19}S_{27}I_3$ (o Bi_2S_3) presentes junto al BiSI de partida. También sería interesante estudiar temperaturas de sublimación más altas, como las reportadas en los trabajos de Arivuoli para comparar los resultados. Dada la sensibilidad de este proceso, se buscaron métodos alternativos para crecer films de BiSI, que se muestran en las siguientes secciones del Capítulo.

3.4. DEPOSICIÓN DE FILMS DE CALCOHALOGENUROS DE BISMUTO A PARTIR DE Bi_2S_3

En base al mecanismo de crecimiento de NV de BiSI discutido en el Capítulo 2, se propone depositar films de Bi_2S_3 para luego, a partir de ellos obtener films de BiSI. Este enfoque tiene como objetivo depositar NV de Bi_2S_3 perpendiculares al sustrato, que luego puedan, manteniendo esa orientación y morfología, convertirse a NV de BiSI. Dadas las propiedades optoelectrónicas del BiSI a lo largo del eje c que es paralelo a la morfología uniaxial, la obtención de BiSI con NV perpendiculares al sustrato es de sumo interés en aplicaciones donde se dé el transporte de cargas en esa dirección.

Se utilizaron dos técnicas diferentes de deposición de films de Bi_2S_3; la primera se basa en la síntesis solvotérmica previa de Bi_2S_3 descrita en el Capítulo 2 empleada en una deposición por baño químico. La segunda utiliza la misma solución precursora, pero se deposita el Bi_2S_3 mediante *spray* pirólisis.

3.4.1. Deposición de films de Bi_2S_3

3.4.1.1. Deposición por baño químico

Método Experimental

Reactivos:

$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ – Aldrich, 98%

Tiourea – Merck, p.a >99.5%

Urea – Fluka, >99%

Monoetilenglicol (MEG) – Dorwill, min. 98%

Agua destilada

Materiales y Equipos:

Plancha magnética IKA modelo C-MAG HS4 digital

Horno tubular de confección propia

Reactor autoclave con cámara de PTFE Well & J. Technology

Sustrato de vidrio de 2.5x2.5 cm

Mufla ATEC HFA 10

Procedimiento:

Se disolvieron 0.73 g de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ en 5 mL de MEG. Por otro lado, se disolvieron 0.49 g de Tu en 10 mL de agua destilada. La solución de Tu se agregó lentamente gota a gota con agitación, a la solución de bismuto, formándose un complejo de color naranja. Luego se agregaron 0.91 g de urea y se agitó hasta disolución total. Se trasvasó la solución al contenedor de teflón conteniendo un sustrato de vidrio de 2.5x2.5 cm en el fondo (previamente lavado según el procedimiento descrito en el Anexo III). El contenedor se colocó dentro de un autoclave y éste se llevó al horno a 120 ^oC por 1 h. Luego de pasado este tiempo y enfriado el reactor, se obtuvo un sólido negro depositado sobre el sustrato y un sobrenadante naranja claro. Se retiró con cuidado el sustrato con el film. Se colocó sobre un soporte de alúmina y se realizó un *annealing* térmico, llevándolo a una mufla a 350 ^oC por 1.5 h para eliminar restos de H_2O y MEG.

El sólido que queda disperso en el reactor se centrifugó para separarlo de la solución y se lavó dicho sólido con agua destilada varias veces seguido de etanol con sonicado para remover posibles impurezas remanentes. Finalmente se secó en estufa a 60 ^oC.

Caracterización y resultados

El sólido remanente dentro del reactor se observó para comparar con el sólido depositado sobre el film luego del annealing: con 1 hora de reacción las NF no son tales, sino que la morfología exhibida por el Bi_2S_3 es de partículas redondeadas con defectos en su superficie (Figura 3-12a). Denominaremos “proto-flores” a esta morfología, por indicar una estructura previa, ya que en la síntesis solvotérmica realizada durante 20 horas (Capítulo 2) se producen NF. El film obtenido luego del *annealing* en la mufla se muestra en la Figura 3-12b. Como se observa, cubre completamente el sustrato de vidrio y el sólido color negro es característico del Bi_2S_3. El estudio por difracción de rayos X comprueba esto (Figura AIII-10 del Anexo III), y las imágenes de SEM muestran la clásica morfología de NF del Bi_2S_3 sintetizado durante 20 horas en autoclave sin sustrato. El microscopio electrónico de barrido al que se tuvo acceso no tiene una resolución suficiente como para observar un corte transversal del film y estudiar más profundamente la interfaz entre la superficie del sustrato y el Bi_2S_3. Se puede decir *a priori* que el sustrato amorfo no afecta la morfología del Bi_2S_3 en las condiciones de síntesis dentro del autoclave, ya que se termina obteniendo la

estructura jerárquica, pero no se puede asegurar que no exista otra morfología (por ejemplo NV solas) directamente sobre el vidrio.

Existen muchos métodos para depositar films de Bi_2S_3 que están continuamente siendo reportados (*spray* pirólisis[26,27], *spin coating*[28], sublimación[29], entre otros), y un estudio exhaustivo de su deposición escapa al alcance de esta tesis. En particular, la deposición en baño químico también ya ha sido reportada desde hace décadas[30], y siendo que el Bi_2S_3 puede ser sintetizado a partir de una gran combinación de precursores de bismuto y azufre[31], la variabilidad de condiciones de la solución precursora para la deposición química de films es muy extensa. Este primer acercamiento a la deposición de un film de Bi_2S_3 fue exitoso en cuanto a la identidad química del film, pero no se logró la orientación de NV perpendiculares al sustrato. Como demuestra el trabajo de Liufu *et al.*[32], por nombrar una referencia que utiliza una solución precursora similar a la nuestra, la morfología obtenida de las NV de Bi_2S_3 varía dependiendo del tiempo, temperatura, y pH de la solución del baño. Además, en este caso se tiene un sustrato diferente al nuestro, siendo de Si cristalino (y no amorfo como nuestro vidrio) con una monocapa auto-ensamblada que establecen es importante en el crecimiento cristalino del film.

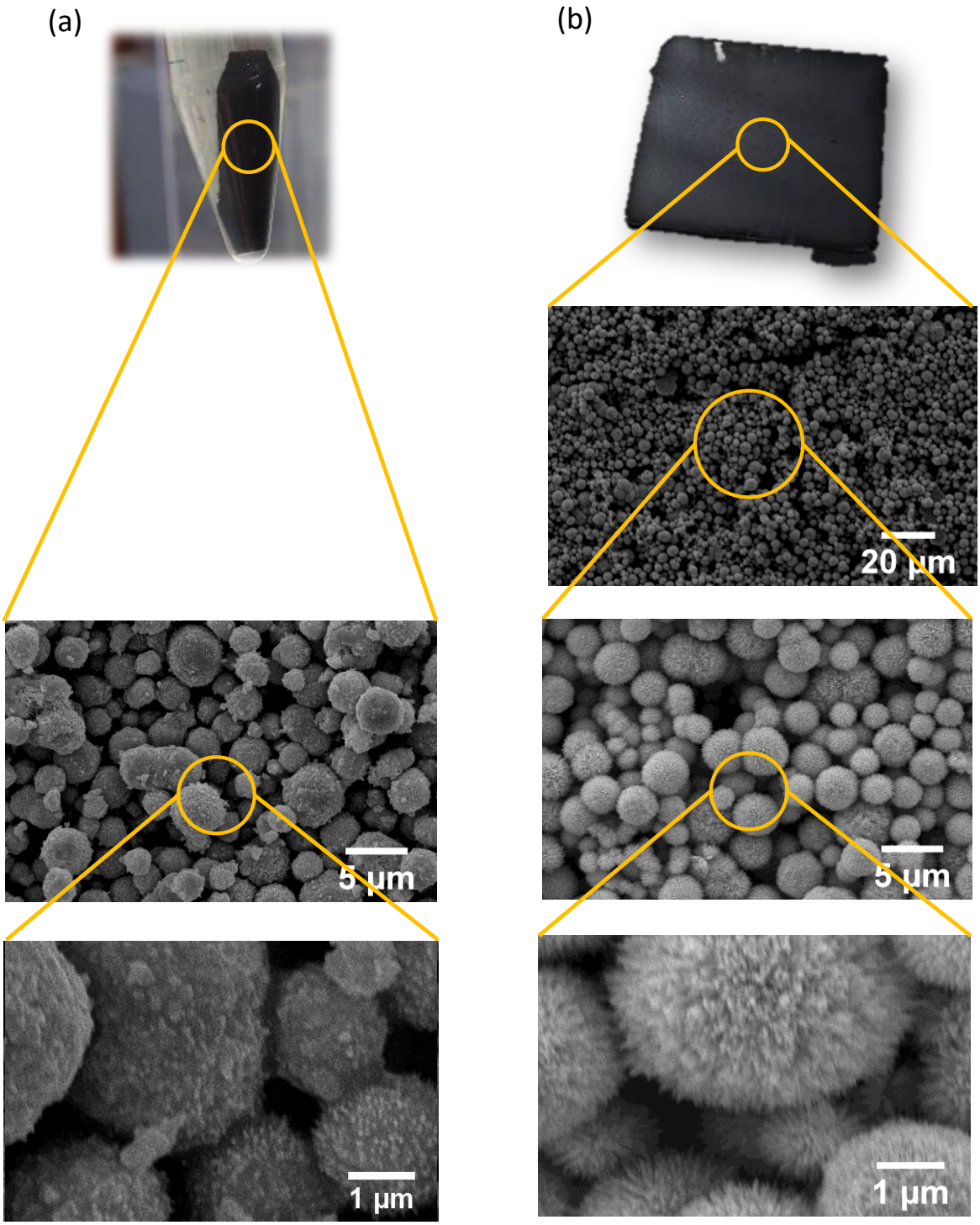


Figura 3-12. (a) Sólido recuperado de la síntesis solvotérmica e imágenes de SEM de magnificación creciente mostrando protoflores. (b) Film de Bi_2S_3 depositado por síntesis solvotérmica e imágenes de SEM de magnificación creciente mostrando NF características luego del *annealing*.

3.4.1.2. Deposición por *spray* pirólisis

Método Experimental

Reactivos:

$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ – Aldrich, 98%

Tiourea – Merck, p.a >99.5%

Urea – Fluka, >99%

Monoetilenglicol (MEG) – Dorwill, min. 98%

Agua destilada

Materiales y Equipos:

Plancha magnética IKA modelo C-MAG HS7

Aerógrafo portátil marca imyyds Airbrush Kit con compresor de 32PSI

Sustrato de vidrio de 2.5x2.5 cm o de 2.5x1cm

Sustrato de vidrio de 2.5x1cm

Medidor de temperatura OMEGA HH11 con termocupla de Cromo-alumel

Procedimiento:

Se disolvieron 0.73 g de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ en 5 mL de MEG. Por otro lado, se disolvieron 0.49 g de Tu en 10 mL de agua destilada. La solución de Tu se agregó lentamente gota a gota con agitación, a la solución de bismuto, formándose un complejo de color naranja. Luego se agregaron 0.91 g de urea y se agitó hasta disolución total. Se trasvasó parte de la solución al reservorio del aerógrafo. Por otro lado, se colocó un sustrato (previamente lavado según el procedimiento descrito en el Anexo III) sobre una placa de Petri Pyrex sobre una plancha calefactora configurada entre 120-200 ^oC, y una termocupla sobre la superficie de la misma para monitorear la temperatura. Se depositó la solución precursora de Bi_2S_3 en finas capas sobre el sustrato, esperando entre cada deposición la formación de Bi_2S_3, que se observó cuando la solución naranja se evaporó dejando un precipitado negro. Una vez que se obtuvo una cobertura visualmente continua del sustrato, se retiró de la plancha y se dejó enfriar.

Caracterización y resultados

Ejemplos de films obtenidos se muestran en la Figura 3-13a, que cubren completamente el sustrato de vidrio con sólido color negro que es característico del Bi_2S_3. El estudio por XRD comprueba esto (Figura AIII-11 del Anexo III). En la mayoría de los casos se observan micro "lamparones" de depósito (Figura 3-13b), dado por la inhomogénea aspersión de la pistola aerógrafa. Se varió el protocolo de deposición probando diferentes geometrías: *spray* perpendicular al sustrato o en ángulo, tiempo de *spray* de la solución, tiempo de espera entre cada aplicación del *spray*, temperatura del sustrato (hasta 200 ^oC). Siempre se obtuvo Bi_2S_3 pero hubo variación de morfologías: desde NF similares a las observadas previamente con esta solución como precursor de la reacción (Figura 3-13c), a NV orientadas perpendicular al sustrato (Figura 3-13d). Cabe destacar, sin embargo, que no se logró obtener un protocolo de deposición uniforme y repetible, debido principalmente a la aspersión de la solución precursora por el aerógrafo y a la temperatura del sustrato, que fueron variables. Es más, cuando la temperatura llegaba a 200 ^oC el film comenzaba a despegarse del sustrato de vidrio recubierto con ITO (como ejemplo se puede observar el film Nº 4 de la Figura 3-13a). Esta variabilidad no permitió tampoco establecer una correlación clara entre las intensidades relativas de los difractogramas de XRD y la orientación de los nanocristales observadas por SEM. La *spray* pirólisis se ha utilizado ampliamente para sintetizar films de Bi_2S_3[27,33–35], con diversos resultados de morfología y orientación. Por ejemplo, el trabajo de Baghdad *et al*.[34] que hace uso de una solución precursora de $BiCl_3$ y Tu disueltos en agua, trabaja con sustratos de vidrio y a temperaturas dentro del rango de las de nuestro experimento, y obtienen resultados similares de morfología y XRD para el Bi_2S_3 depositado.

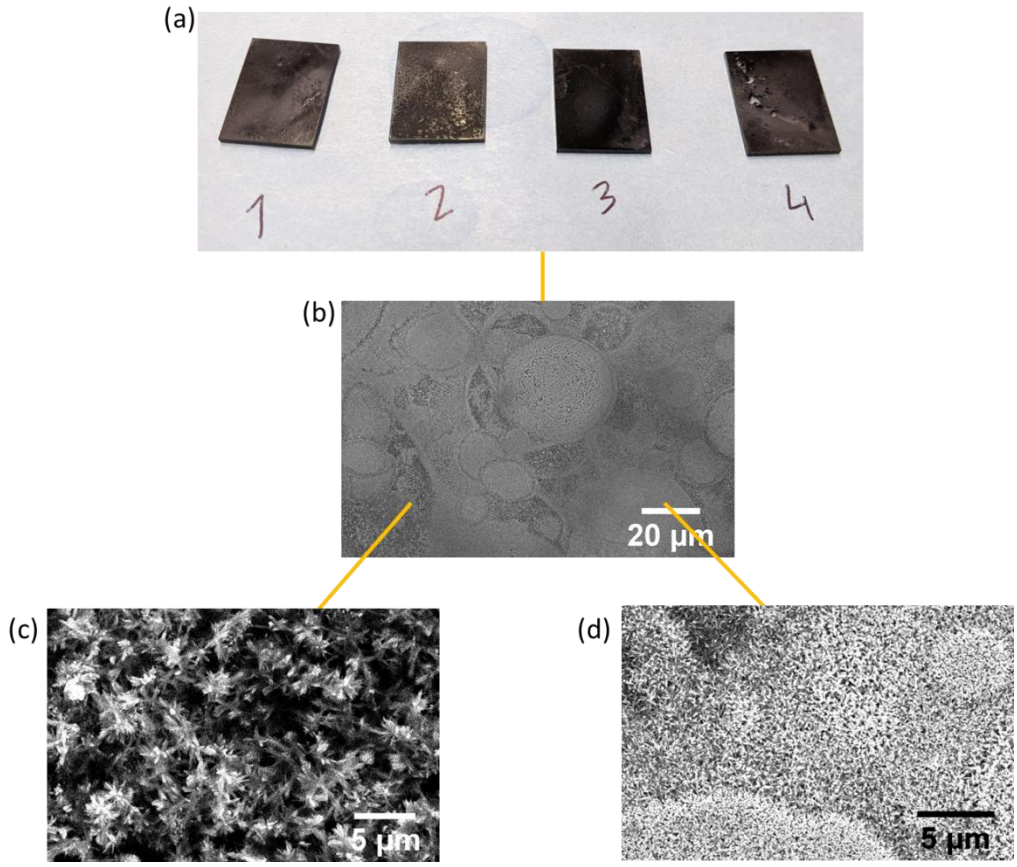


Figura 3-13. (a) Films depositados por el método de *spray* pirólisis a partir de la misma solución precursora que la deposición por el método solvotérmico. (b) Imagen de SEM de la superficie del film. (c) Imagen de SEM de las NF de Bi_2S_3 en la superficie del film. (d) Imagen de SEM de NV perpendiculares al sustrato en la superficie del film.

3.4.2. Deposición química de vapor – 1 (deposición por sublimación y reacción de I_2)

Considerando el estudio de crecimiento de NV de BiSI a partir de Bi_2S_3 y I_2, se decidió hacer reaccionar el Bi_2S_3 depositado sobre un sustrato de vidrio con I_2 sublimado, buscando obtener un film de BiSI.

3.4.2.1. Método experimental

Reactivos:

Film de Bi_2S_3 – depositado por método solvotérmico sobre sustrato de vidrio

Yodo sólido – Sigma-Aldrich, ≥99.8%

Materiales y Equipos:

Plancha magnética IKA modelo C-MAG HS7

Placa de Petri Pyrex

Medidor de temperatura OMEGA HH11 con termocupla de Cromo-alumel

Procedimiento:

Se pesó una determinada cantidad de I_2 (Aldrich, 99.9% pureza) y se colocó en el centro de una placa de Petri Pyrex. En otra placa de Petri, se pegó con cinta térmica el film de Bi_2S_3 en el centro, y la placa se posicionó boca abajo tapando la placa Pyrex con el I_2. Este sistema (Figura 3-14) se llevó a una plancha calefactora y se configuró la temperatura de la misma, controlando con una termocupla externa la temperatura del sustrato. Se dejó el sistema hasta que todo el I_2 sublimó y, o reaccionó con el film de Bi_2S_3 o recristalizó en la placa de Petri superior. Luego se dejó enfriar a temperatura ambiente. El sistema que se diseñó en este caso no utilizó vacío, debido a la alta presión de vapor del I_2, pero todo el proceso se realizó dentro de una campana de extracción por las mínimas pero posibles pérdidas de yodo a la atmósfera.

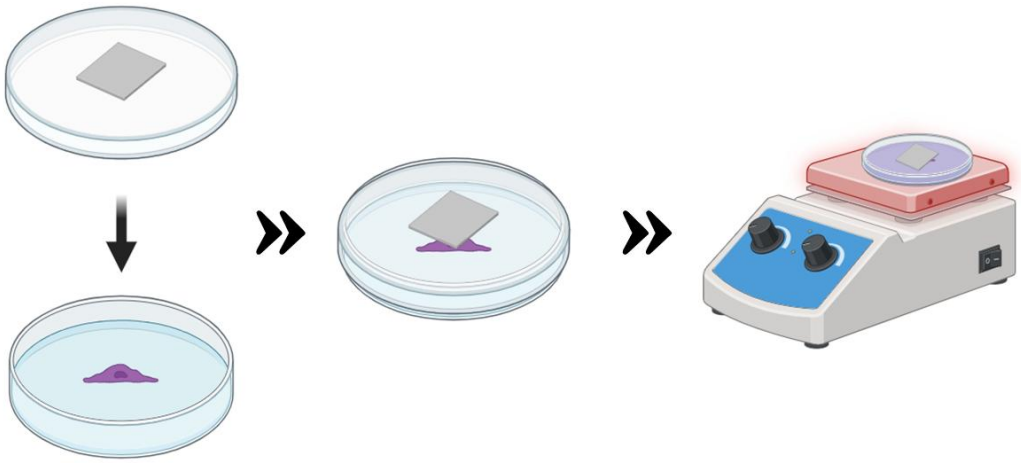


Figura 3-14. Esquema del sistema de crecimiento de films de CVD-I2. En la tapa de la placa de Petri se encuentra el film de Bi_2S_3 boca abajo sostenido con cinta térmica, y en la base de la placa se encuentra el I_2 sólido. *Esquema realizado con Biorender*.

Se variaron las condiciones de cantidad de I_2, temperatura, y tiempo. En la siguiente tabla se resumen las deposiciones:

Tabla 3-3. Condiciones de masa de I_2, temperatura y tiempo de deposición para el sistema de deposición química de vapor (CVD) por I_2.

Muestra	Masa I_2 (g)	Temperatura (° C)	Tiempo (min)
CVD_I2_1	0.5	180	30
CVD_I2_2	0.5	180	10
CVD_I2_3	0.03	180	10
CVD_I2_4	0.03	150	10
CVD_I2_5	0.03	100	10

3.4.2.2. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión

Si bien en la síntesis en solución se utiliza un exceso de yodo de tal forma que la relación Bi:I = 1:3, en este caso se utilizó un exceso aun mayor para asegurarse que la cantidad suficiente de yodo reaccione con el film de Bi_2S_3 dentro del volumen de la placa de Petri. En todos los casos se observó un cambio en la tonalidad del film inicial (Bi_2S_3), pasando de negro oscuro a negro grisáceo (Figura 3-15).

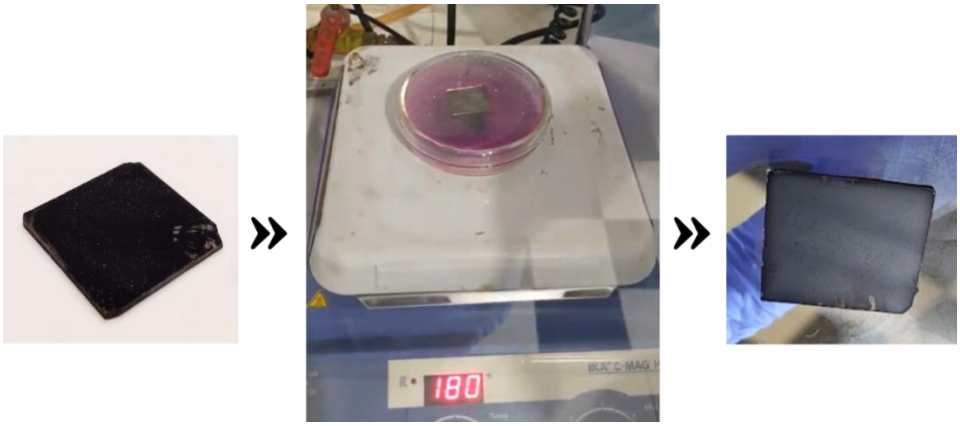


Figura 3-15. Film de Bi_2S_3 previo al proceso por CVD, proceso de sublimación de I_2 en plancha, film luego del CVD.

La identidad del film depositado sobre el sustrato se determinó por XRD antes y después de la reacción. La Tabla 3-4 muestra los resultados resumidos de la identificación de los compuestos cristalinos obtenidos luego del proceso de CVD:

Tabla 3-4. Resultados de XRD de las diferentes muestras depositadas por CVD por reacción con I_2. En la columna de XRD se muestra el principal compuesto depositado y entre paréntesis los compuestos cristalinos que están en menor proporción.

Muestra	XRD
CVD_I2_1	**BiI_3** (+ $Bi_{19}S_{27}I_3$ + BiSI)
CVD_I2_2	**BiI_3** (+ $Bi_{19}S_{27}I_3$ + BiSI)
CVD_I2_3	**BiI_3** (+ Bi_2S_3 + $Bi_{19}S_{27}I_3$ + BiSI)
CVD_I2_4	**BiI_3 + Bi_2S_3** (+ $Bi_{19}S_{27}I_3$ + BiSI)
CVD_I2_5	**BiI_3 + Bi_2S_3** (+ $Bi_{19}S_{27}I_3$ + BiSI)

En los difractogramas de la Figura 3-16 se pueden observar claramente los picos de Bi_2S_3 en el film inicial (que fue realizado de la misma forma para todos los casos), y luego de la reacción con I_2 se observan reflexiones correspondientes a BiI_3 en todos los casos. Se observan también mínimas reflexiones de los compuestos BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$. Sólo con 180 ^oC de temperatura y una masa suficiente de I_2, se logra convertir todo el Bi_2S_3. Ya al bajar la temperatura y la masa, además del tiempo, queda Bi_2S_3 remanente que aumenta en

cantidad (cualitativamente por la intensidad de las reflexiones correspondientes a este compuesto) al disminuir más la temperatura (100 ºC en CVD_I2_5). Debido a la mezcla de varios compuestos cristalinos presentes en las muestras, y el hecho de que el BiI_3 esté siempre presente, aún cuando queda Bi_2S_3 sin reaccionar, no se realizó la cuantificación por refinamiento de Rietveld en esta parte de la tesis. **Los resultados obtenidos indican que la conversión de Bi_2S_3 a BiSI por este método no sigue el mismo camino que cuando el I_2 se disuelve en MEG.** En este caso se da una reacción donde la mayoría del azufre se pierde y se forma BiI_3, lo que no se alinea con el objetivo de la tesis. Uno de los motivos de la formación de BiI_3 es el exceso de yodo utilizado, pero por las características del sistema no se puede utilizar una cantidad menor.

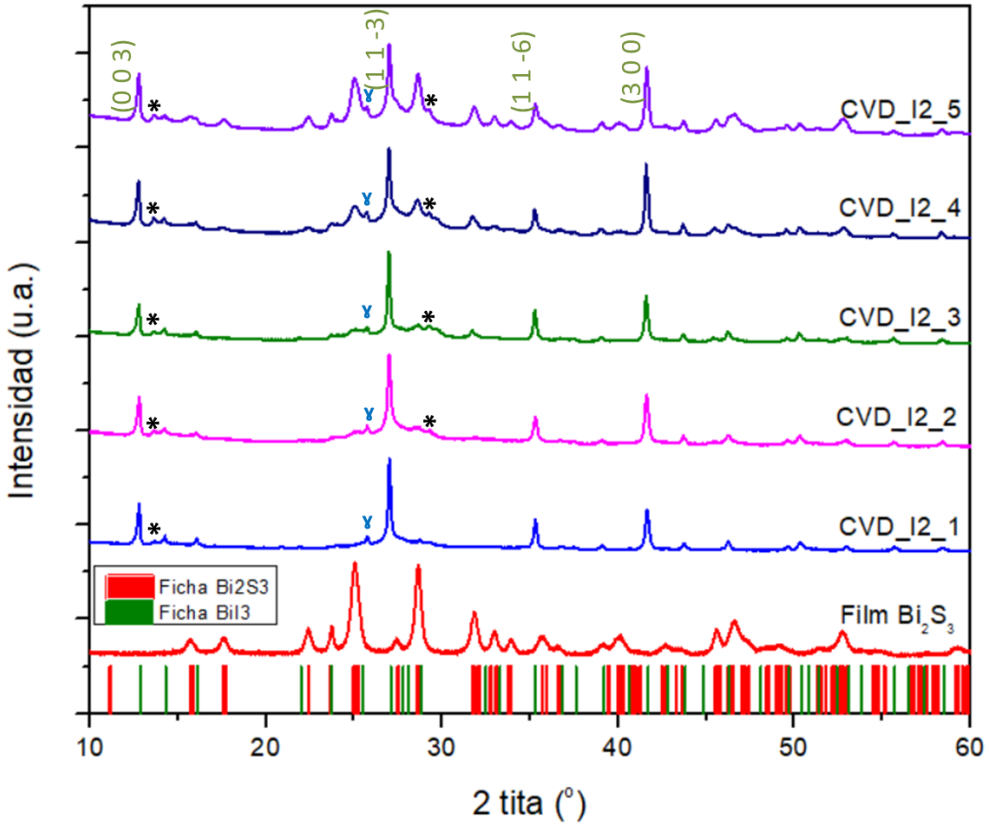


Figura 3-16. Diagramas de XRD de los films obtenidos por CVD por reacción de Bi_2S_3 con I_2, comparados con el film de Bi_2S_3 de partida, y las fichas PDF de Bi_2S_3 (17-0320) y BiI_3 (89-0307). Se marcan además con * reflexiones correspondientes a BiSI (Ficha PDF 43-0652) y con ɣ reflexiones correspondientes a $Bi_{19}S_{27}I_3$ (Ficha PDF 73-1157).

A modo ilustrativo se muestra en la Figura 3-17 imágenes de SEM del film CVD_I2_2, donde se obtiene mayoritariamente BiI_3. Se observan las estructuras jerárquicas esféricas similares

al Bi_2S_3 de partida, pero conformadas por estructuras similares a *platelets*, más características del BiI_3. También se observan algunas partículas menores sobre la superficie, que podrían ser de alguna de los compuestos minoritarios.

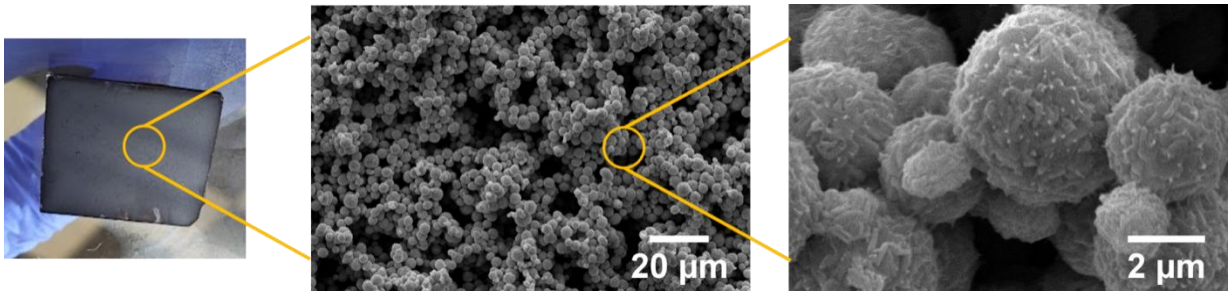


Figura 3-17. Imagen de film CVD_I2_2 e imágenes de SEM de diferentes magnitudes mostrando las nanoestructuras correspondientes a la mezcla de compuestos obtenidos.

En cuanto a los reportes en la literatura, el uso de yodo en forma de I_2 para formar films de compuestos yodados, está ampliamente reportado, en especial en sistemas como el PVD donde el yodo se usa como agente de transporte (discutido en la sección anterior). En 2018 Tiwari *et al.*[36] publicaron un trabajo donde depositan un film de Bi_2S_3 utilizando una solución de los mismos precursores que en nuestro caso, $Bi(NO_3)_3$ y Tu, pero depositando por *spin coating* y realizando una termólisis a 200 °C en plancha. Este film de Bi_2S_3 fue iodizado al exponerlo a I_2 gaseoso con un sistema similar al nuestro utilizando placa de Petri. La explicación de la conversión está dada por Tiwari *et al.* utilizando el principio de Pearson de ácido-base duro-blando, en la que el Bi^{3+} corresponde a un ácido blando polarizable, e intercambia espontáneamente la base dura S^{2-} por el I^- que es una base blanda. Por otro lado, existe un trabajo del año 2020[37] donde generan un film de BiSI por una solución precursora y posterior *spin coating*, que luego ponen en un sistema cerrado con I_2 para convertirlo a BiI_3, y con 150 °C y 30 minutos ya obtienen la completa conversión. **En nuestro caso tampoco ha sido posible obtener films de BiSI por este método, sin la presencia de otros compuestos cristalinos.**

3.4.3. Deposición química de vapor 2 (deposición por sublimación y reacción de BiI_3)

Siendo que el camino de hacer reaccionar Bi_2S_3 con I_2 mediante deposición química de vapor es ineficiente para crecer films de BiSI, se propuso cambiar la estrategia, haciendo reaccionar los films de Bi_2S_3 con BiI_3. La reacción química de la Ec. 3-7 ya ha sido reportada en métodos de crecimiento de cristales de BiSI, discutida en la Introducción de esta tesis y mencionada en la sección de crecimiento de films de BiSI por el método de PVD en la sección 3.3.

$$Bi_2S_3 + BiI_3 \leftrightarrow 3BiSI \qquad \text{Ec. [3-7]}$$

3.4.3.1. Método experimental

Reactivos:

Film de Bi_2S_3 – depositado por *drop casting* de suspensión de NF de Bi_2S_3 o por *spray* pirólisis, sobre sustrato de vidrio recubierto con ITO.

BiI_3 – Sigma-Aldrich, purificado 3 veces por sublimación y molido con mortero de ágata.

Materiales y Equipos:

Sistema de vidrio de crecimiento en vapor de fabricación propia

Sistema de teflón de soporte para sustratos de vidrio de fabricación propia

Sistema de bomba de vacío: bomba rotatoria Agilent Technologies DS 102 y bomba difusora Balzers con válvula Edwards High Vacuum LTd SpeediVac.

Sustrato de vidrio recubierto con ITO de 2.5x1 cm de área y 1.1 mm de espesor (Ossila, S111)

Horno Carbolite CTF 12/65/550

Procedimiento:

Para el método de deposición de films por CVD-BiI3 se utilizó el mismo sistema que para crecimiento por PVD (Figura 3-18). Brevemente, se cargó en el fondo del tubo 0.072 g de BiI_3 a sublimar, con cuidado de que el polvo no entre en contacto con las paredes del tubo. Luego se colocó el film de Bi_2S_3 en el porta sustrato de teflón orientado hacia abajo, sobre el

cual se aplicó una máscara rectangular de 0.5 x 1 cm y se insertó en el tubo. Se cerró el tubo con la junta esmerilada y se realizó un vacío hasta una presión de ~$8x10^{-5}$ mmHg. El sistema de crecimiento se trasladó a un horno vertical previamente calentado a 300 °C, y se ajustó la altura tal que el sustrato quede debajo del nivel de la boca del horno (~250 °C). Se dejó 30 minutos y luego de transcurrido este tiempo se sacó el sistema de crecimiento. Una vez enfriado se retiró el porta sustrato y se obtuvo el film sobre el sustrato seleccionado.

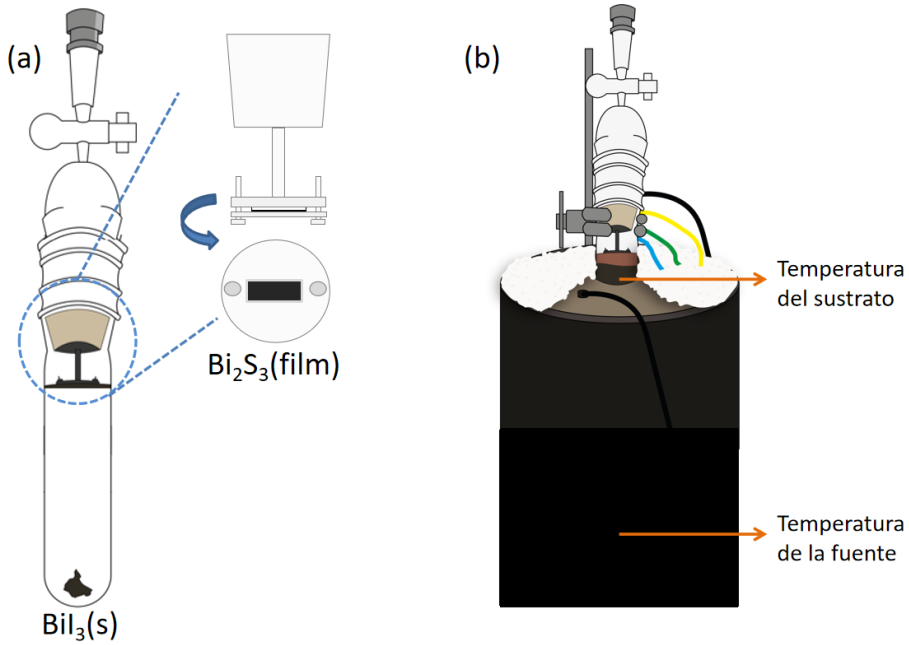


Figura 3-18. Esquema del sistema de crecimiento de films de CVD-BiI_3. (a) Tubo de vidrio de sistema de crecimiento de PVD dentro del cual se pone el BiI_3 en el fondo (fuente) y en la zona del sustrato el dado de teflón utilizado para colocar el sustrato con el film de Bi_2S_3 con la máscara. (b) Geometría del horno donde se realiza el crecimiento de film por CVD.

4.4.3.2. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión

La cantidad de BiI_3 utilizada para sublimar fue elegida considerando que debía llegar la suficiente cantidad de producto al film de Bi_2S_3 para reaccionar, pero no un exceso tal que terminara depositando BiI_3. Se eligió así el triple de la cantidad estequiométrica dada por la ecuación mencionada al inicio, midiendo antes la masa de Bi_2S_3 depositada sobre el sustrato de vidrio recubierto con ITO. En este caso la temperatura del sustrato elegida fue tal que se dé la reacción entre el sulfuro y el yoduro. Con 200 °C por ejemplo, temperatura del sustrato en el crecimiento de films por PVD (sección 4.1), no se obtuvo reacción, si no que el

BiI_3 se depositó por encima del Bi_2S_3. Vale notar también que para el BiI_3, una temperatura de 300 ºC a la altura de la fuente y un vacío de ~$8x10^{-5}$ mmHg son suficientes para que sublime el sólido en su totalidad. Asimismo, es importante que el film de Bi_2S_3 depositado tenga una buena adherencia y soporte la temperatura de reacción con el BiI_3 sin despegarse de su sustrato de vidrio recubierto con ITO, es por esto que por ejemplo métodos como *drop casting* fueron desestimados en este caso. En la siguiente Figura 3-19 se muestran los XRD de dos films depositados por CVD a partir de la reacción con BiI_3, uno con un film de Bi_2S_3 depositado por baño químico (NF) y otro de Bi_2S_3 depositado por *spray* pirólisis (con morfología de NV). Se denominan CVD_BiI3_1 al primer caso, y CVD_BiI3_2 al segundo. **Es interesante notar cómo utilizando BiI_3 como compuesto que reacciona con el Bi_2S_3, en este caso sí se da la reacción a BiSI**, ya que en ninguno de los dos casos se observan reflexiones correspondientes a BiI_3 en el film. Sin embargo, sí queda Bi_2S_3 remanente, y esto hace que deba optimizarse la cantidad de BiI_3 para que reaccione con todo el Bi_2S_3 pero no quede excedente que pueda depositarse por encima.

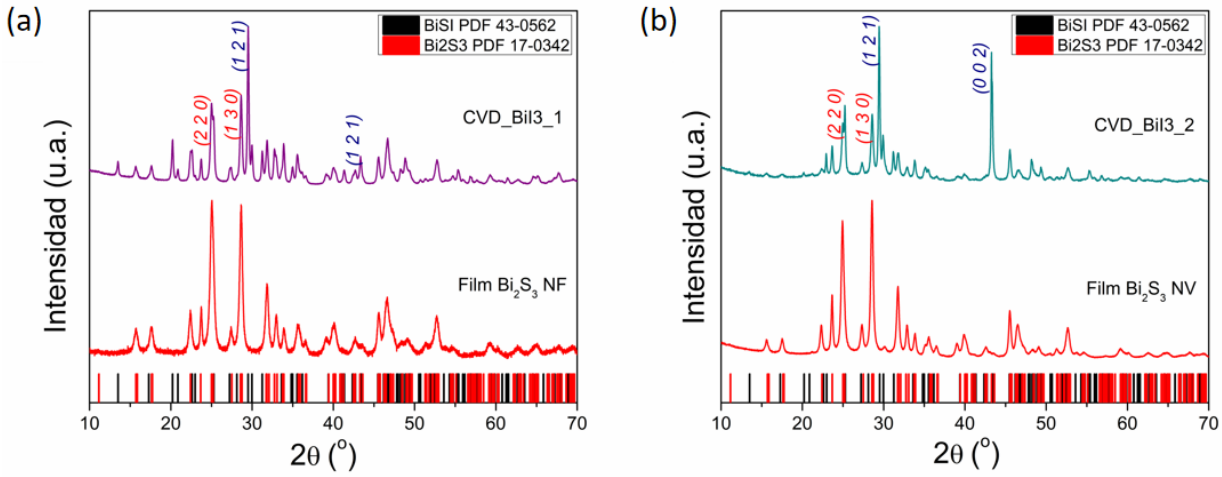


Figura 3-19. XRDs de films de Bi_2S_3 de partida vs films depositados por CVD a partir de la reacción del Bi_2S_3 con BiI_3. En azul se marcan los planos correspondientes a la ficha PDF 43-0652 de BiSI, y en rojo se marcan los planos correspondientes a la ficha PDF 17-0320 de Bi_2S_3. (a) Film obtenido por CVD a partir de film compuesto por NF de Bi_2S_3. (b) CVD a partir de film compuesto por NV de Bi_2S_3.

Para el caso de partir de NV de Bi_2S_3, donde queremos mantener la morfología obtenida (film CVD_BiI3_2), existe una mayor orientación de las NV de BiSI, evidenciada por la reflexión (0 0 2) en el difractograma. Cuando se caracteriza el film por SEM, se observan

además de las NV de Bi_2S_3 perpendiculares al sustrato (mostradas en la sección correspondiente de *spray* pirolisis) NV más grandes sobre la superficie, dispuestas más bien paralelas al sustrato, además de zonas de engrosamiento de NV perpendiculares. Esto se puede observar en la Figura 3-20.

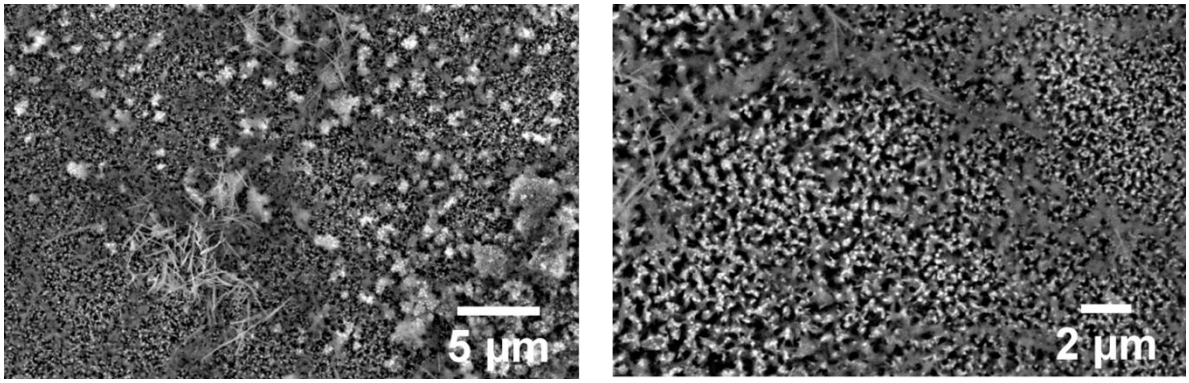


Figura 3-20. Imágenes de SEM de la superficie del film CVD_BiI3_2 mostrando NV perpendiculares al sustrato y otras arregladas paralelas sobre las previas.

La reacción de films de Bi_2S_3 con BiI_3 para dar BiSI ha sido reportada solo recientemente, por ejemplo por Xiong *et al.* en 2020[38], donde depositan un film de Bi_2S_3 sobre un sustrato de tungsteno por un método solvotérmico (o baño químico, muy similar al utilizado en esta tesis), que luego es usado como plantilla auto sacrificable al hacerlo reaccionar, también en condiciones solvotérmicas (180 ^oC), pero con BiI_3 disperso en ácido oleico. El film de Bi_2S_3 obtenido por Xiong *et al.* tiene un arreglo de NV perpendiculares al sustrato como en nuestro caso (Figura 3-21a), y logran una conversión total a BiSI manteniendo la morfología, como se muestra en las figuras 3-21b y c. En este trabajo se observa cómo se puede obtener films de Bi_2S_3 con NV perpendiculares al sustrato a partir de otros métodos diferentes a la *spray* pirólisis. En el trabajo discutido, claramente el sustrato de W debe jugar un papel en la orientación de las NV de Bi_2S_3, aunque los autores no indagan en las condiciones necesarias para que esto ocurra.

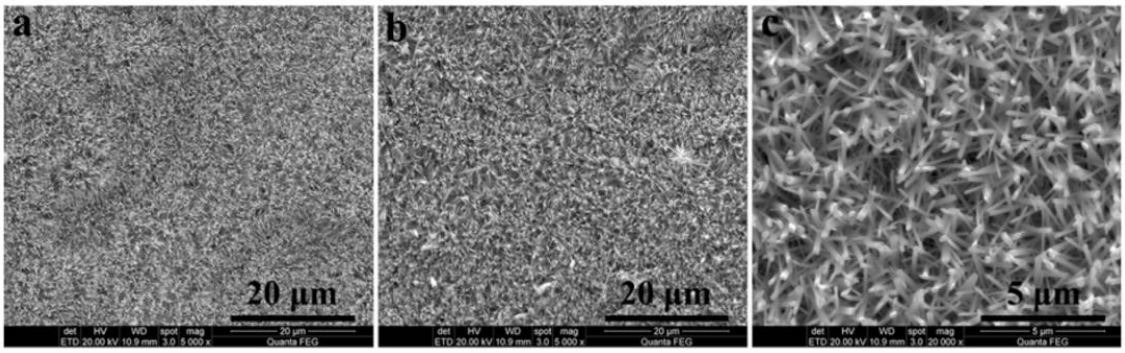


Figura 3-21. (a) Imagen de SEM de superficie de film de Bi_2S_3 depositado por el método solvotérmico. (b) Imagen de SEM de superficie de film de BiSI depositado por el método solvotérmico reaccionando film de Bi_2S_3 con BiI_3 suspendido en ácido oleico. (c) Parte de la imagen de (b) magnificada ([38]).

Otro trabajo, presentado por Choi y colaboradores en 2019[39], también obtiene BiSI a partir de reaccionar un film de Bi_2S_3 con BiI_3, pero en este caso ambos procesos se dan por *spin coating*, e involucran solventes orgánicos, además de que no queda claro cómo se encuentra químicamente el BiI_3 disuelto en la N-metil-2-pirrolidinona. De todas formas, una vez más queda establecido el rol del Bi_2S_3 como plantilla auto sacrificable, porque como se observa en las figuras 3-22a y b, la morfología de arreglos de NV de Bi_2S_3 se mantiene cuando se da la transformación a BiSI (en este caso el Bi_2S_3 se encuentra más bien paralelo al sustrato que está recubierto por TiO_2).

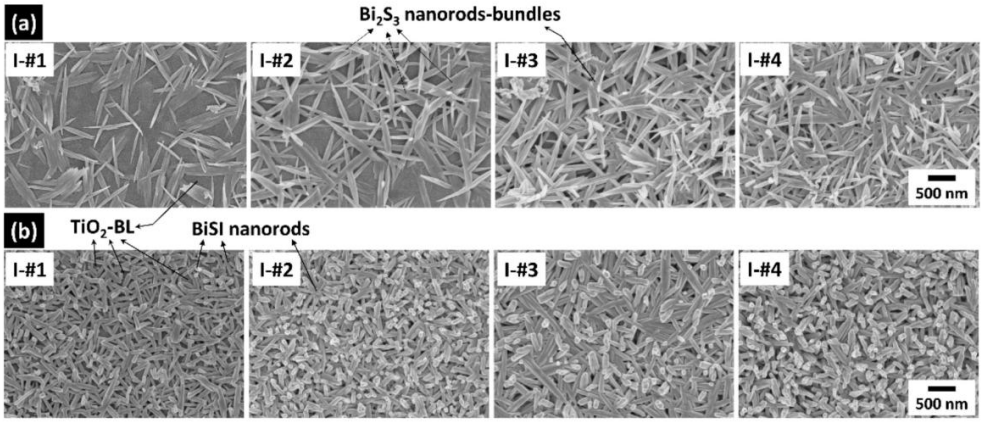


Figura 3-22. (a) Imágenes de SEM de superficies de films de Bi_2S_3 depositado por el método de *spin coating*. (b) Imágenes de SEM de superficies de films de BiSI depositado por el método de *spin coating*, reaccionando film de Bi_2S_3 con BiI_3 disuelto en N-metil-2-pirrolidinona. ([39]).

Es claro que existen muchos caminos por los cuales se puede dar la deposición de films de BiSI a partir de films de Bi_2S_3 reaccionando con BiI_3. **El método presentado en esta tesis en un primer acercamiento que debe ser refinado, ajustando parámetros como cantidad de BiI_3 a sublimar y temperatura.** Otro tema no menor, que precede a la transformación a BiSI, es lograr un film de Bi_2S_3 (a partir del método de *spray* pirólisis) con NV perpendiculares al sustrato que sea reproducible.

3.5. DEPOSICIÓN DE FILMS DE BiSI POR SÍNTESIS EN SOLUCIÓN

Básandose en los resultados del estudio de la formación de NV de BiSI a partir del sistema Bi_2S_3-I_2-MEG, se propuso adaptar esta síntesis a un sistema de crecimiento de films.

3.5.1. Método experimental

Reactivos:

Bi_2S_3 – sintetizado en el laboratorio por síntesis solvotérmica

Yodo – Sigma-Aldrich, ≥99.8%

Monoetilenglicol (MEG) – Dorwill, min. 98%

Etanol – Carlo Erba P.A.

Materiales y Equipos:

Plancha magnética IKA modelo C-MAG HS7

Tubo de vidrio con junta esmerilada

Sustrato de vidrio recubierto con ITO de 2.5x1 cm de área y 1.1 mm de espesor (Ossila, S111)

Procedimiento:

Se utilizó un tubo de vidrio de 20 cm de altura con fondo plano y junta esmerilada en la parte superior (Figura 3-23). Al tener un mayor volumen de aire en el recipiente, se prescindió del refrigerante utilizado en la síntesis en solución de BiSI descrita en el Capítulo 2. Utilizando un sustrato de vidrio colocado en el fondo del recipiente, se realizó el mismo procedimiento que para la síntesis de la muestra NF_SN_1: Calentamiento en plancha en baño de aceite a 180 ^oC durante 1 hora. Se probaron dos condiciones: con 15 mL de MEG, 0.34 g de Bi_2S_3 y 0.34 g de I_2, y con todas las cantidades al doble. Una vez pasada la hora de reacción se dejó enfriar el recipiente y se retiró con cuidado el film con el sustrato. Se pasó a una placa de Petri con etanol y este paso se repitió 3 veces consecutivas para retirar el líquido sobrenadante amarillo y lavar el film. El resto del sólido que quedó en el recipiente se procesó siguiendo el mismo procedimiento que en la síntesis original (centrifugado, lavado y secado).

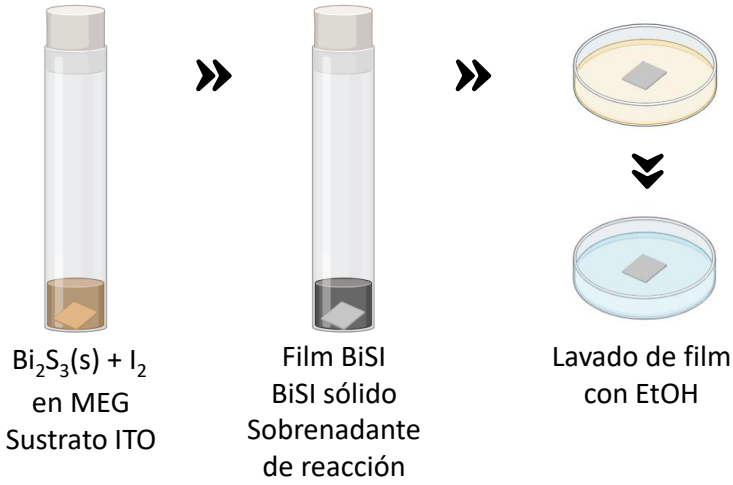


Figura 3-23. Esquema de la deposición de film de BiSI por síntesis en solución.

En la siguiente tabla se resumen los films y sólidos procesados que se discutirán a continuación:

Tabla 3-5. Productos obtenidos a partir de la deposición de films a partir de la reacción de Bi_2S_3 y I_2 en MEG, a 180 °C y durante 1 hora.

Muestra	V MEG (mL)	m Bi_2S_3, m I_2 (g)	Tipo
SD_15	**15**	**0.34 , 0.34**	Film sobre ITO
SD_30	**30**	**0.68 , 0.68**	Film sobre ITO
P_SD_30	**15**	**0.68 , 0.68**	Polvo obtenido en el reactor

3.5.2. Caracterización morfológica y estructural, resultados y discusión

En el caso que se usan las cantidades originales de los reactivos (análogo a la síntesis de BiSI en solución del Capítulo 2), no se observa un recubrimiento homogéneo del sustrato de vidrio, además de que la adhesión del film al mismo es muy pobre. Sin embargo, el cambio en el volumen del recipiente de reacción (en contraposición al balón usado en la síntesis original) no altera la formación de BiSI, confirmado por XRD al sólido obtenido (Figura 3-24a). En el caso de duplicar las cantidades, sí se observa la cobertura total del sustrato de vidrio, pero la adherencia sigue siendo pobre, y el film se despega en su totalidad del sustrato luego del proceso de lavado y secado. Una vez más, por XRD se puede confirmar que la conversión de Bi_2S_3 a BiSI es total. Si se comparan los difractogramas de los films

(SD_15 y SD_30) con el resto de sólido obtenido en la misma reacción (P_SD_30), en ambos films depositados sobre el ITO, se observa una orientación preferencial de las NV. Algo interesante que se observó en el film SD_30, es que el BiSI que se formó en contacto con el ITO tiene una morfología diferente a las NV usuales, que sí se observan en el BiSI obtenido de la misma reacción pero fuera del sustrato (P_SD_30) (imagen de SEM en Figura AIII-12 en Anexo III). Los nanocristales de BiSI formados sobre el ITO mantienen la morfología de NF del Bi_2S_3, aunque con una densidad de NV menor (Figura 3-24b y d). Las medidas de las NV que componen las NF en este caso, tienen una amplia dispersión de diámetro, con una mediana calculada de (0.6 ± 0.4) µm (Figura 3-24 c). La morfología de NF impide la orientación preferencial de las NV paralelas al sustrato, por lo tanto esto explicaría que en los difractogramas de los films el pico correspondiente a la reflexión (1 2 1) tenga una intensidad diferencialmente mayor.

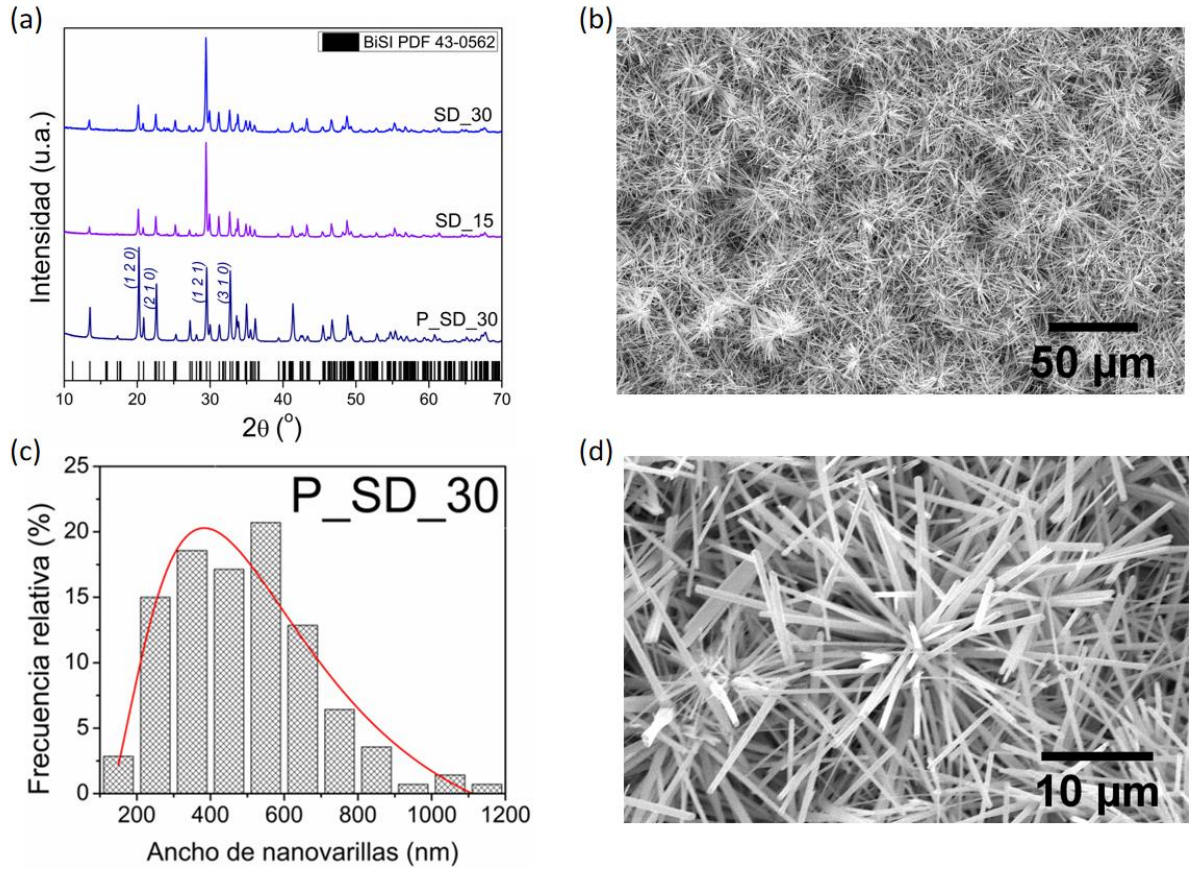


Figura 3-24. (a) XRD del polvo obtenido en el reactor (P_SD_30), y el BiSI depositado sobre los films de ITO con 15 mL de solución (SD_15) y 30 mL de solución (SD_30) en el reactor. (b) Imagen de SEM de la superficie del film SD_30. (c) Histograma de medidas de diámetro de las NV que componen las NF de BiSI. (d) Imagen de SEM con una NF de BiSI magnificada.

Esta fue la primera vez que se observó esta morfología para BiSI en nuestro trabajo, y hasta donde se tiene conocimiento, sólo existe un reporte[40] (a diferencia del Bi_2S_3 cuya morfología de NF está ampliamente reportada, como ya se discutió). Curiosamente, una situación muy similar está reportada para $Bi_{19}S_{27}I_3$: Yan *et al.*[41] crecieron films de $Bi_{19}S_{27}I_3$ en un método solvotérmico a partir de precursores separados de Bi, S e I. Utilizando también MEG como solvente y una solución acuosa de EDTA-2Na, sometieron al $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$, ácido mercaptosuccínico y I_2, a condiciones solvotérmicas de 180 °C durante 20 h. Dentro del autoclave también se colocó un sustrato (de vidrio, SiO_2/Si, o α-Al_2O_3, y se probó sin sustrato). Con la presencia del sustrato obtuvieron arreglos de NV del mismo estilo que las reportadas en esta tesis. Esto no sucedió cuando en el autoclave prescindían del sustrato, obteniendo NV dispersas (en la sección 1.5.2 de la Introducción se pueden observar las imágenes de SEM en la Figura 1-18a y 1-18b). Es por esto que se realizó EDS para estudiar la composición local de nuestro BiSI obtenido. En la Figura 3-24a se observa la imagen de referencia y los puntos donde se colectaron los datos de EDS La Figura 3-25b muestra un espectro de dispersión de rayos X representativo y en la Tabla 3-6 se puede ver cómo la relación de porcentaje atómico de Bi:S:I es aproximadamente 1:1:1 en todos los puntos medidos de la muestra. Cabe notar que el azufre está levemente subestimado, y esto se debe a dos razones: es un elemento de bajo número atómico por lo que el sistema de detección del EDS no es tan eficiente, y además, la energía de su pico de rayos X característico de mayor intensidad es casi coincidente al del bismuto (como se observa en la Figura 3-25b), por lo que la cuantificación siempre tiene un mayor error asociado, que se ve reflejado en los valores de sigma de la Tabla 3-6.

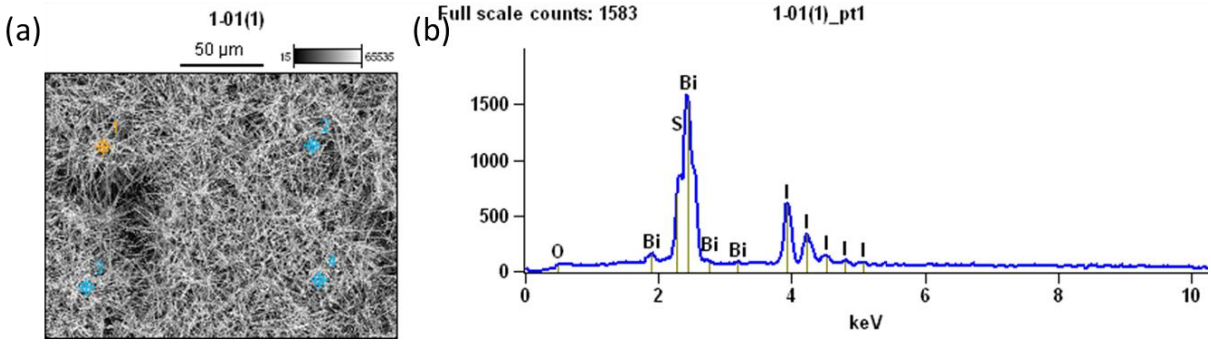


Figura 3-25. (a) Imagen de SEM de referencia para recolectar datos de EDS. (b) Espectro de dispersión de rayos X representativo, del punto 1, con los picos de rayos X característicos de los elementos correspondientes marcados.

Tabla 3-6. Tablas con valores de cuantificación de porcentaje atómico para los elementos presentes en la muestra. El carbono, oxígeno y aluminio presentes en algunos puntos se deben al porta muestras y la cinta conductora de carbono utilizada para pegar la muestra.

% Atómico						
Punto de la muestra	C-K	O-K	Al-K	S-K	I-L	Bi-M
1		14.638		23.816	32.786	28.761
2	6.256	36.973		16.641	21.798	18.332
3		12.989		23.125	33.876	30.010
4	5.822	22.507	0.678	21.080	26.642	23.271
Error del % Atómico (± 2 sigma)						
1		3.886		2.976	2.038	1.303
2	2.214	3.185		1.659	1.067	0.704
3		3.266		2.772	1.906	1.214
4	2.458	3.173	0.459	2.088	1.378	0.914

Este enfoque de deposición de film de BiSI fue exitoso en el sentido que se obtuvo el compuesto deseado sin impurezas ya sea de productos secundarios, de descomposición, o de precursores, y consiste en un sistema ya estudiado y fácil de implementar, que no requiere sistemas de vacío u otro equipamiento más sofisticado. Por otro lado, la morfología de NF obtenida, si bien no cumple con el objetivo propuesto de obtener films perpendiculares al sustrato, sí es una mejora con respecto a que todas las NV estén paralelas al mismo, como por ejemplo sucede con la deposición por *drop casting*. Además, genera una superficie interesante cuando se consideran aplicaciones que requieren de amplia superficie expuesta, como por ejemplo la fotocatálisis. Finalmente, la pobre adherencia es otro obstáculo a superar para tener un film funcional.

Para mejorar la adherencia, se probó poner un sustrato con un film de Bi_2S_3 depositado por *spray* pirólisis en vez del Bi_2S_3 como polvo, pero eso significó que las cantidades de yodo también debieron variar, disminuyendo notablemente la concentración de los reactivos en el MEG. Esto tuvo un efecto negativo en el sistema, donde se observó la disolución o suspensión del Bi_2S_3 depositado en el sustrato de ITO, por lo que no se pudo obtener un film. Existen varias estrategias que se podrían implementar a futuro, pero todo cambio en el sustrato puede llevar a cambios en la morfología y/o orientación de los nanocristales de BiSI. Se podría por ejemplo utilizar el film de Bi_2S_3 depositado por *spray* pirólisis como una

semilla y no sólo como proveedor del precursor sulfuro, ya que estos films tienen buena adherencia. Por otro lado, si consideramos la aplicación de estos films como fotodetectores o en celdas solares, muchas veces es necesario tener capas intermedias de otros materiales, como el TiO_2 que puede ser mesoporosa, y funcionar de "anclaje" a los nanocristales de BiSI además de su función de transporte de cargas dentro del dispositivo.

3.6. CONCLUSIONES PARCIALES

Como se puede observar por la diversidad de métodos utilizados para depositar films de BiSI, obtener films de NV de calcohalogenuros de bismuto orientadas perpendicularmente al sustrato y que tengan buena adherencia no es trivial. El método de *drop-casting* es claramente el más sencillo y que asegura un único compuesto cristalino presente, pero el principal inconveniente a la hora de plantear una aplicación posible es la fragilidad de los films. La deposición por reacción en solución ofrece posibilidades más interesantes, manteniendo la pureza del compuesto cristalino pero permitiendo implementar estrategias para dirigir la orientación y morfología de los nanocristales. Otra ventaja de esta manera de depositar BiSI en forma de film, es que es bastante más simple que los reportados a partir de solución por la bibliografía, por el tipo de reactivos y solventes utilizados y el sistema de crecimiento. La orientación de las NV es deseable, pero no imprescindible, a diferencia de la buena adherencia. Por otro lado, la técnica de PVD, que es tan utilizada para otro tipo de semiconductores compuestos, demostró ser no confiable para depositar BiSI y es directamente inviable para $Bi_{19}S_{27}I_3$. En la literatura reciente no se ha retomado este método para crecer films, y por los experimentos conducidos en esta tesis, no queda claro qué parámetros influyen en este caso en la orientación de las NV. El espesor del film de BiSI obtenido es un factor importante a considerar en futuros estudios de aplicación. En detectores de rayos X, influye en la penetración de la radiación, mientras que en celdas solares afecta la absorción de la radiación incidente, que tiene menor energía. Además, el espesor también impacta en la movilidad de los portadores de carga, lo que puede influir en el rendimiento del dispositivo. Siendo que los films de BiI_3 obtenidos por PVD consisten en *platelets* perpendiculares al sustrato, que van en contra del eje cristalino que favorece la

conducción eléctrica, tampoco se podría plantear este método como una alternativa para depositar films de BiI_3. La técnica de CVD a partir de I_2 también presenta el inconveniente de formar BiI_3 en todas las condiciones experimentadas, así que se descartará para estudios futuros. Sin embargo, la técnica de CVD a partir de BiI_3 es interesante para seguir explorando, ya que pareciera cumplir el objetivo de mantener la orientación perpendicular de las NV de Bi_2S_3 cuando se transforman en BiSI, pero optimizar las cantidades de BiI_3 y poder realizar un mejor estudio morfológico con un microscopio de barrido de mejor resolución sería necesario para poder tener éxito en la deposición de BiSI por este método. Finalmente, se puede explorar la deposición por *spray* pirólisis de una solución precursora de Bi, S e I, que puede producir BiSI o $Bi_{19}S_{27}I_3$. Sería muy interesante comparar las propiedades de los films con las NV orientadas perpendicular vs aleatoriamente (o paralelas), para demostrar la ventaja que proponen estas nanoestructuras uniaxiales en cuanto a una mejor conducción de portadores de carga. Asimismo, hace falta un estudio más profundo de la influencia del sustrato sobre el que crecen los nanocristales, y cómo éste puede influenciar el crecimiento cristalino, desde simples capas metálicas utilizadas como contactos (como en el caso del Au), pasando por estructuras más complejas como el TiO_2 mesoporoso que se suele usar en celdas solares como capa transportadora de electrones. Queda claro que en el campo del crecimiento de films de calcohalogenuros de bismuto aún hay mucho camino por explorar, y este capítulo de la tesis presenta varios métodos para optimizar, cada uno con sus ventajas y desventajas.

3.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) Kaliyaraj Selva Kumar, A.; Zhang, Y.; Li, D.; Compton, R. G. A Mini-Review: How Reliable Is the Drop Casting Technique? *Electrochem. commun.* **2020**, *121*, 106867. https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2020.106867.

(2) Yokoyama, S.; Nozaki, J.; Motomiya, K.; Tsukahara, N.; Takahashi, H. Strong Adhesion of Polyvinylpyrrolidone-Coated Copper Nanoparticles on Various Substrates Fabricated from Well-Dispersed Copper Nanoparticle Inks. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *591*, 124567. https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2020.124567.

(3) Flynn, B.; Wang, W.; Chang, C. H.; Herman, G. S. Microwave Assisted Synthesis of Cu2ZnSnS4 Colloidal Nanoparticle Inks. *Phys. status solidi* **2012**, *209* (11), 2186–2194. https://doi.org/10.1002/PSSA.201127734.

(4) Aliev, Z. S.; Musayeva, S. S.; Jafarli, F. Y.; Amiraslanov, I. R.; Shevelkov, A. V.; Babanly, M. B. The Phase Equilibria in the Bi–S–I Ternary System and Thermodynamic Properties of the BiSI and Bi19S27I3 Ternary Compounds. *J. Alloys Compd.* **2014**, *610*, 522–528. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.015.

(5) Campo, L.; Navarrete-Astorga, E.; Pereyra, C. J.; Cuevas, A.; Romero, R.; Ariosa, D.; Henríquez, R.; Muñoz, E.; Marotti, R. E.; Martín, F.; et al. The Effect of a Sputtered Al-Doped ZnO Seed Layer on the Morphological, Structural and Optical Properties of Electrochemically Grown ZnO Nanorod Arrays. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (8), D392–D400. https://doi.org/10.1149/2.0611608JES.

(6) Original Citation Varghese, J.; O'regan, C.; Deepak, N. ; Whatmore, R. W.; Holmes, J. D. Surface Roughness Assisted Growth of Vertically Oriented Ferroelectric SbSI Nanorods. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (16), 3279–3284. https://doi.org/10.1021/cm301928w.

(7) Castillo-Rodriguez, J.; Pereyra, C. J.; Valente, P.; Seré, A.; Marotti, R. E.; Hevia, S. A.; Dalchiele, E. A.; del Rio Quero, R. Seed Layer Effect on Morphological, Structural, and Optical Properties of Electrochemically Grown ZnO Nanowires over Different SnO2:F/Glass Substrates. *J. Solid State Electrochem.* **2020**, *24* (4), 797–808. https://doi.org/10.1007/S10008-020-04527-Z.

(8) Wang, C.; Wang, G.; Yang, R.; Sun, X.; Ma, H.; Sun, S. Hydrophilicity Reinforced Adhesion of Anodic Alumina Oxide Template Films to Conducting Substrates for Facile Fabrication of Highly Ordered Nanorod Arrays. *Langmuir* **2016**, *33* (2), 503–509.

(9) Giles, M.; Cuña, A.; Sasen, N.; Llorente, M.; Fornaro, L. Growth of Lead Bromide Polycrystalline Films. *Cryst. Res. Technol.* **2004**, *39* (10), 906–911. https://doi.org/10.1002/crat.200410275.

(10) Fornaro, L.; Saucedo, E.; Mussio, L.; Yerman, L.; Ma, X.; Burger, A. Lead Iodide Film Deposition and Characterization. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2001**, *458* (1–2), 406–412. https://doi.org/10.1016/S0168-9002(00)00933-5.

(11) Corregidor, V.; Saucedo, E.; Fornaro, L.; Castaño, J. L.; Dieguez, E. Defects in CdTe Polycrystalline Films Grown by Physical Vapour Deposition. *Mater. Sci. Eng. B* **2002**, *91–92* (0), 525–528. https://doi.org/10.1016/s0921-5107(01)01063-7.

(12) Cuña, A.; Aguiar, I.; Gancharov, A.; Pérez, M.; Fornaro, L. Correlation between Growth Orientation and Growth Temperature for Bismuth Tri-Iodide Films. *Cryst. Res. Technol.* **2004**, *39* (10), 899–905. https://doi.org/10.1002/crat.200410274.

(13) Aguiar, I.; Kröger, S.; Fornaro, L. Bismuth Tri-Iodide Polycrystalline Films for X-Ray Direct and Digital Imagers. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2009**, *610* (1), 332–334. https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.05.184.

(14) Arivuoli, D.; Gnanam, F. D.; Ramasamy, P. Growth of Bismuth Sulpho-Iodide Single Crystals from Vapour. *J. Mater. Sci.* **1986**, *21* (8), 2835–2838. https://doi.org/10.1007/BF00551498.

(15) Arivuoli, D.; Gnanam, F. D.; Ramasamy, P. Growth of SbSI and BiSI from Vapour by Iodine Transport. *Mater. Chem. Phys.* **1987**, *16* (2), 181–188. https://doi.org/10.1016/0254-0584(87)90029-0.

(16) Mahan, J. E. . Physical Vapor Deposition of Thin Films. **2000**, 312.

(17) Krämer, V. Investigations of Sulphide Systems by Thermal Analysis and Chemical Vapour Transport. *J. Therm. Anal.* **1979**, *16* (2), 295–306. https://doi.org/10.1007/BF01910692/METRICS.

(18) Lee, J.; Min, B.-K.; Cho, I.; Sohn, Y. Synthesis and Characterization of 1-D BiSI and 2-D BiOI Nanostructures. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2013**, *34* (3), 773–776. https://doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.3.773.

(19) Kuech, T. F. Handbook of Crystal Growth: Thin Films and Epitaxy: Second Edition. *Handb. Cryst. Growth Thin Film. Ep. Second Ed.* **2014**, *3*, 1–1346. https://doi.org/10.1016/C2013-0-

09792-7.

(20) Nitsche, R.; Merz, W. J. Photoconduction in Ternary V-VI-VII Compounds. *J. Phys. Chem. Solids* **1960**, *13* (1–2), 154–155. https://doi.org/10.1016/0022-3697(60)90136-0.

(21) Groom, R.; Jacobs, A.; Cepeda, M.; Drummey, R.; Latturner, S. E. $Bi_{13}S_{18}I_2$: (Re)Discovery of a Subvalent Bismuth Compound Featuring $[Bi_2]^{4+}$ Dimers Grown in Sulfur/Iodine Flux Mixtures. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (7), 3314–3323. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00702.

(22) Cubicciotti, D.; Kenesha, F. J. The Vapor Pressures of BiIs over Liquid Bi–BiI3 Solutions. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63* (2), 295–296. https://doi.org/https://doi.org/10.1021/j150572a038.

(23) Aleshin, V. A.; Valitova, N. P.; Popovkin, B. A.; Novoselova, A. V. P-T-x State Diagram of Antimony Iodide-Antimony Telluride. *Zhurnal Fiz. Khimii* **1974**, *48* (9), 2395.

(24) Kern, R. An Electro-Optical and Electromechanical Effect in SbSI. *J. Phys. Chem. Solids* **1962**, *23* (3), 249–253. https://doi.org/10.1016/0022-3697(62)90008-2.

(25) Oppermann, H.; Petasch, U. Zu Den Pseudobinären Zustandssystemen Bi2Ch3-BiX3 Und Den Ternären Phasen Auf Diesen Schnitten (Ch = S, Se, Te; X = Cl, Br, I), I: Bismutsulfidhalogenide. *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 725–740.

(26) Wang, S. Y.; Du, Y. W. Preparation of Nanocrystalline Bismuth Sulfide Thin Films by Asynchronous-Pulse Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique. *J. Cryst. Growth* **2002**, *236* (4), 627–634. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)00846-1.

(27) Medles, M.; Benramdane, N.; Bouzidi, A.; Nakrela, A.; Tabet-Derraz, H.; Kebbab, Z.; Mathieu, C.; Khelifa, B.; Desfeux, R. Optical and Electrical Properties of Bi2S3 Films Deposited by Spray Pyrolysis. *Thin Solid Films* **2006**, *497* (1–2), 58–64. https://doi.org/10.1016/J.TSF.2005.09.186.

(28) Khadka, D. B.; Islam, M. A.; Kato, S.; Soga, T. Fabrication and Properties of Bi2S3 Nanowire Thin Film Solar Cells by Spin Coating with Varying Sulfur Concentrations in the Precursor. *J. Electron. Mater.* **2024**, *53* (7), 4224–4235. https://doi.org/10.1007/S11664-024-11129-2.

(29) Koltsov, M.; Gopi, S. V.; Raadik, T.; Krustok, J.; Josepson, R.; Gržibovskis, R.; Vembris, A.; Spalatu, N. Development of Bi2S3 Thin Film Solar Cells by Close-Spaced Sublimation and Analysis of Absorber Bulk Defects via in-Depth Photoluminescence Analysis. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2023**, *254*, 112292. https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2023.112292.

(30) Ahire, R. R.; Sankapal, B. R.; Lokhande, C. D. Preparation and Characterization of Bi2S3 Thin Films Using Modified Chemical Bath Deposition Method. *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36* (1–2), 199–210. https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00509-8.

(31) Sahu, M.; Park, C. A Comprehensive Review on Bismuth-Sulfide-Based Compounds. *Mater. Today Sustain.* **2023**, *23*, 100441. https://doi.org/10.1016/J.MTSUST.2023.100441.

(32) Liufu, S. C.; Chen, L. D.; Yao, Q.; Wang, C. F. Bismuth Sulfide Thin Films with Low Resistivity on Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (47), 24054–24061. https://doi.org/10.1021/JP065268C.

(33) Benramdane, N.; Latreche, M.; Tabet, H.; Boukhalfa, M.; Kebbab, Z.; Bouzidi, A. Structural and Optical Properties of Spray-Pyrolysed Bi2S3 Thin Films. *Mater. Sci. Eng. B* **1999**, *64* (2), 84–87. https://doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00174-9.

(34) Madoun, M.; Baghdad, R.; Chebbah, K.; Bezzerrouk, M. A.; Michez, L.; Benramdane, N. Temperature Effect on Structural and Optoelectronic Properties of Bi2S3 Nanocrystalline Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Method. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2013**, *16* (6), 2084–2090. https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2013.04.004.

(35) Nishikubo, R.; Saeki, A. Solution-Processed Bi2S3 Photoresistor Film to Mitigate a Trade-off between Morphology and Electronic Properties. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (18), 5392–5399. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.8B02218/SUPPL_FILE/JZ8B02218_SI_001.PDF.

(36) Tiwari, D.; Alibhai, D.; Fermin, D. J. Above 600 MV Open-Circuit Voltage BiI3 Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (8), 1882–1886. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01182.

(37) Wang, Y.; Shi, X.; Wang, G.; Tong, J.; Pan, D. All-Inorganic and Lead-Free BiI3thin Film Solar Cells by Iodization of BiSI Thin Films. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (40), 14066–14074. https://doi.org/10.1039/D0TC03753B.

(38) Xiong, J.; You, Z.; Lei, S.; Zhao, K.; Bian, Q.; Xiao, Y.; Cheng, B. Solution Growth of BiSI Nanorod Arrays on a Tungsten Substrate for Solar Cell Application. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (35), 13488–13496. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04532.

(39) Choi, Y. C.; Hwang, E. Controlled Growth of BiSi Nanorod-Based Films through a Two-Step Solution Process for Solar Cell Applications. *Nanomaterials* **2019**, *9* (12), 1650. https://doi.org/10.3390/nano9121650.

(40) Sun, H.; Xiao, X.; Celorrio, V.; Guo, Z.; Hu, Y.; Kirk, C.; Robertson, N. A Novel Method to

Synthesize BiSI Uniformly Coated with RGO by Chemical Bonding and Its Application as a Supercapacitor Electrode Material. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (27), 15452–15461. https://doi.org/10.1039/d1ta02988f.

(41) Yan, Y.; Xu, Y.; Lei, S.; Ou, X.; Chen, L.; Xiong, J.; Xiao, Y.; Cheng, B. Fabrication of Bi19S27I3 Nanorod Cluster Films for Enhanced Photodetection Performance. *Dalt. Trans.* **2018**, *47* (10), 3408–3416. https://doi.org/10.1039/C7DT04906D.

CAPÍTULO 4:

PASTILLAS DE NANOESTRUCTURAS DE CALCOHALOGENUROS COMO DETECTORES DE RADIACIÓN

4.1. Introducción al capítulo

Las nanoestructuras de calcohalogenuros de bismuto, ya sea obtenidas por síntesis en solución como solvotérmica, pueden utilizarse de diversas formas dependiendo de la aplicación a desarrollar. Como se observó en el capítulo anterior, depositarlas por *drop casting* para obtener un film es una de ellas. Otra forma es compactarlas en forma de pastillas que ofrecen una estructura robusta para luego construir dispositivos. Si bien los detectores de radiación ionizante de materiales semiconductores son en su mayoría de monocristal o film, las pastillas policristalinas ofrecen un método mucho más sencillo y de bajo costo para construir un dispositivo detector, y que está cobrando cada vez más relevancia. Los dispositivos prototipo conllevan, además del material semiconductor detector, alguna forma de colectar las cargas generadas en su volumen activo. La forma más simple es en formato sándwich metal-semiconductor-metal (M-S-M), siendo oro el metal preferido para los contactos por su facilidad de deposición y su conductividad. Existen varias geometrías de contactos y una cantidad de factores que influyen en la interfaz entre el material semiconductor y el contacto, pero su estudio escapa al alcance de esta tesis. Es por esto que (casi) siempre se trabajó en la geometría más simple de contactos de oro en caras opuestas de la misma área, depositados con el objetivo de que se genere un contacto óhmico entre el semiconductor y el metal.

Una de las fuentes de radiación ionizante más empleadas en la caracterización de nuevos materiales detectores es el ^{241}Am. Esto es por la practicidad de su disponibilidad como fuente puntual patrón, por poder blindar sus energías alfa para sólo estudiar la detección de radiación X y gamma, y por su similitud en el rango de energías con los tubos de rayos X de Mo utilizados en mamografías[1], lo que hace que se pueda investigar la potencialidad de aplicar el detector en esa área de la imagenología médica. También se utilizan fuentes de tubos de rayos X para analizar las propiedades de detección de nuevos materiales. Esto es por la versatilidad de condiciones que

ofrecen, como por ejemplo seleccionar la energía de la radiación mediante filtros, o trabajar con mayores tasas de dosis de las que permite una fuente patrón puntual.

Partiendo de los trabajos previos en el Grupo, donde se estudiaron pastillas de los compuestos BiI_3[2] y HgI_2[3], es que se decidió compactar pastillas de calcohalogenuros de bismuto de tamaño comparable para estudiar la capacidad de BiSI como detector de radiación ionizante. Los resultados alentadores previos a esta tesis[4] promovieron el estudio más exhaustivo de las propiedades de detección de BiSI como se detalla a continuación:

- Determinar la influencia en el desempeño de los detectores prototipo de diferentes parámetros en la fabricación de las pastillas.
    - Tipo y cantidad de presión
    - Tratamiento térmico

  Determinar a partir de SEM y XRD morfología, compactación, y posible sinterizado de pastillas.

- Determinar parámetros de los detectores prototipo que permitan estudiar su desempeño.
    - Resistividad
    - Comportamiento con la temperatura
    - Respuesta a fuentes radiactivas puntuales y a radiación generada por tubos de rayos X
    - Respuesta a luz visible

  Determinar a partir de medidas eléctricas como curvas I-V o I-t.

- Comparar el desempeño de los detectores prototipo basados en BiSI y en el nanocompósito BiSI/C, con otros materiales presentes y emergentes en la literatura[5–8].

4.2. Técnicas y equipos utilizados para la caracterización de pastillas y detectores

Las pastillas fabricadas se caracterizan con las siguientes técnicas:

Microscopía electrónica de barrido (SEM) –

JEOL 5900 Low Vaccum con sonda EDS Thermo Scientific (Facultad de Ciencias, Udelar).

Microscopio Electrónico de Barrido FE-SEM Carl Zeiss Gemini2 Merlin con sonda Oxford instruments Xmax 150 EDX (David Cockayne Centre for Electron Microscopy, University of Oxford).

El SEM se empleó para determinar grado de compactación de las nanoestructuras y orientación de las mismas. Se seccionaron pastillas para observar tanto la superficie como el corte transversal, colocándose sobre cinta conductora de carbono en porta muestras de cobre.

Difracción de rayos X (XRD) –Difractómetro PANalytical Empyrean equipado con un tubo de rayos X de ánodo de cobre con radiación Cu(Kα) (λ = 1.5418 Å), para determinar identidad y cristalinidad de los compuestos sintetizados (Departamento de Desarrollo Tecnológico, CURE, Udelar). Los datos de XRD fueron refinados mediante el método de Rietveld utilizando el software GSAS-II.

Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (DRS) – Espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV 2600 con esfera integradora para reflectancia difusa, para determinar el valor de band gap de algunas pastillas. Las pastillas se midieron directamente posicionándolas sobre el porta muestras con ventana de cuarzo (Facultad de Química, Udelar)

Los detectores construidos con las pastillas se caracterizaron con los siguientes equipos:

Medidas eléctricas:

Fuente de alto voltaje (modelos ORTEC 556 o Keithley 2290E-5) y picoamperímetro Keithley 6485 (Facultad de Química, Udelar).

Electrometer/High Resistance Meter 6517B, Keithley (Centro Atómico Bariloche)

Source Meter Unit Keithley (SMU) 2401 (University of Oxford)

Source Meter Unit Keithley (SMU) 2634B (University of Oxford)

Tubos de rayos X:

Microtomógrafo Zeiss Xradia 510 Versa, con un *target* de tungsteno (Marrow Group, Materials Department, University of Oxford). Se utilizó para determinar la dependencia de la respuesta con el voltaje aplicado.

Tubo de Rayos X Dage Nordson microfocused X-ray tube con un target de tungsteno y un filtro de aluminio de 3 mm (Detector Development Group, Rutherford Appleton Laboratory). Se utilizó para determinar la dependencia de la respuesta con la dosis de radiación ionizante aplicada.

Dosímetro:

Dosímetro wi-fi Thermo Mini 900 Dosimeter. (Detector Development Group, Rutherford Appleton Laboratory). Se utilizó para determinar las dosis de radiación a las que se expuso el detector al variar la potencia del tubo de rayos X.

4.3. PASTILLAS DE 6 mm DE DIÁMETRO

4.3.1. Método experimental

Fabricación de las pastillas:

Reactivos:

Se tomaron los siguientes productos de diferentes síntesis para fabricar pastillas:

Tabla 4-1. Condiciones de síntesis de productos de partida utilizados en pastillas. Las síntesis de los productos utilizados se describen en detalle en el Capítulo 2.

Muestra	Precursores	Medio	T (°C)	t (h)	Observación
BiSI	Bi_2S_3(NF) y I_2	MEG	180	1	Síntesis en solución.
BiSI/Bi_2S_3	Bi_2S_3(NV) y I_2	H_2O	180	20	Síntesis en autoclave. NV de BiSI y Bi_2S_3 remanente
BiSI/C	Bi_2S_3(NF o NV) y I_2	MEG	180	20	Síntesis en autoclave. Presencia partículas amorfas de C

Materiales y equipos:

Prensa uniaxial Desktop Pellet Press Across International

Dado de acero de 6 mm de diámetro

Prensa isostática Cold Isostatic Pressing Machine CIP-50M MTI Corporation

Sistema de bomba de vacío: bomba rotatoria Agilent Technologies DS 102 y bomba difusora marca Balzers con válvula Edwards High Vacuum LTd SpeediVac

Horno tubular de fabricación propia

Tubo de vidrio con junta esmerilada y llave de vacío de fabricación propia

Procedimiento:

Para todos los productos, se fabricaron pastillas de 6 mm de diámetro mediante prensado de la siguiente manera: se mortereó el material de partida para desarmar cúmulos, y se pesó 0.035 g. Se trasvasó el sólido a un dado de 6 mm de diámetro que se colocó dentro de una prensa uniaxial donde se ejercieron 2 ton de presión durante 1 minuto. Luego de esto se retiró la pastilla y en algunos casos se llevó a una prensa isostática donde se ejercieron 15 ton de presión durante 2 minutos. Finalmente, se realizó un tratamiento térmico de la pastilla a 250 °C durante 3 h y media

con atmósfera de Ar (200 mmHg) para prevenir oxidación del compuesto. Cada pastilla se preparó por duplicado: una para caracterizaciones y otra para construcción del detector. En la Figura 4-1 se muestra un esquema del proceso de fabricación de pastilla:

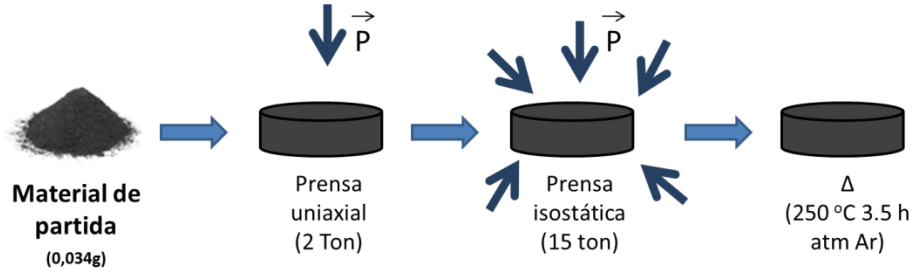


Figura 4-1. Esquema del proceso de fabricación de pastillas.

La temperatura a la que se sometieron las pastillas para el tratamiento térmico fue elegida considerando el análisis termogravimétrico del material de partida (ver Capítulo 3), donde una temperatura mayor a 300 °C podría comprometer el compuesto (en particular para BiSI). Por otro lado, se utilizó argón como gas inerte durante el tratamiento, luego de eliminar el oxígeno presente en el contenedor que luego fue llevado al horno. El argón cumple una doble función: prevenir la oxidación del compuesto, y la sublimación que se podría dar por estar a vacío (ver Capítulo 3). A continuación se muestran las condiciones de fabricación de las pastillas estudiadas y se identifica el detector construido con ellas:

Tabla 4-2. Condiciones de fabricación de pastillas. El código de pastilla hace referencia al material de partida y las etapas empleadas en su fabricación. BC: pastilla de BiSI/C; BBS: pastilla de BiSI/Bi_2S_3; B: pastilla de BiSI; BC98: pastilla de mezcla BiSI:C 98:2; BC75: pastilla de mezcla BiSI:C 75:25. U: prensado uniaxial de 2 ton. I: prensado isostático de 15 ton. T: tratamiento térmico.

Pastilla	Producto de partida	Prensa uniaxial 2 Ton	Prensa isostática 15 Ton	Tratamiento Térmico 3.5h 250 °C atm Ar	Detector
BC_U	BiSI/C	√			D1
BC_UI	BiSI/C	√	√		D2
BC_UIT	BiSI/C	√	√	√	D3 (D90)
BC_UT	BiSI/C	√		√	-
BBS_U	BiSI/Bi_2S_3	√			-
BBS_UI	BiSI/Bi_2S_3	√	√		-
BBS_UIT	BiSI/Bi_2S_3	√	√	√	-
B_UIT	BiSI	√	√	√	D100
BC98_UIT	BiSI+C	√	√	√	D98
BC75_UIT	BiSI+C	√	√	√	D75

Construcción y caracterización de los detectores:

Materiales y equipos:

Pastillas de BiSI, BiSI/Bi_2S_3 y BiSI/C de 6 mm de diámetro

Oro (99.99%; 0.00787" de diámetro – California Fine Wire Company)

Paladio (99.90%; 0.003" de diámetro - California Fine Wire Company)

Evaporador a vacío JEOL JEE 4B

Suspensión de carbono conductor (Aquadag)

Acrílico protector para electrónica (Humiseal®)

Procedimiento:

Para la construcción de detectores se depositaron contactos de oro con un evaporador a vacío en ambas caras de la pastilla, con una máscara circular de 4 mm de diámetro. Luego se añadieron alambres de paladio de 0.003" de diámetro con una suspensión de carbono (Aquadag®), y finalmente se encapsularon los contactos con acrílico. Se dejó secar durante 24 h. En la Figura 4-2a se muestra una imagen de un detector construido de esta forma.

Para estudiar el desempeño de los detectores se realizaron curvas I-V conectando el detector a través de los alambres de paladio soldados con estaño a una caja de medidas con blindaje de Faraday con dos salidas BNC, que se conectaron a una fuente de alto voltaje y a un picoamperímetro. El diagrama del circuito eléctrico que representa esta configuración de medida se muestra en la Figura 4-2b. Se midió la corriente oscura generada al aplicar un voltaje positivo hasta 160 V en el electrodo posterior del detector, y luego se midió la corriente generada al exponer el electrodo superior del detector a diferentes dosis de una fuente puntual de ^{241}Am, recubierta con Parafilm® para blindar la radiación alfa. Así, el detector se expuso solamente a las radiaciones X características de 14 y 18 keV y gamma de hasta 60 keV (en la Tabla AIV-1 se encuentran los datos del radionucleido y en la Figura AIV-1 el espectro del mismo, en el Anexo IV). Todas las medidas fueron realizadas a 17 ^{o}C. En la Figura 4-2c se muestra un esquema de la geometría utilizada para estudiar el desempeño de los detectores para radiación X y gamma.

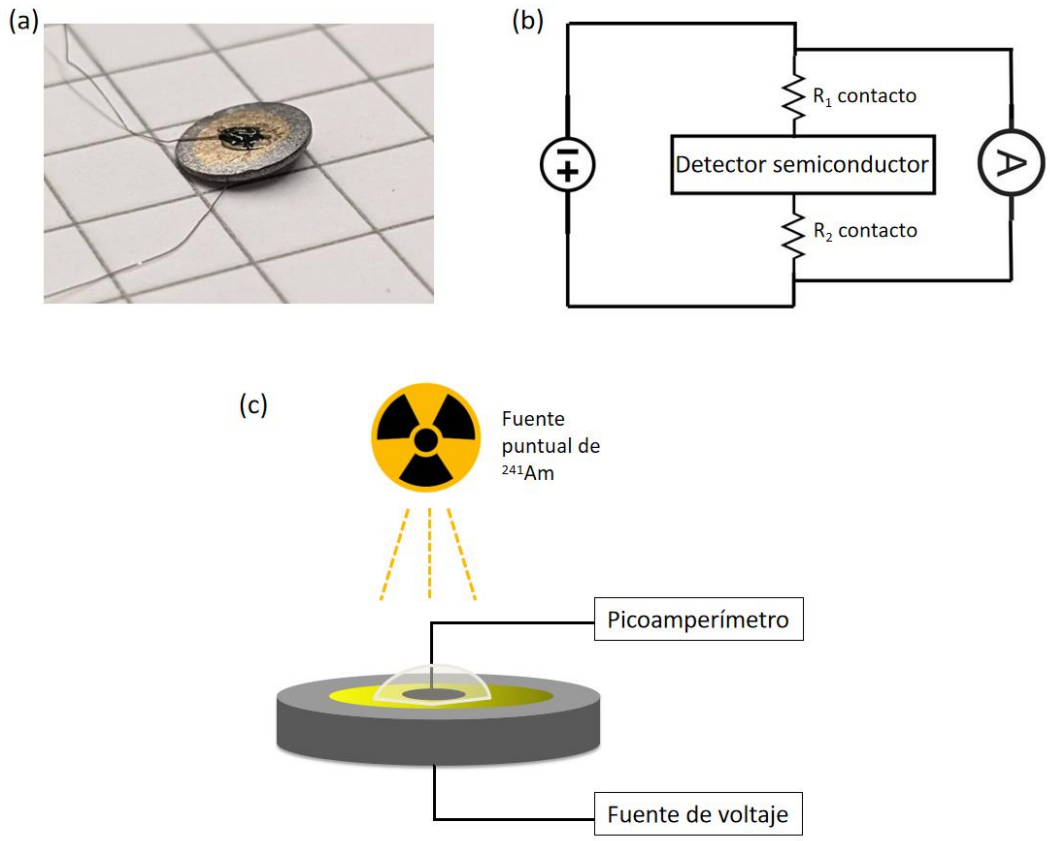


Figura 4-2. (a) Imagen representativa del detector construido con una pastilla de 6 mm de diámetro, con contactos de oro y alambres de paladio adheridos con Aquadag® y encapsulado con acrílico. Tamaño del cuadriculado: 5 mm. (b) Diagrama del circuito eléctrico representativo de la configuración del detector para las medidas de curvas I-V. (c) Esquema representativo de la geometría del detector y la fuente puntual de ^{241}Am configurado para las medidas de curvas I-V.

4.3.2. Caracterizaciones, resultados y discusión

Para la fabricación de las pastillas, primero se determinó el espesor necesario para que el BiSI absorba el 90 % de una radiación gamma de 60 keV, correspondiente a la emisión gamma principal de la fuente ^{241}Am utilizada para estudiar la detección de radiación ionizante. Se consideró la pastilla como un sólido compacto sin vacíos, por lo que se tomó la densidad de BiSI (6,4 g/cm^3). Tomando el coeficiente de absorción de BiSI para esa energía[9], 5.6 cm^2/g, y empleando la ecuación de atenuación de la radiación[10]:

$$I = I_0 \, e^{-\mu_m x} \qquad \mu_m = \frac{\mu}{\rho}$$

Ec. [4-1]

Siendo *I* la intensidad (actividad) obtenida luego de atravesar el material (0.9) y I_0 la intensidad original (1), μ el coeficiente de absorción másico (que se define como el coeficiente de absorción lineal dividido la densidad del material), y *x* la densidad de espesor, se obtuvo un espesor teórico mínimo de 0.68 mm. Tomando este resultado como referencia, a pesar de tener un % de llenado menor al 100%[4] (es decir que en la realidad no se tiene un volumen compacto y las partículas que conforman la pastilla dejan espacios vacíos) y tener mezclas de compuestos en algunos casos, se determinó una masa del producto de partida de (0.0340 ± 0.0003) g para las pastillas de 6 mm de diámetro.

4.3.2.1. Detectores de BiSI

Para estudiar el BiSI como único material detector se elige la pastilla con las tres condiciones de fabricado; es decir la pastilla con prensa uniaxial, seguido de isostática, terminando con un tratamiento térmico de 3.5 h a 350 ^{o}C. Los difractogramas de rayos X de la pastilla comparados con el difractograma del polvo de partida (Figura 4-3a) muestran que no hay cambios en cuanto a la identidad del compuesto luego del tratamiento térmico, y sí se observan los incrementos de intensidades para BiSI en el plano (h k 0). Los estudios de superficie de las pastillas son esenciales porque ésta tiene un impacto en la interfaz contacto-material, y la penetración de los rayos X del XRD en materiales como BiSI, que llega a unas pocas micras, permiten investigar su superficie. Se puede observar a simple vista que la intensidad de determinados picos de difracción aumenta respecto al polvo. La orientación preferencial de las NV de BiSI en las pastillas se estudió mediante el método de refinamiento de Rietveld (utilizando el enfoque de Generalised Spherical Harmonics[11]). En todos los casos, los nanocristales exhiben una orientación preferencial de los planos (h k 0) en la superficie de las pastillas con un índice de textura de 4.129 (el difractograma refinado y los parámetros de refinamiento se encuentran en la Figura AVI-2 y Tabla AIV-2 del Anexo IV). Esto concuerda con la morfología uniaxial de los cristales de BiSI, donde la presión para formar la pastilla hace que las varillas se orienten en forma paralela a la superficie de ésta. Esto también se observa por SEM (Figuras 4-3b y c).

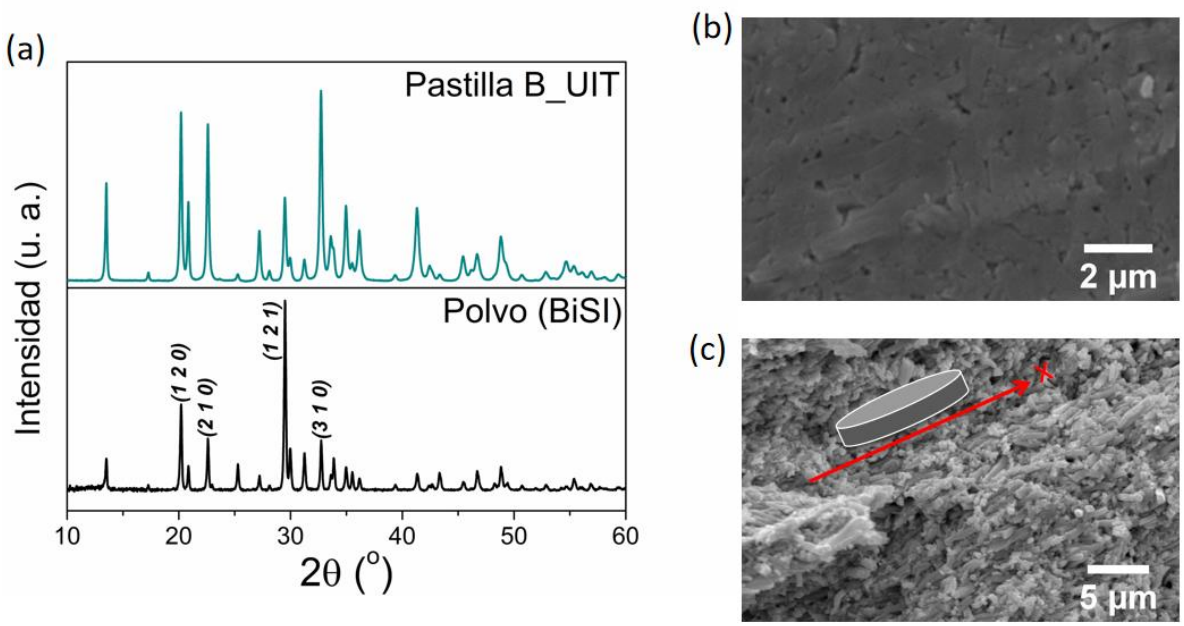


Figura 4-3. (a) Diagramas de XRD de la pastilla fabricada con BiSI (B_UIT) comparada frente al BiSI (polvo) de partida. Se marcan los planos que cambian notoriamente en intensidad en los difractogramas de las pastillas. Imágenes de SEM de (b) superficie de las pastilla de BiSI y (c) corte transversal, en rojo se marca la dirección paralela a la superficie de la pastilla.

Los detectores construidos con estas pastillas no pudieron ser caracterizados apropiadamente para detección de radiación ionizante con una fuente de ^{241}Am por tener corrientes oscuras muy altas, generando calentamiento del detector en la mayoría de las medidas. Es por tanto que se construyeron detectores con otros materiales de partida como la mezcla BiSI/Bi_2S_3 o el nanocompósito BiSI/C, que se discutirán en las siguientes secciones.

4.3.2.2. Detectores de BiSI/Bi_2S_3

Se fabricaron pastillas con el producto de la síntesis por el método solvotérmico con agua como solvente (muestra BiSI-H2O en el Capítulo 2) que produjo una mezcla de BiSI con Bi_2S_3, que denominaremos BiSI/Bi_2S_3. Mediante refinamiento por método de Rietveld la mezcla de fases BiSI-Bi_2S_3 es de 83-17%. El E_g estimado fue de 1.6 eV, por lo que la presencia del sulfuro de bismuto (cuyo E_g es de ~1.3 eV) no sería un detrimento para la detección a temperatura ambiente. Se fabricaron 3 pastillas, una solo con la presión uniaxial (BBS_U), otra con la presión uniaxial e isostática (BBS_UI), y finalmente la tercera con las 2 condiciones de prensado agregando el tratamiento térmico (BBS_UIT).

El comportamiento de empaquetado de las NV para BiSI/Bi_2S_3 determinado por XRD es similar al de la pastilla de BiSI, pero como se muestra en la Figura 4-4, a primera vista ya se observa que existe una diferencia en las intensidades entre el BiSI polvo puro y la mezcla BiSI/Bi_2S_3, que se ve reflejado en la variación en intensidades de las pastillas. Esto se debe a que contribuyen también reflexiones del Bi_2S_3 ((2 2 1), (3 0 1) y (4 1 0) según la ficha PDF 17-0320). El refinamiento cuantitativo para el estudio de textura no se presenta en este caso. Por otro lado, al igual que para BiSI, se comprueba que el tratamiento térmico de la pastilla no presenta deterioro del material, porque no aparecen otras reflexiones correspondientes a compuestos como $Bi_{19}S_{27}I_3$, BiI_3, o BiOI. A su vez, las caracterizaciones por SEM (Figura 4-5) muestran NV (características tanto de BiSI como de Bi_2S_3 que conforman el material de partida) organizadas de forma muy similar a las pastillas de BiSI.

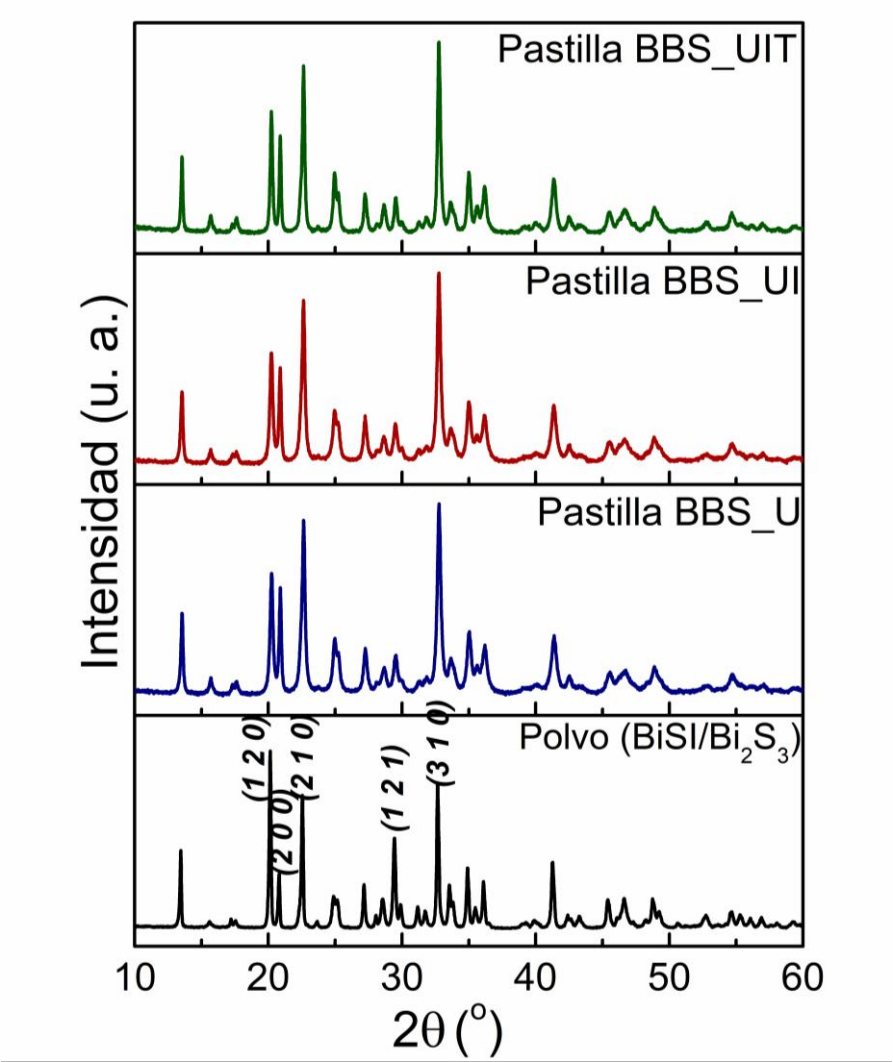


Figura 4-4. Diagramas de XRD de las pastillas fabricadas con BiSI/Bi_2S_3 comparadas frente al BiSI/Bi_2S_3 (polvo) de partida. En el difractograma del polvo se marcan los planos de BiSI (PDF 43-0652) que cambian notoriamente en intensidad en los difractogramas de las pastillas.

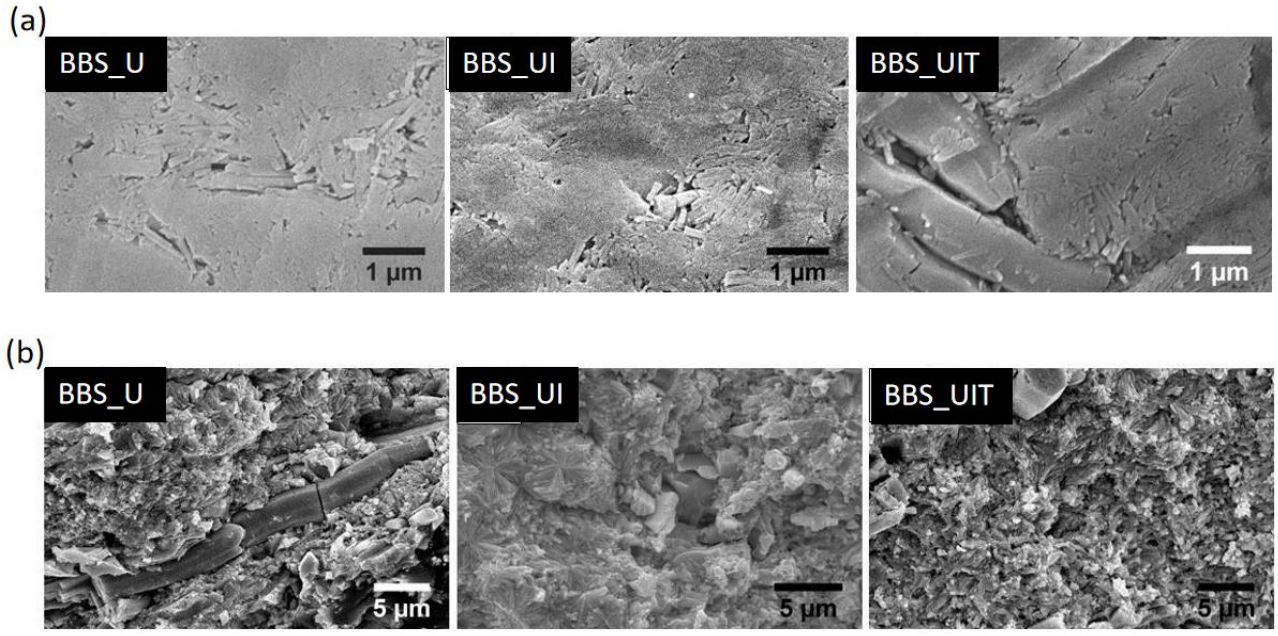


Figura 4-5. Imágenes de SEM de (a) superficie de las pastillas BBS_U, BBS_UI, y BBS_UIT; (b) corte transversal de las pastillas BBS_U, BBS_UI, y BBS_UIT.

Así como para BiSI, los detectores construidos a partir de las pastillas de 6 mm demostraron tener una densidad de corriente oscura excesivamente alta, del orden de decenas de mA/cm^2, aun a voltajes bajos (10 V), valor que está en el límite de las capacidades de medida del picoamperímetro utilizado. Además, por efecto térmico[10] las corrientes pueden estar provocando calentamiento del detector. En consecuencia, no se pudieron realizar medidas I-V. El Bi_2S_3 ha sido propuesto como detector de radiación gama desde hace décadas[12] y más recientemente se lo ha estudiado en forma de nanoflores como detector de radiación gamma en el rango de energías del ^{241}Am[13]. Se puede asumir que las pastillas construidas tienen mucho ruido térmico, lo que resulta en altas corrientes oscuras. Una alternativa a la presente caracterización es realizar los estudios a temperaturas bajas, disminuyendo el ruido térmico. Se realizaron pruebas preliminares con un *peltier* para bajar el ruido térmico y la temperatura de la pastilla, pero la inestabilidad del control de temperatura no permitió obtener curvas I-V aceptables.

4.3.2.3. Detectores de BiSI/C

Finalmente, se estudió el nanocompósito BiSI/C como material para fabricar pastillas con las que estudiar las propiedades de detección de radiación ionizante. Una vez más, por los estudios de espectroscopía UV-Vis se observa para el BiSI/C sólo un borde de absorción como para el BiSI, a partir del cual se obtiene un E_g calculado de 1.6 eV, concordante con lo reportado para BiSI (ver

Capítulo 2). La ausencia de un cambio de E_g en el nanocompósito comparado con BiSI solo indica que no existe cambio en las propiedades optoelectrónicas de las NV de BiSI como resultado de la presencia del carbono. Se comparan los difractogramas de XRD de las pastillas BC_U, BC_UI, BC_UIT y BC_UT, con el material de partida en la Figura 4-6. Cabe destacar que estos difractogramas no tienen tratamiento más que la normalización de las intensidades, y que las partículas de C por ser amorfas no generan señal en esta caracterización. En particular, el tratamiento térmico sigue sin afectar evidentemente las muestras, verificado por la ausencia de otros compuestos cristalinos como Bi_2S_3 or $Bi_{19}S_{27}I_3$ por la pérdida de yodo, o de BiOI que se forma comúnmente cuando los compuestos yodados de bismuto se oxidan[14]. En los difractogramas sólo se identifican reflexiones pertenecientes a BiSI según la ficha cristalográfica correspondiente.

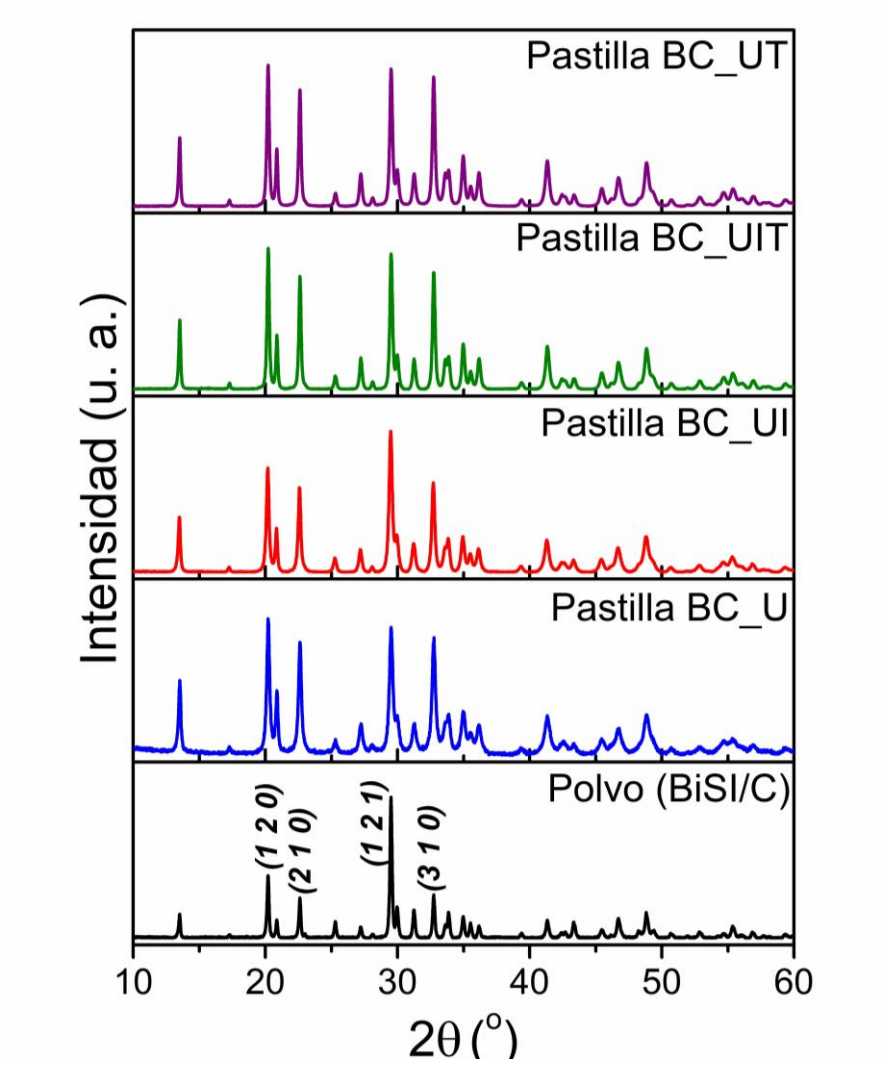


Figura 4-6. Diagramas de XRD de las pastillas fabricadas con BiSI/C comparadas frente al BiSI/C (Polvo) de partida. En el difractograma del polvo se marcan los planos que cambian notoriamente en intensidad en los difractogramas de las pastillas.

En todos los casos, se vuelve a observar cualitativamente la orientación preferencial en los planos (h k 0). El refinamiento utilizando el método de Rietveld para el estudio cuantitativo de la textura demostró que los nanocristales exhiben una orientación preferencial de los planos (h k 0) con un índice de textura (de acuerdo a los cálculos por GSAS-II) que es mayor para BC_U que para las otras pastillas. En la Tabla 4-3 se pueden apreciar los índices calculados para las 4 pastillas (en el ANEXO IV se encuentran los otros coeficientes de los ajustes en la Tabla AIV-3 y los difractogramas refinados en la Figura AIV-3). Ninguno de los valores de textura de las pastillas de BiSI/C alcanza el valor obtenido para la pastilla de BiSI; es más, en las mismas condiciones de fabricación de pastilla el índice de textura calculado para la pastilla de BiSI es más del doble. En la comparación con BiSI/Bi_2S_3 el aumento y disminución de intensidades de reflexiones correspondientes a las pastillas, relativas al polvo, es diferente: los picos correspondientes a (1 2 0) y (2 1 0) de BiSI que en BiSI/C aumentan, por ejemplo, en BiSI/Bi_2S_3 el primero disminuye y el segundo aumenta. La reflexión correspondiente al plano (3 1 0) que aumenta notoriamente para las pastillas de BiSI/C, en BiSI/Bi_2S_3 ya tiene una intensidad notoria en la mezcla en polvo, siendo en efecto el pico de mayor intensidad. Es claro que la presencia de las partículas de carbono, considerando su tamaño y geometría esférica, influye en detrimento de la orientación de las NV paralela a la superficie.

Tabla 4-3. Índices de textura calculados mediante el método de Generalised Spherical Harmonics en el software GSAS-II.

Pastilla	**BC_U**	**BC_UI**	**BC_UIT**	**BC_UT**
Rw (%)	2.846	2.730	2.772	2.981
Índice de textura (h k 0)	*3.329*	*1.565*	*1.997*	*2.226*

Comparando entre los índices de textura para las pastillas de BiSI/C con las diferentes condiciones de prensado, es claro que **la orientación de las NV está dada por la presión inicial uniaxial de 2 Ton aplicada para formar las pastillas, y el tratamiento térmico tiende a reducir esta orientación, permitiendo el leve rearreglo de las NV, probablemente por relajación de las tensiones estructurales.** Por otro lado, aplicar una consecutiva presión isostática a la presión uniaxial contribuye aun en mayor medida a la reducción de la textura. Considerando que el crecimiento de las NV de BiSI se da a lo largo del eje c[15], esta orientación preferencial significa que las NV tienden a alinearse paralelas a la superficie de las pastillas. Si calculamos para el compuesto BiSI la penetración de los rayos X del difractómetro (Cu kα de 8 keV de energía) utilizando la ecuación 4-1 de atenuación de la radiación[9], y sabiendo experimentalmente que el espesor obtenido fue de

(0.74 ± 0.02) mm para todas las pastillas, se tiene que estos rayos X penetran aproximadamente el 1.7 % del espesor total de la pastilla, por lo tanto debe tenerse en cuenta que la orientación estudiada por este método es superficial y no nos da información del seno de la pastilla.

La orientación preferencial determinada por XRD se aprecia directamente en las imágenes de SEM de la superficie de las pastillas (Figura 4-7a), con las NV más grandes claramente visibles a lo largo de la superficie. Por otro lado, para el corte transversal, esta orientación preferencial se pierde a medida que nos acercamos al seno de la pastilla. Otra comparación entre la superficie de la pastilla y el corte transversal, es que en la superficie se observa un claro sinterizado parcial de las NV, ya con el prensado uniaxial, mientras que este sinterizado no se logra observar en el interior de la pastilla. Este tipo de comportamiento ha sido reportado por Nishimura *et al.*[16] cuando presionan policristales de BiSI sobre un sustrato.

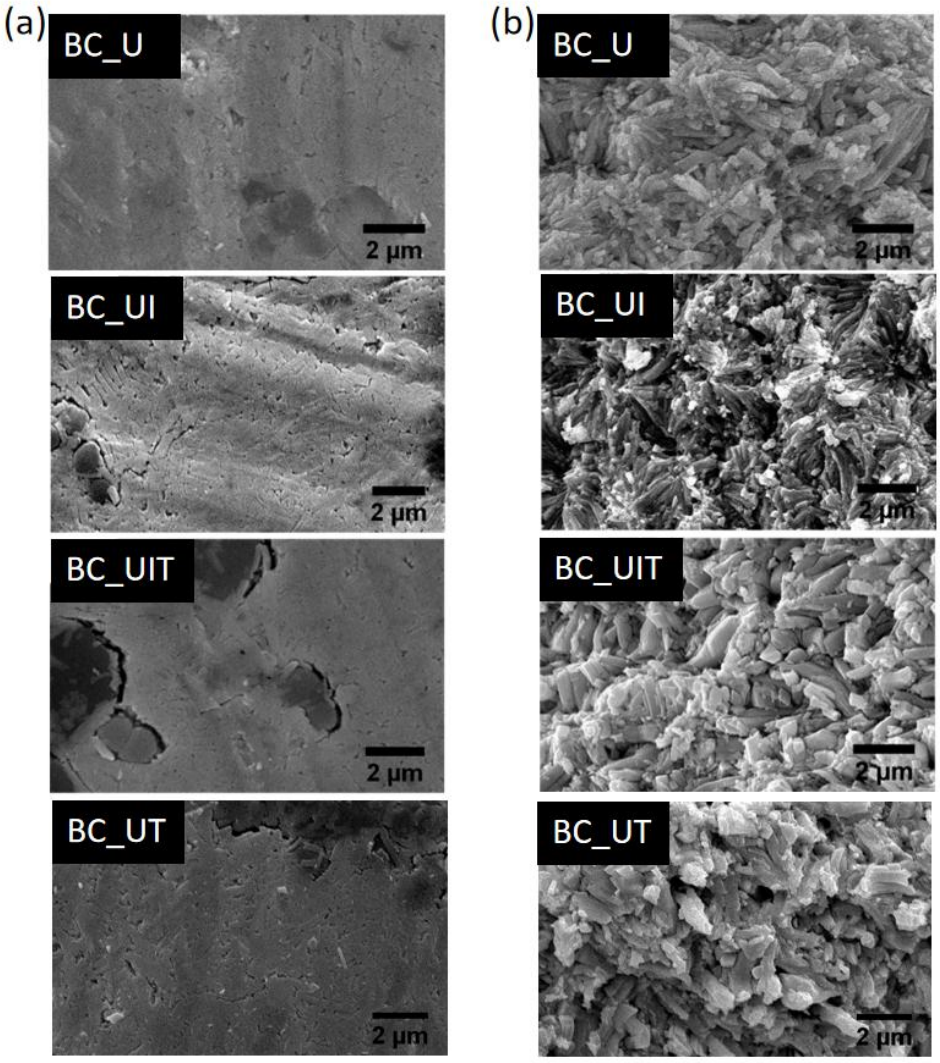


Figura 4-7. Imágenes de SEM de (a) superficie de las pastillas BC_U, BC_UI, BC_UIT, y BC_UT; (b) corte transversal de las pastillas BC_U, BC_UI, BC_UIT, y BC_UT.

La construcción de detectores de la forma M-S-M permite tener un dispositivo prototipo sencillo para estudiar la potencialidad del semiconductor como detector. A partir de las gráficas de corriente oscura vs voltaje (expresadas como densidad de corriente oscura j_0 vs campo eléctrico aplicado E en la Figura 4-8a) se pueden extraer datos como el comportamiento del dispositivo, el voltaje de saturación, o la resistividad[17]. Es importante notar que los voltajes aplicados son tales que la magnitud del campo eléctrico generado se mantiene en el rango lineal de la velocidad de deriva *(drift velocity)* de los portadores de carga del semiconductor, si hacemos un análogo con otros semiconductores compuestos como por ejemplo CdTe o HgI_2 [10]. Como se muestra en la Figura 4-8a los detectores de pastillas sin tratamiento térmico (D1 y D2) presentan un comportamiento no-óhmico, dado por el aumento no lineal de la densidad de corriente al aumentar el campo, mientras que los detectores de pastillas con tratamiento térmico (D3 y D4) presentan un aumento lineal (óhmico). D3 también presenta un orden de magnitud menor en su densidad de corriente oscura (llegando a 150 nA/cm^2 para 160 V). De esta gráfica se desprende que **el incremento en la presión isostática para las pastillas estudiadas no resulta en una reducción considerable en la densidad de corriente oscura en los detectores. Asimismo, el tratamiento térmico sería el principal responsable del cambio en el comportamiento del detector.**

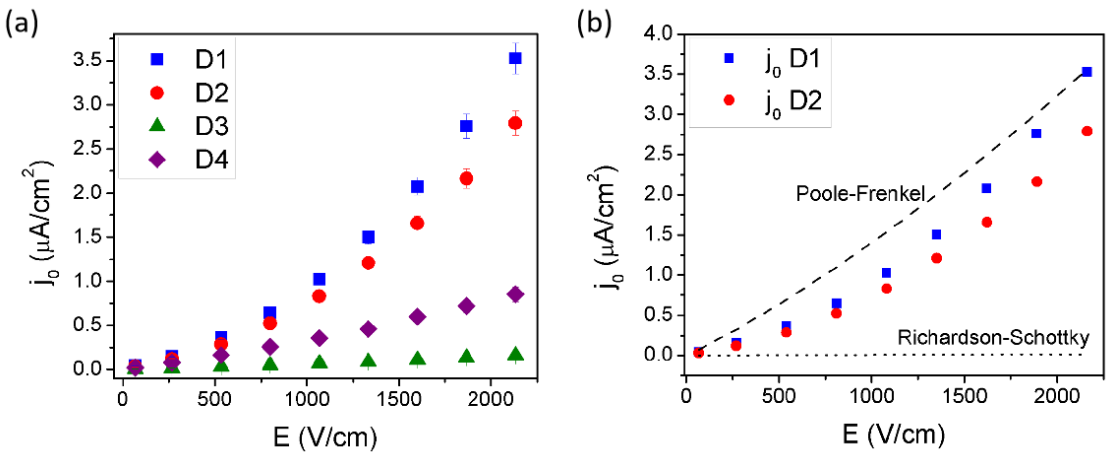


Figura 4-8. (a) Comparación de j_0 vs E para detectores construidos con pastillas de BiSI/C. (b) Comparación de j_0 vs E para los detectores D1 y D2 y modelado para el material BiSI para los mecanismos de Richardson-Schottky y Poole-Frenkel.

Para los casos D1 y D2, el comportamiento no lineal puede indicar una cantidad mayor de defectos y/o difusión del contacto de Au, que para D3 y D4. Esto es razonable por la existencia de bordes de grano (nanocristales con morfología de NV) en las pastillas y tensiones generadas por las prensas,

que afectan el transporte de cargas. La relajación generada por el tratamiento térmico ayudaría a los detectores D3 y D4 a disminuir estos defectos[18]. El incremento de tipo exponencial en la densidad de corriente observado en nuestras medidas es un fenómeno ampliamente conocido y puede ser atribuido a uno de dos modelos de emisores de portadores de cargas: Richardson-Schottky o Poole-Frenkel[19]. En ambos casos los mecanismos de emisión están dados por los portadores térmicos inyectados en la BC, pero mientras el mecanismo de Richardson-Schottky tiene lugar en la interfaz semiconductor-electrodo, el mecanismo de Poole-Frenkel lo hace en las trampas de portadores. Las ecuaciones [4-2] y [4-3] representan estos mecanismos, respectivamente, y nos permite relacionar la densidad de corriente con el campo aplicado. Es así como comparando nuestros datos con estos modelos, podemos tener una mayor comprensión en el mecanismo de transporte de cargas que tiene lugar dentro de las pastillas de detectores D1 y D2.

Richardson-Schottky $$J = A * exp\left(C * \sqrt{E}\right)$$ Ec. [4-2]

Poole-Frenkel $$J = A * E * exp\left(2 * C * \sqrt{E}\right)$$ Ec. [4-3]

Siendo $C = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty}} * \frac{1}{kT}$, donde e es la carga del electrón, ε_0 es la permitividad en el vacío, y ε_∞ es la permitividad del material, siendo 8.03 para BiSI[20]. A es la constante de Richardson.

De acuerdo a las curvas obtenidas en la Figura 4-8b, el comportamiento para D1 y D2 es más similar a un mecanismo de Poole-Frenkel, siendo entonces que las corrientes oscuras generadas en estos detectores están dadas por las emisiones de las trampas de portadores de carga. Considerando que las pastillas tienen una gran cantidad de bordes de grano, dadas por los nanocristales que la componen, y la presión ejercida para formar las pastillas, este comportamiento es esperable. Es importante notar que la desviación experimental del modelo de Poole-Frenkel puede ser atribuida al efecto de las partículas de carbono, que no fueron tomadas en cuenta para este cálculo. Más adelante se estudiará la influencia de estas partículas.

Cuando se miden las curvas I-V pero exponiendo los detectores prototipo a una fuente de ^{241}Am con diferentes tasa de dosis, la superioridad de D3 como dispositivo también se exhibe aquí. Para la tasa de dosis más baja, $2.6\text{x}10^{-4}$ µGy/s, la respuesta para un campo aplicado de 267 V/cm (20 V), expresada como $(j-j_0)/j_0$ es de 7.44 para D3, considerablemente más alta que para los otros

detectores (Figura 4-9a). Claramente, aunque morfológicamente todas las pastillas parecen ser equivalentes, las condiciones de fabricación de la pastilla BC_UIT no solo se traduce en un detector con menor densidad de corriente oscura, sino en un mejor desempeño del dispositivo para la detección de rayos X y gamma. A partir de la Figura 4-9a se establece que D1 y D2 están saturando en todo el rango de dosis[10], mientras que D3 satura para valores mayores a $2.6x10^{-4}$ µGy/s. Por otro lado, D4 también satura para dosis de exposición mayores a $2.6x10^{-4}$ µGy/s, pero su respuesta para esta dosis es significantemente menor comparada con D3. Las curvas j-E para los diferentes detectores cuando se los expone a radiación ionizante se muestran en la Figura 4-9, y al igual que con las medidas de corriente oscura, la densidad de corriente de respuesta exhibe el mismo comportamiento de incremento exponencial para D1 y D2. Por otra parte, D3 y D4 presentan un crecimiento lineal. De estas curvas se desprende claramente la mejor respuesta de D3, demostrando que si bien el tratamiento térmico es el principal responsable de la mejora en el desempeño del detector, igual existe un efecto combinatorio entre la mayor presión aplicada y el tratamiento térmico.

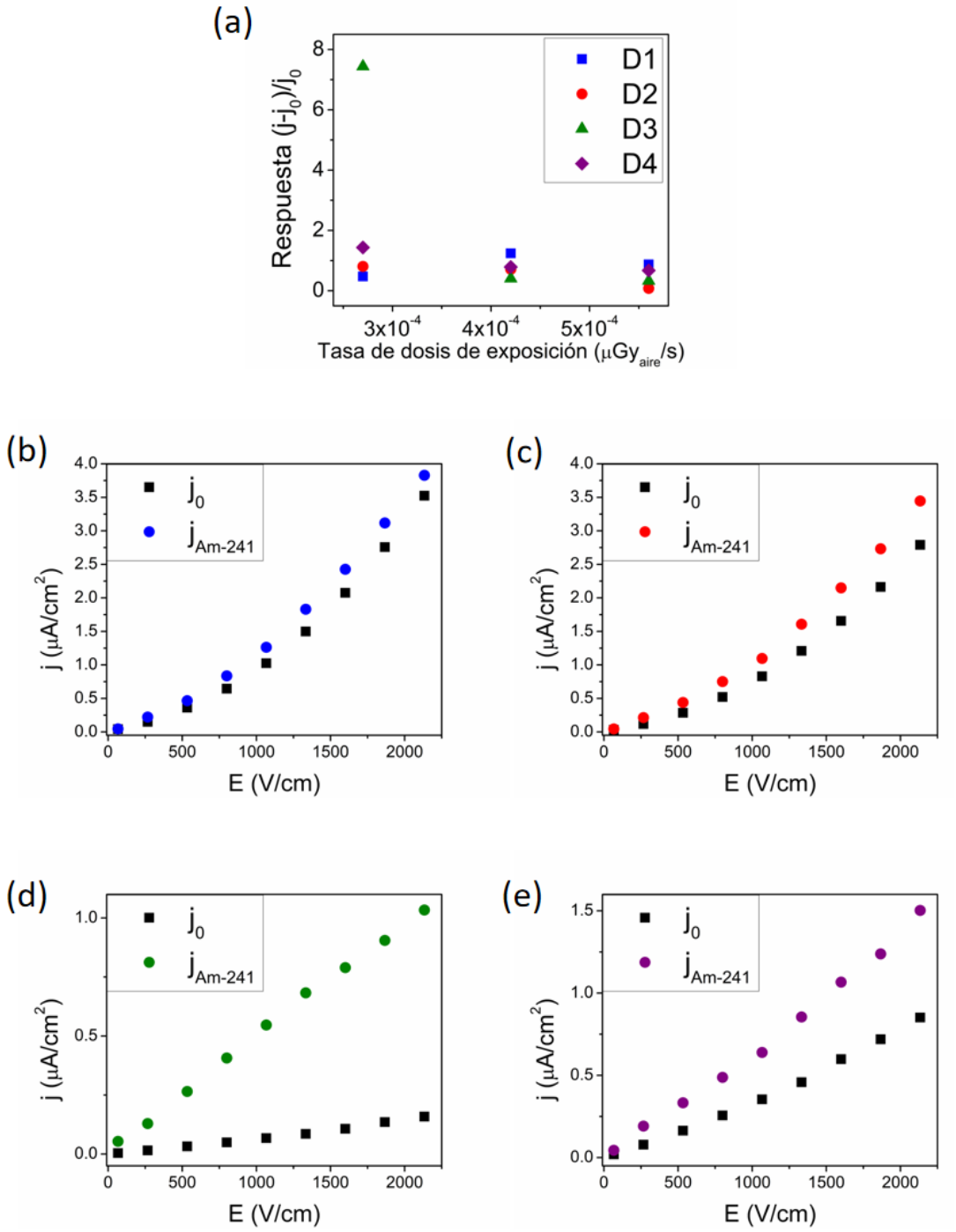


Figura 4-9. (a) Comparación de respuesta de los detectores vs la tasa de dosis de una fuente de ^{241}Am (2.6x10^{-4}, 4.2x10^{-4}, y 5.6x10^{-4} µGy/s). Respuesta a la radiación para una fuente de ^{241}Am de tasa de dosis de 2.6x10^{-4} µGy/s para (b) D1, (c) D2, (d) D3, y (e) D4.

Otro parámetro importante a la hora de diseñar dispositivos detectores de radiación ionizante es su resistividad, ya que una alta resistividad indica una baja densidad de corriente oscura, y por tanto menor influencia de ruido térmico[21]. Además, una alta resistividad otorga la posibilidad de trabajar con el detector a temperatura ambiente. Las resistividades se calculan a partir de las

curvas j_0-E, y en la Tabla 4-4 se resumen las respuestas así como las resistividades calculadas para nuestros detectores. En los casos donde la relación j_0-E no es lineal, se seleccionó una parte lineal de la curva para estimar la resistividad. Una vez más, el comportamiento de los detectores D1 y D2 puede ser considerado igual, D4 tiene una resistividad un poco mayor, y finalmente **D3 es el que sobresale como el mejor detector, con una resistividad un orden de magnitud mayor que los otros.**

Tabla 4-4. Valores de respuesta para un campo aplicado de 267 V/cm para los detectores de BiSI/C y las resistividades calculadas a partir de las curvas de densidad de corriente oscura j_0-E.

Detector	$(j-j_0)/j_0$ (267 V/cm)	Resistividad (Ω·cm)
D1	0.47±0.01	8.4E+09
D2	0.81±0.01	8.7E+09
D3	7.40±0.20	2.1E+11
D4	1.44±0.01	3.4E+10

En suma, los resultados obtenidos a partir de la caracterización del desempeño de los detectores para radiación ionizante muestran que **la combinación del tratamiento térmico y una presión mayor en la construcción de la pastilla mejoran sustancialmente el desempeño general del detector.** Esto no se puede explicar sólo por el arreglo de las NV dentro de la pastilla, observado a partir de las caracterizaciones de XRD y SEM, ya que para BC_UIT (pastilla correspondiente a D3) el índice de textura se encuentra entre BC_U y BC_UI, y a partir de las caracterizaciones por SEM es difícil obtener una conclusión. Sin embargo, existen reportes[22,23] donde el tratamiento térmico mejora las propiedades del transporte de carga al afectar los bordes de grano que funcionan como centros de atrape para los portadores de carga, que como ya estudiamos pueden ser generados en la etapa de presión de fabricación de las pastillas. Luego del tratamiento térmico, estos defectos podrían verse disminuidos, reduciendo así los sitios de recombinación.

Recordando que en realidad nuestras pastillas están formadas por un nanocompósito con NV de BiSI y partículas de carbono amorfo, que están interconectadas por una red, se pueden dar diferentes procesos de conducción, como se muestra en la Figura 4-10: dentro de las propias NV, en el área de contacto entre NV y entre NV y partículas de carbono, y entre las NV y los electrodos de contacto[24].

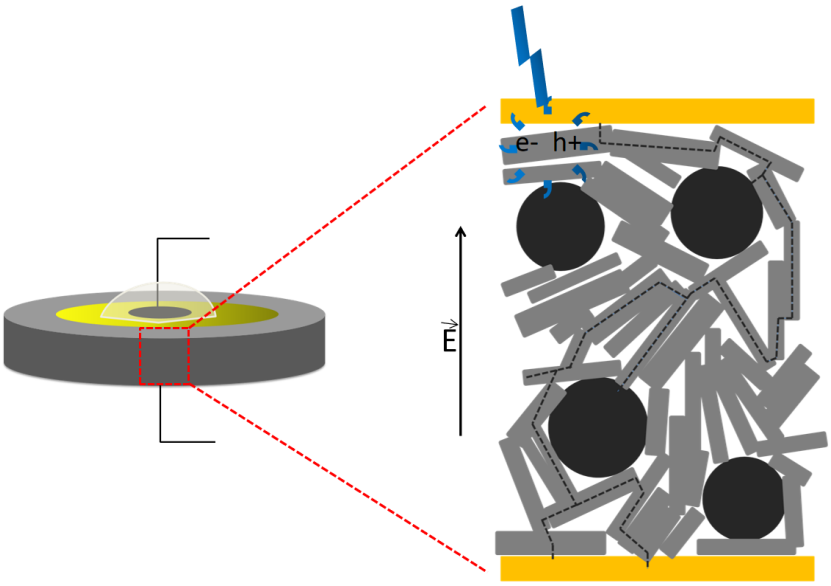


Figura 4-10. Esquema propuesto del camino de conducción de los portadores de carga (línea punteada) dentro de la estructura de la pastilla. NV de BiSI en gris claro y partículas de carbono en negro; contactos de oro en los extremos.

Considerando que las partículas de carbono son amorfas, las principales interacciones responsables por el comportamiento del detector serían NV-NV y NV-electrodo. Estas interacciones marcarían el camino de los portadores de carga generados por la interacción de la radiación ionizante con las NV de BiSI. **La presencia de carbono amorfo podría ser útil para disminuir las emisiones térmicas**, actuando como un centro de atrape, disminuyendo así la corriente oscura. Sin embargo, es pertinente estudiar en mayor profundidad la influencia de las partículas de carbono en el nanocompósito.

Cuando se compara el valor de resistividad de D3 con otros materiales (Tabla 4-5), es notable cómo el detector prototipo tiene un valor comparable. El único otro calcohalogenuro reportado en la literatura para esta aplicación, el SbSeI, que se estudió en *bulk*, muestra una resistividad de 3 órdenes de magnitud menor. BiI_3, por otro lado, que tiene un valor de E_g similar y también ha sido reportado como pastilla por nuestro Grupo, presenta un valor de resistividad comparable. Finalmente, el BiOI es otro material relacionado con el BiSI que sólo muy recientemente ha sido estudiado como detector de radiación ionizante y presenta valores de resistividad también comparables.

Tabla 4-5. Comparación de resistividades reportada para materiales y para BiSI/C.

Compuesto	Morfología	E_g (eV)	Resistividad (Ω·cm)	Ref.
BiSI/C	Nano – pastilla	1.6	10^{11}	[25]
SbSeI	Monocristal	1.7	10^{8}	[26]
BiI_3	Nano – pastilla	1.7	10^{11}	[2]
BiOI	Monocristal	1.9	10^{12}	[27]

4.3.2.4. Influencia de las partículas de C

En vista de los resultados de las dos secciones anteriores, se realizaron mezclas de NV de BiSI y partículas de carbono en proporciones conocidas para % masa BiSI:C de 100:0 (esta corresponde a B_UIT), 98:2, 90:10 (esta corresponde a BC_UIT) y 75:25. Para ello se tomó como material de partida de BiSI, el producto de la síntesis en solución a partir de Bi_2S_3 NF con 20 horas de reacción (NF_SN_20), y las partículas de carbono se obtuvieron reaccionando MEG con I_2 durante 20 h a 180 ^oC en el reactor autoclave. Las pastillas fabricadas siguieron el mismo procedimiento que BC_UIT descrito anteriormente, y se estudiaron por XRD de forma cualitativa. Los difractogramas de la Figura 4-11 muestran el mismo comportamiento de orientación que ya se observó en las secciones anteriores, aunque es notable que con la mayor cantidad de carbono, 25%, baja considerablemente la orientación preferencial en la dirección (h k 0), notado por la intensidad del pico principal de la muestra de polvo, en el plano (1 2 1).

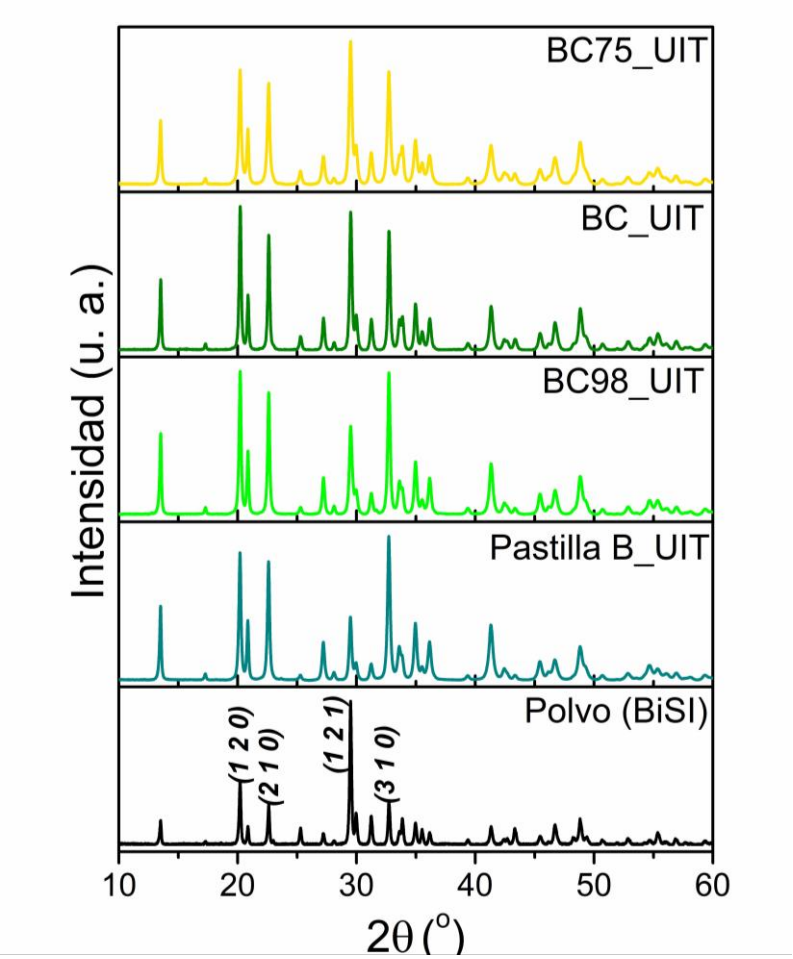


Figura 4-11. Diagramas de XRD de la pastilla fabricada con BiSI con carbono amorfo en diferentes cantidades, comparada frente al BiSI (Polvo) de partida. En el difractograma del polvo se marcan los planos que cambian notoriamente en intensidad en los difractogramas de las pastillas.

Para la construcción de detectores se siguió el procedimiento estándar y se realizaron curvas I-V de corriente oscura. En la Figura 4-12 se observan las gráficas de j_0 vs E, que se representan con el Log(j_0) para que se aprecie la variación de un orden de magnitud entre las curvas con el incremento de la cantidad de carbono amorfo (en la Figura AIV-4 del Anexo IV se encuentran las curvas como j_0 vs E). Li *et al.*[28] reportan la conductividad de pastillas de NV de BiSI con un orden de 10^{-7} S/cm, que indicaría una resistividad del orden de 10^{7} Ω·cm. Si bien este valor es dos órdenes de magnitud menor que lo observado aquí, hay que tener en cuenta las condiciones de preparación de la pastilla. Ya en el inicio de este trabajo se demostró que el tratamiento térmico contribuye significativamente a disminuir la corriente oscura, y Li *et al.* solo reportan prensado uniaxial con isostático. Entonces podemos decir que el valor de resistividad obtenido para D100 es comparable con al menos otro trabajo reportado en la literatura. Con apenas un 2% en masa de partículas de carbono la corriente oscura disminuye notablemente respecto a un detector con

100% BiSI. La resistividad calculada aumenta a medida que se aumenta la cantidad de carbono (Tabla 4-6). Sería necesario comparar con la respuesta a radiación ionizante y determinar el efecto que tienen las partículas de carbono en la misma, lo que se estudiará preliminarmente en la siguiente parte del Capítulo. Los valores de E_g (Figura AVI-5 del Anexo IV), por otro lado, no varían sustancialmente al agregar carbono, indicando que las partículas de carbono no influyen en la absorbancia del material, por lo menos hasta 25% de contenido en la mezcla.

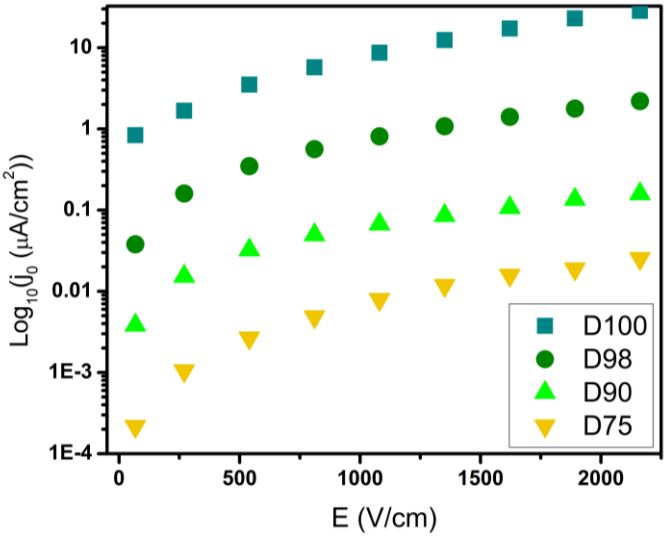


Figura 4-12. Curvas de $Log_{10}(j_0)$ vs E para las diferentes composiciones BiSI+C.

Tabla 4-6. Valores de resistividad calculados a partir de las curvas j_0 vs E para los diferentes detectores. Valor de E_g para los materiales de partida para los detectores.

Detector	BiSI:C (m:m)	Resistividad (Ω·cm)	E_g (eV)
D100	100:0	1.70×10^9	1.57 ± 0.02
D98	98:2	1.70×10^{10}	1.58 ± 0.05
D3	90:10	2.12×10^{11}	1.60 ± 0.04
D75	75:25	8.49×10^{11}	1.59 ± 0.05

4.4. PASTILLAS DE 13 mm DE DIÁMETRO

Considerando que las pastillas de 6 mm de diámetro realizadas sólo con BiSI tenían una corriente oscura muy alta como para estudiar sus propiedades de detección de radiación, se decidió realizar detectores más grandes, que exhiben mayor superficie de contacto. La eficiencia de colección de cargas en los contactos dependerá también de otros parámetros como la movilidad de los portadores, los defectos de las pastillas, etc. Se estudiaron dos configuraciones de dispositivos detectores prototipo: Set FQ y Set OX. Se tomaron los productos descritos en la Tabla 4-7 para fabricar pastillas en ambos casos.

Tabla 4-7. Condiciones de síntesis de productos de partida utilizados en pastillas.

Muestra	Precursores	Medio	T (°C)	t (h)	Observación
BiSI/C	Bi_2S_3(NV o NF) y I_2	MEG	180	20	Síntesis en autoclave. Presencia partículas amorfas de C
BiSI	Bi_2S_3(NF) y I_2	MEG	180	1	Síntesis en solución

4.4.1. Detectores del Set FQ

4.4.1.1. Método experimental

Fabricación de las pastillas:

Procedimiento:

Se fabricaron pastillas de 13 mm de diámetro mediante prensado uniaxial de la siguiente manera: se mortereó el material de partida para desarmar cúmulos, y se pesó la masa a prensar. Se trasvasó a un dado de 13 mm de diámetro que se colocó dentro de una prensa uniaxial donde se ejercieron 2 ton de presión durante 1 minuto. Se realizó un tratamiento térmico posterior a las pastillas a 250 °C durante 3 horas y media con atmósfera de argón (200 mmHg) para prevenir oxidación del compuesto. Cada pastilla se preparó por duplicado: una para caracterizaciones y otra para construcción del detector. Se varió la fabricación de las pastillas como se indica en la Tabla 4-8, que más adelante se correlacionarán con el desempeño de los detectores.

Tabla 4-8. Condiciones de fabricación de pastillas para el Set FQ.

Set	Pastilla	Producto de partida	Masa (g)	Prensa uniaxial (ton)	Tratamiento Térmico 3.5h 250 ºC atm Ar	Detector
FQ	BC_1FQ	BiSI/C	0.24	2	√	DFQ1
	BC_2FQ	BiSI/C	0.48	2	√	DFQ2
	B_1FQ	BiSI	0.24	2	√	DFQ3
	B_2FQ	BiSI	0.48	2	√	DFQ4

Construcción y caracterización de los detectores:

Materiales y equipos:

Pastillas de BiSI y BiSI/C de 13 mm de diámetro

Oro (99,99%; 0,00787" de diámetro – California Fine Wire Company)

Paladio (99,90%; 0,003" de diámetro - California Fine Wire Company)

Evaporador a vacío JEOL JEE 4B

Suspensión de carbono conductor (Aquadag)

Acrílico protector para electrónica (Humiseal®)

Procedimiento:

La construcción de detectores del Set FQ se realizó de la misma forma que los detectores de 6 mm. Brevemente, se depositaron contactos de oro con un evaporador en ambas caras, con una máscara circular de 8 mm de diámetro, se adhirieron alambres de paladio de 0.003" de diámetro con una suspensión de carbono conductor (Aquadag®), y finalmente se encapsularon los contactos con acrílico. Se dejó secar durante 24 h. En la Figura 4-13 se muestra un esquema de un ejemplo de detector.

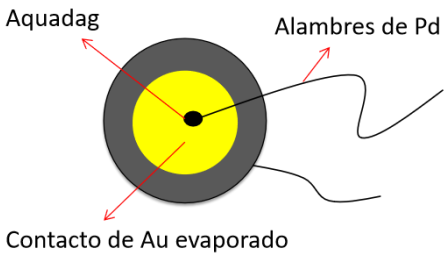


Figura 4-13. Esquema del detector del set FQ para referencia.

Determinación de la resistividad de los detectores: Se conectó el detector a través de los alambres de paladio soldados con estaño a una caja de medidas con blindaje de Faraday con dos salidas BNC, que se conectan a una fuente de alto voltaje y a un picoamperímetro (el circuito es el mismo que el de la Figura 4-2b). Se midió la corriente oscura generada al aplicar un voltaje positivo hasta 600 V. La temperatura ambiente se mantuvo a 17 ^{o}C. Se construyeron curvas I-V a partir de cuya pendiente y los datos del espesor del detector se calculó el valor experimental de la resistividad.

Estudio del comportamiento eléctrico de los detectores con la temperatura[*]*:* Se estudió la relación de la corriente oscura con la temperatura, utilizando un *peltier* con capacidad de llegar hasta -16 ^{o}C. Manteniendo un voltaje fijo se realizaron curvas I-T.

Estudio de la fotorrespuesta a la luz visible: Se estudió la fotodetección utilizando como fuente de radiación un LED blanco con una intensidad de 17 $\mu W/cm^2$ en la misma configuración de medidas de la corriente oscura. La temperatura ambiente se mantuvo en 17 ^{o}C. Se realizaron curvas I-V con irradiación continua y se compararon con las curvas de corriente oscura.

Estudio de respuesta a radiación ionizante a partir de fuentes puntuales: Se estudió la respuesta a radiación ionizante utilizando fuentes selladas de radiación de: ^{241}Am y ^{137}Cs. Las fuentes se colocaron a 1 cm del detector y se registró la corriente generada a un voltaje fijo, que se comparó con la corriente oscura a ese mismo voltaje. Se utilizó el *peltier* para controlar la temperatura.

4.4.1.2. Caracterizaciones, resultados y discusión

Se calculó la masa teórica del producto de partida para fabricar una pastilla de 1 mm de espesor y 13 mm de diámetro como 0.5 g, considerando la densidad de BiSI (6.4 g/cm^3). Tomando en cuenta que el volumen de la pastilla no está ocupado 100 % por el material, sino que existe un porcentaje del volumen llenado[29] que en este caso no se considera, y que cada síntesis de BiSI (o BiSI/C) produce aproximadamente 0.9-1 g de producto, es que se optó por una masa de 0.48 g para las pastillas del Set FQ. También se realizaron pastillas de menor espesor con 0.24 g de material de

[*] Pasantía realizada en el marco ESCALA Docente de la AUGM. Programa de pasantías cortas (7 días) de docentes de universidades asociadas a la AUGM. Universidad referente: Universidad de CUYO. Profesores anfitriones: Juan Longhino y Lourdes Torres.

partida. En este caso, a diferencia de las pastillas de 6 mm de diámetro, no se utilizó la prensa isostática de 15 ton, y sólo se aplicó 2 ton de presión uniaxial más el tratamiento térmico. Esto se debe a que cuando se realizaron las pruebas siguiendo el procedimiento previamente utilizado para fabricar la pastilla del detector D3, que fue el mejor detector en ese caso, la presión isostática en pastillas de mayor tamaño generaba fisuras en la superficie y volvía las pastillas muy frágiles, lo que hacía muy difícil manipularlas sin comprometer los contactos. Se realizó una prueba de un detector prototipo con una pastilla sometida a presión uniaxial, isostática y tratamiento térmico (como D3), y la medida I-V de corriente oscura no difiere significativamente con el detector cuya pastilla sólo sufrió presión uniaxial y tratamiento térmico, como sí daba entre D3 y D4. Además, la presión isostática no disminuyó el comportamiento no lineal de la curva I_0-V, por lo que se prefirió priorizar la robustez de los dispositivos. Una imagen mostrando el deterioro de la pastilla sometida a presión de 15 ton en prensa isostática y el gráfico de la medida I-V se pueden encontrar en la Figura AIV-6 del Anexo IV.

Las pastillas de 13 mm de diámetro exhiben el mismo comportamiento de empaquetamiento que las de 6 mm. Entre las pastillas del Set FQ (fabricadas con 2 ton más tratamiento térmico) y las pastillas del Set OX (fabricadas con 9 ton sin tratamiento térmico) no se observó una diferencia notable en el arreglo cristalino, por lo que se exhibe una muestra representativa en el difractograma en la Figura 4-14 y en las microscopías de SEM de la Figura 4-15. Una notable diferencia con las pastillas de 6 mm es en la superficie, donde en las más pequeñas se observaba un sinterizado de las NV, mientras que en las más grandes este sinterizado no parece darse. En la Figura AIV-7 del Anexo IV se observa también el mapeo elemental por EDS de una pastilla de BiSI.

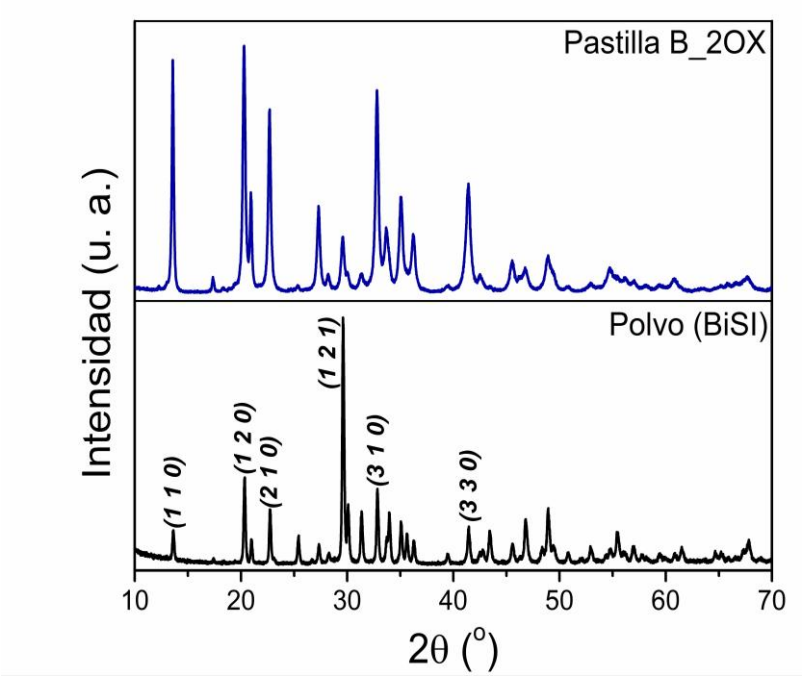


Figura 4-14. Diagramas de XRD de la pastilla B_2OX comparada frente al BiSI (polvo) de partida. En el difractograma del polvo se marcan los planos que cambian notoriamente en intensidad en los difractogramas de las pastillas.

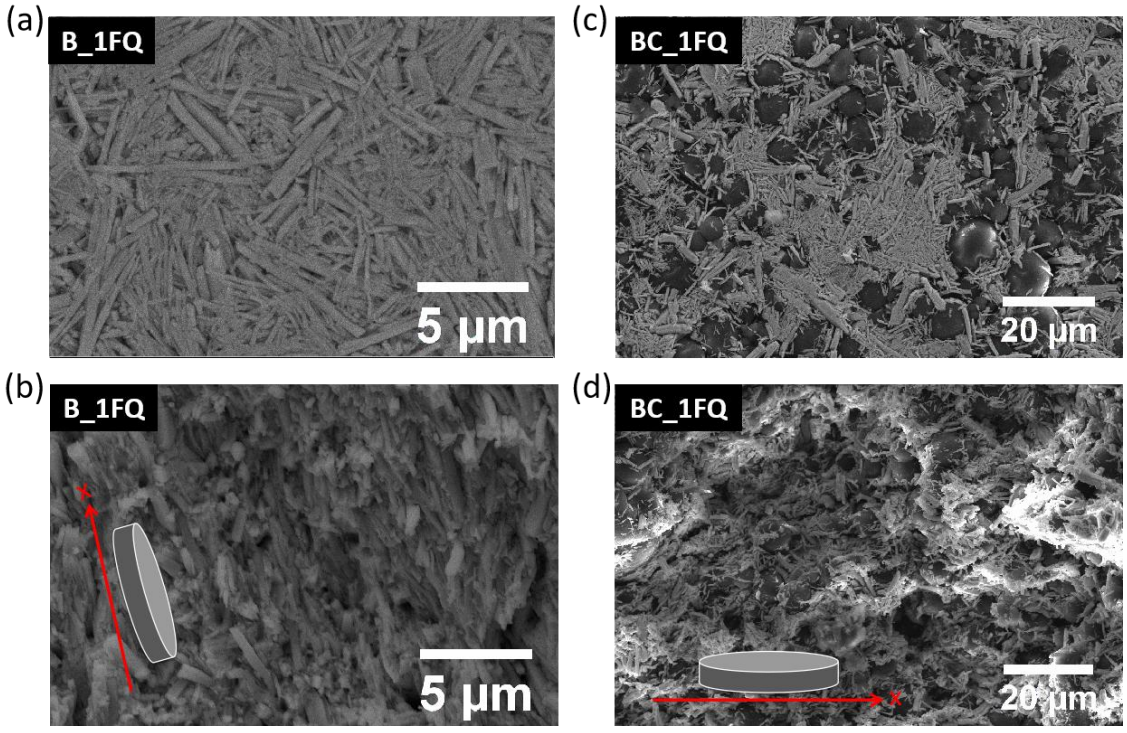


Figura 4-15. Imágenes de SEM de (a) superficie de una pastilla de BiSI B_1 y (b) corte transversal; (c) superficie de una pastilla de BC_1 y (b) corte transversal; en rojo se marca la dirección paralela a la superficie de la pastilla.

DETERMINACIÓN DE LA RESISTIVIDAD

Detectores de BiSI/C

Se realizaron curvas I-V para la corriente oscura hasta 200 V, y se grafica en la Figura 4-16 la j_0 vs E para los detectores DFQ1 y DFQ2. En el caso de los detectores construidos con pastillas de 13 mm (DFQ) a diferencia de las de 6 mm (D3 y D4), se observa un comportamiento de crecimiento no lineal de la densidad de corriente oscura al aumentar el voltaje aplicado, a pesar de tener un tratamiento térmico (las gráficas I_0-V se muestran en la Figura AIV-8 del Anexo IV). Esto no puede deberse a la omisión del paso de prensa isostática, ya que en las medidas I_0-V se observa también este comportamiento para el caso donde se realizaron los tres pasos de fabricación (prensa uniaxial, prensa isostática, y tratamiento térmico) como se muestra en la Figura AIV-6b del Anexo IV.

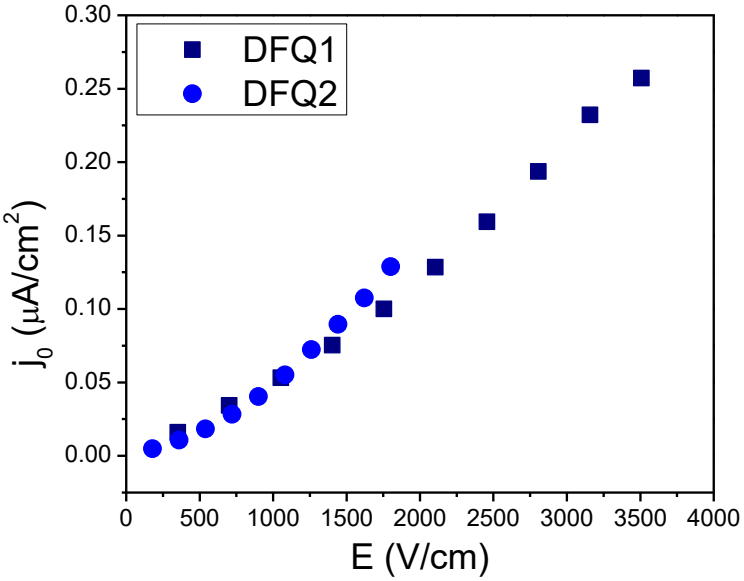


Figura 4-16. Comparación de densidad de corriente oscura vs campo eléctrico aplicado para detectores construidos con pastillas de BiSI/C, DFQ1 (pastilla BC_1FQ) y DFQ2 (pastilla BC_2FQ).

Si aplicamos el mismo estudio de los modelos de Poole-Frenkel y Richardson-Schottky que se hizo para D1 y D2 en la sección de detectores de 6 mm, se observa que en este caso también se ajustan al mismo modelo de Poole-Frenkel (ajustes en la Figura AIV-9a y b del Anexo IV). Para detectores de HgI_2 con pastillas de estas dimensiones, otros autores también han observado este comportamiento[30]. Esto indica que se mantienen los mismos procesos de conducción eléctrica al escalar los dispositivos a tamaños mayores. Sin embargo, **la diferencia con el comportamiento lineal que tiene la pastilla de 6 mm fabricada con tratamiento térmico, indica que al tener una mayor masa para las pastillas de 13 mm, en el tiempo dado por el tratamiento térmico los**

defectos no se rearreglan con la misma eficiencia. Es entonces que podríamos afirmar que al aumentar la masa para las pastillas de 13 mm, precisamos ajustar las condiciones del tratamiento térmico en la fabricación de la pastilla para obtener un comportamiento lineal en el rango de voltaje estudiado. Se podría someter la pastilla a mayores tiempos de tratamiento o probar el calentamiento *in-situ* cuando se ejerce la presión.

Debido al comportamiento no lineal de la curva j_0-E la resistividad varía con el campo aplicado. Sin embargo, las resistividades calculadas que se muestran en la tabla 4-17, a partir de tomar dos porciones lineales de la curva a bajos y altos voltajes, muestran que el orden resistividad está en 10^{10} Ω·cm para todos los casos.

Tabla 4-10. Resistividades calculadas a diferentes voltajes para detectores de BiSI/C de menor espesor (DFQ1) y mayor espesor (DFQ2).

Detector	ρ (Ω·cm) (bajo voltaje)	ρ (Ω·cm) (alto voltaje)	Espesor pastilla (cm)
DFQ1	3.88 x10^{10}	2.45x10^{10}	0.057
DFQ2	4.72 x10^{10}	2.28 x10^{10}	0.111

Como es de esperar, siendo que se trabaja con el mismo material, y los detectores se construyeron de la misma forma, las resistividades, que dependen en principio del material activo (BiSI/C) y de los defectos, son del mismo orden independientemente del espesor de la pastilla. Se muestran las resistividades a menor y mayor voltaje, ya que como se mencionó arriba, no se tiene un comportamiento lineal. Estas resistividades, de todas formas, se encuentran dentro del mismo orden, pero el voltaje de trabajo es un factor importante a la hora de diseñar un detector y es importante tener un rango de voltajes donde la resistividad no varíe, por eso siempre es deseable un comportamiento óhmico. Se estudió para las pastillas más gruesas el comportamiento de la corriente oscura con un voltaje de trabajo hasta 600 V, pero eso hace más notoria la desviación del comportamiento lineal y cambia en mayor medida la resistividad, que en el rango de 400-600 V da un valor de 5.9 x10^9 Ω·cm, disminuyendo aproximadamente un orden de magnitud respecto a voltajes hasta 200 V.

Detectores de BiSI

Los detectores de BiSI construidos a partir de pastillas de 13 mm demostraron ser más estables que los de 6 mm y no aumentaron su temperatura al estar conectados, por lo que se pudieron realizar más medidas con estos dispositivos. Al igual que para las pastillas con BiSI/C, se realizaron curvas I-V para la corriente oscura hasta 200 V, y se grafica en la Figura 4-17 j_0 vs E para los detectores DFQ3 y DFQ4 que difieren sólo en su espesor (en la Figura AIV-10 del Anexo IV se encuentran los gráficos como I_0-V). Se observa en los gráficos de la Figura 4-17 el mismo comportamiento de crecimiento exponencial de la corriente con el aumento de voltaje aplicado que se discutió para el detector de BiSI de la pastilla de 6 mm y aún mayor que para DFQ1 y DFQ2 que fueron fabricados a partir de BiSI/C.

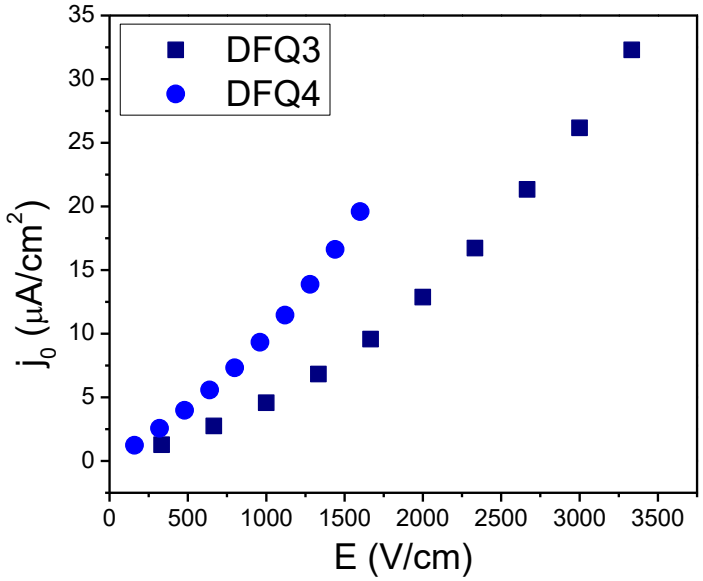


Figura 4-17. Comparación de densidad de corriente oscura vs campo eléctrico aplicado para detectores construidos con pastillas de BiSI DFQ3 (pastilla B_1FQ) y DFQ4 (pastilla B_2FQ).

Las resistividades calculadas, se muestran en la Tabla 4-11. Se realizó el mismo tratamiento que para los detectores DFQ1 y DFQ2.

Tabla 4-11. Resistividades calculadas a diferentes voltajes para detectores de BiSI de menor espesor (DFQ3) y mayor espesor (DFQ4).

Detector	ρ (Ω·cm) (bajo voltaje)	ρ (Ω·cm) (alto voltaje)	Espesor pastilla (cm)
DFQ3	3.72E+8	1.59E+8	0.060
DFQ4	2.43E+8	1.44E+8	0.125

Al igual que para las pastillas hechas con BiSI/C, cuando se trabaja sólo con BiSI, las resistividades son casi iguales independientemente del espesor de la pastilla, y la desviación del comportamiento lineal, aunque mayor que para los detectores de BiSI/C, no es tan notable como para cambiar sustancialmente la resistividad, al menos hasta 200 V. Lo que sí es notable es cómo pudiendo medir el material sólo, sin la influencia de las partículas de carbono, se observa una diferencia de dos órdenes de magnitud en la resistividad de BiSI solo. Esta misma diferencia se observó para las pastillas de 6 mm de diámetro, cuando se compararon las resistividades de nanocompósitos con cantidades de carbono conocida. Es destacable, sin embargo, que en el caso de los detectores hechos con pastillas de 13 mm se tiene una resistividad (para BiSI y BiSI/C) un orden menor de magnitud. En la Tabla 4-12 se encuentra un resumen de las resistividades calculadas. En cuanto al tipo de comportamiento de la corriente con el voltaje aplicado, se vuelve a observar un comportamiento ajustado al modelo de Poole-Frenkel (Figura AIV-9 del Anexo IV). Como se discutió para los detectores D1 y D2 en la sección de las pastillas de 6 mm, el comportamiento de Poole-Frenkel indica que las corrientes oscuras son generadas por las emisiones de las trampas de portadores de carga. Los detectores construidos con las pastillas de 13 mm tienen un mayor volumen por el que atraviesa el campo eléctrico, por tanto es esperable que la cantidad de defectos (trampas) que puedan eyectar portadores de carga sea mayor, aumentando así la corriente oscura y por tanto disminuyendo el valor de resistividad obtenido. Aun así, **los detectores de pastillas de 13 mm que contienen solo BiSI no parecen tener efecto térmico, como sí lo tenían los de pastillas de 6 mm que contienen tanto BiSI como BiSI/Bi_2S_3.**

Tabla 4-12. Resumen de resistividades calculadas para los detectores de 6 y 13 mm de diámetro, construidos con pastillas de BiSI/C y BiSI.

Detector	Diámetro (mm)	ρ (Ω·cm) (orden)
D3 (BiSI/C 90/10)	6	10^{11}
D_BiSI (BiSI/C 100/0)	6	10^{9}
DFQ1 y 2 (BiSI/C)	13	10^{10}
DFQ3 y 4 (BiSI)	13	10^{8}

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELÉCTRICO DE LOS DETECTORES CON LA TEMPERATURA

Dado que no se observa un cambio en la resistividad de los detectores al cambiar el espesor, y que las pastillas más finas son más frágiles, los estudios presentados a continuación fueron realizados con los detectores de pastillas fabricadas con 0.48 g de producto (DFQ2, conteniendo BiSI/C como material activo y DFQ4, conteniendo BiSI como material activo). Para determinar la dependencia de la corriente oscura con la temperatura se utilizó la misma caja de medidas que se usó para determinar la resistividad, pero agregando un *peltier* para tener un control de la temperatura.

Para DFQ2 la dependencia con la temperatura es del tipo exponencial, apreciable en la Figura 4-18a demostrado con el ajuste lineal del Ln de las curvas medidas a diferentes voltajes.

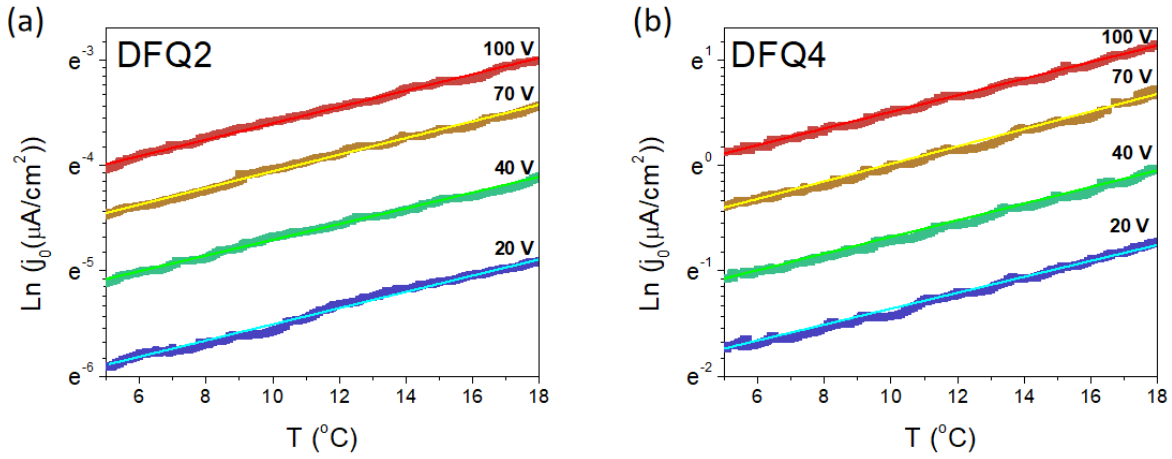


Figura 4-18. (a) Logaritmo de la densidad de corriente oscura (en A) medida para DFQ2 versus temperatura, para diferentes voltajes aplicados. (b) Logaritmo de la densidad de corriente oscura (en A) medida para DFQ4 versus temperatura, para diferentes voltajes aplicados.

El aumento exponencial de la corriente oscura con la temperatura en estos detectores es una consideración importante ya que se observa que pequeños cambios en temperatura tienen un gran impacto sobre el ruido del dispositivo prototipo. Para DFQ4 se obtiene la misma dependencia, como se muestra en la Figura 4-18b, sólo que con corrientes oscuras más altas como ya se ha observado para el BiSI sin carbono en las medidas de resistividad. Considerando el comportamiento de los portadores de carga con la temperatura para un semiconductor intrínseco[19], se puede apreciar que éste depende del E_g según la siguiente ecuación[19]:

$$n_i(T) = 2\left(\frac{\sqrt{m_p^* m_n^*}}{2\pi h^2} kT\right)^{3/2} e^{-\frac{Eg}{2k}} \qquad \text{Ec. [4-4]}$$

Donde n_i es la densidad de portadores de carga generados térmicamente para un semiconductor intrínseco (relacionado con la corriente medida), m_p* y m_n* las masas efectivas de huecos y electrones, respectivamente, *h* la constante de Planck, k la constante de Boltzmann, T la temperatura y finalmente Eg el band gap. Esta ecuación es también la justificación de la necesidad de enfriar algunos detectores de semiconductores con valores pequeños de E_g como Si o Ge, ya que a temperatura ambiente ya se tiene un número significativo de portadores de carga, generando ruido térmico y altas corrientes oscuras, como se discutió en la Introducción. **Como se observó en el Capítulo 2 en el estudio de propiedades ópticas, la presencia de las partículas de carbono en BiSI/C no cambia el E_g observado comparado con el BiSI, y ahora se comprueba que el nanocompósito mantiene el comportamiento de semiconductor, al menos respecto a la temperatura.** Por otro lado, el tener valores mayores de corriente oscura, indicaría que entre el BiSI y el nanocompósito BiSI/C hay una variación en las masas efectivas de los portadores de carga, que están involucradas en el primer término de la ecuación.

ESTUDIO DE LA FOTORRESPUESTA A LA LUZ VISIBLE

Detectores de BiSI/C

La fotorrespuesta registrada (Figura 4-19a) cuando se irradia el detector prototipo DFQ2 con luz blanca es baja, pero se llega a un valor de respuesta $(j-j_0)/j_0$ de aproximadamente 0.3 estable a partir de 120 V, que se traduce en una saturación de la densidad de corriente neta $(j - j_0)$ graficada en la Figura 4-19b. A partir de esta gráfica, y utilizando la ecuación modificada de Hecht para corriente, se puede calcular el producto movilidad-tiempo de vida media ($\mu\tau$) de los portadores de carga[5,31] (Figura 4-19c). Este producto es importante porque junto con el campo eléctrico definen la capacidad de que los portadores de carga sean colectados en los contactos. Resulta ser una figura de mérito muy utilizada para caracterizar las propiedades de transporte de los portadores en un semiconductor: a mayor valor de $\mu\tau$, mejor transporte y colección de cargas tiene el dispositivo. En este caso, por estar conectado positivo el electrodo posterior, e irradiarse por el anterior, se colectan son los electrones del material activo, correspondiendo así el $\mu\tau$ obtenido al de los electrones.

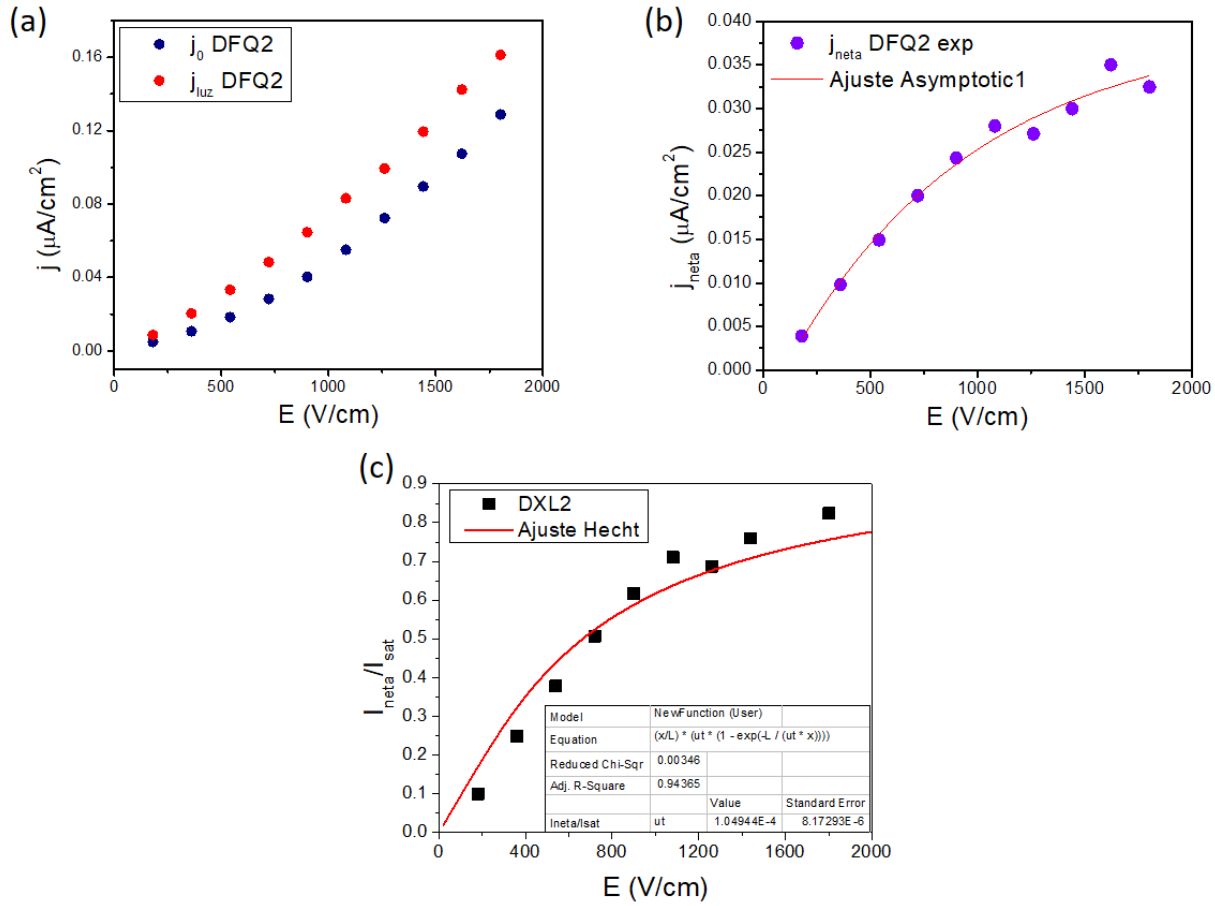


Figura 4-19. (a) Densidad de corriente para la fotorrespuesta y densidad de corriente oscura de DFQ2 vs campo eléctrico aplicado. (b) Densidad de fotocorriente neta vs campo eléctrico para DFQ2 y ajuste matemático a una función asintótica. (c) Gráfico de la ecuación de Hecht y su ajuste matemático a la ecuación [4-6] para DFQ2.

La ecuación de Hecht[32] describe la recolección de portadores de carga en un material semiconductor sometido a un campo eléctrico, considerando la movilidad (μ) y el tiempo de vida medio (τ) de los portadores. Originalmente se describe en términos de carga colectada y su eficiencia, pero también se puede utilizar la relación entre la corriente neta y la corriente de saturación[31].

$$\frac{I_{neta}}{I_{sat}} = \eta = \frac{E}{L} * \left[\mu_e \tau_e * (1 - e^{\frac{-(L-x_0)}{\mu_e \tau_e E}})\right] \qquad \text{Ec. [4-5]}$$

Donde I_{neta} es la fotocorriente neta, I_{sat} es la fotocorriente de saturación, η es la eficiencia de colección, μτ es el producto movilidad-tiempo de vida media de los portadores de carga, E es el campo aplicado y L es el espesor de la pastilla (distancia entre los contactos). Es importante notar que esta ecuación es válida si consideramos que los fotoelectrones se generan cerca de uno de los

contactos. Siendo el espesor de la pastilla de ~1 mm (que determina la distancia entre los dos contactos) y la distancia de la penetración de los fotones de energía en el rango visible para el BiSI que es mucho más pequeña, podemos considerar que los portadores de carga se generan cerca de la superficie de la pastilla y por tanto cerca del contacto de oro superior. Es así también que ($L - x_0$) ~ L pues está conectado positivo el electrodo anterior. A los efectos de un primer acercamiento a este valor, no se toma en cuenta la ecuación que contempla posibles estados energéticos superficiales en el semiconductor que dé lugar a recombinación o atrape de cargas en la superficie. Ajustando la ecuación [4-5] a la gráfica de la Figura 4-19c **se puede obtener el parámetro μτ para DXL2. Éste da un valor de 1x10^{-4} cm^2/V, que está en el rango de órdenes de materiales como HgI_2[33], BiI_3[34], y otros más desarrollados como CdTe[35] o CdZnTe[36].** Más recientemente, cada vez más se están estudiando detectores con la arquitectura de nanocristales prensados en forma de pastilla, en particular de compuestos del tipo de las MHP y relacionados. Por ejemplo para pastillas de $AG_3Bi_2I_9$ (AG, aminoguanidina) [37] o $Cs_2AgBiBr_6$[7] se obtuvo un producto μτ del orden de 1x10^{-3} cm^2/V, mientras que dopando el $Cs_2AgBiBr_6$ con BiOBr este valor se mejora levemente[7]. Cabe notar que en estos casos las pastillas fueron estudiadas en detectores para radiación ionizante de unas decenas de keV en energía.

Finalmente, de los gráficos obtenidos en la Figura 4-19 podemos obtener un valor de responsividad, que para una radiación incidente y voltaje aplicado nos indica qué tan buena es la respuesta del detector. Se puede obtener la responsividad a partir de la siguiente ecuación[38]:

$$R = \frac{I_{neta}}{P.A} \qquad \text{Ec. [4-6]}$$

Donde I_{neta} es la fotocorriente neta, P es la densidad de potencia de la luz, y A es el área del contacto. Comparando con el trabajo de Sugathan[38], donde irradian los fotodetectores de films de BiSI con un LED azul de 445 nm con intensidad de 100 mW/cm^2 y un voltaje de 1 V, obtienen una responsividad de 0.91 mA/W. En nuestro caso, por ejemplo a 100 V (un voltaje medio en nuestro rango) donde la fotorrespuesta neta es de 3 nA, la responsividad para la luz LED blanca de 0.017 mW/cm^2 da una R del mismo orden, siendo 1.44 mA/W. Obviamente el voltaje aplicado al dispositivo en nuestro caso debe ser mayor debido al espesor de la pastilla, del orden de 1 mm, a diferencia del film cuyo espesor es del orden de pocos cientos de nm. Por otro lado, el trabajo de Farooq *et al.*[39] que estudia 3 longitudes de onda diferentes, en el azul, verde, y rojo (455, 530, y 633 nm) obtiene para el caso azul una R de 90 mA/W, con una luz de intensidad 20 mW/cm^2 y un

voltaje aplicado de 1 V. Este valor es muy superior a nuestro dispositivo, pero la geometría del mismo en el caso de Farooq *et al.* es paralela y con una distancia entre electrodos del orden de micras, mientras que en nuestro caso el campo aplicado abarca el espesor de la pastilla. Además, cuando estudian la variación de fotocorriente vs intensidad de luz, e irradian con luz de intensidad en el orden de nuestra luz, la fotocorriente generada es del orden de nA, como en nuestra pastilla.

Detectores de BiSI

Cuando observamos la fotorrespuesta a una luz LED blanca (Figura 4-20) para detectores construidos a partir de NV de BiSI (en este caso se muestra el detector DFQ4, realizado con 0.48 g de masa de BiSI de partida), esta respuesta es aún menor que para el detector análogo de nanocompósito BiSI/C, llegando a un valor de 0.15 aproximado para valores de voltaje cercanos a 200 V (vs los 0.3 obtenidos para DXL2). En este caso no se puede obtener una aproximación del producto μτ porque no se llega a campos eléctricos donde la fotocorriente sature para estos detectores.

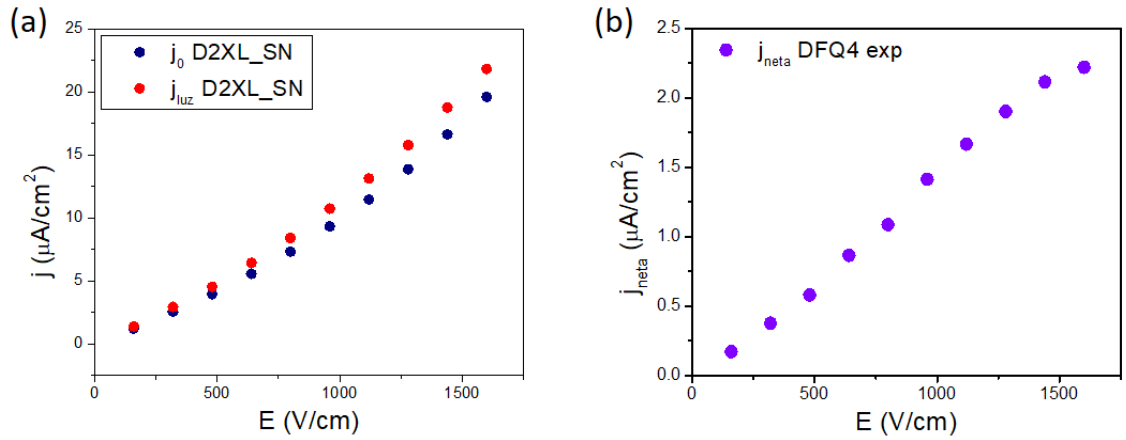


Figura 4-20. (a) Densidad de corriente para la fotorrespuesta y densidad de corriente oscura de DFQ4 vs campo eléctrico aplicado. (b) Densidad de fotocorriente neta vs campo eléctrico para DFQ4.

Hasta ahora los resultados de los dispositivos construidos con el nanocompósito BiSI/C daban indicios de que el carbono se comportaba como centro de atrape de portadores de cargas, en cuanto a que la corriente oscura de los dispositivos disminuye con el aumento de la cantidad de carbono en la prueba de pastillas de 6 mm. El mismo comportamiento se observa en los detectores construidos con pastillas de 13 mm, a partir de las diferencias entre resistividades calculadas. **La menor fotorrespuesta en el caso de BiSI puro, sin embargo, indica que el carbono**

amorfo no es únicamente un centro de atrape de portadores térmicos, y que existen otros procesos de conducción involucrados. Esto también se evidencia en el hecho de no llegar a valores de saturación de fotocorriente con los voltajes aplicados, por lo que podemos asumir que el producto μτ va a ser menor para BiSI que para el BiSI/C.

El único trabajo reportado hasta la fecha que se acerca a nuestra propuesta es el de Sun *et al.*[40] que sintetizan NV de BiSI por método solvotérmico recubiertas de óxido de grafeno reducido (r-GO) y las emplean en electrodos para celdas fotoelectroquímicas. El espectro Raman observado en ese trabajo presenta las mismas bandas para carbono que el nuestro: G (sp^2) y D (sp^3) en su nanocompósito, que fueran discutidas en el Capítulo 2 de esta tesis, y su nanocompósito BiSI-rGO ve incrementada la conductividad respecto al BiSI solo en los electrodos. Hasta ahora para BiSI, sólo se ha estudiado la fotorrespuesta a la luz para films finos depositados sobre sustratos como FTO, por lo que no podemos comparar estos resultados.

Más recientemente, Chaudhari *et al.*[41] producen un nanocompósito de BiI_3-polímero al que le agregan un pequeño porcentaje en masa de algún tipo de carbono conductor. Realizan pastillas para estudiarlas como detectores de rayos X con dimensiones similares a las nuestras, y observan por ejemplo que el producto μτ se incrementa en 3 órdenes de magnitud al pasar del compuesto puro BiI_3 al nanocompósito BiI_3-polímero. Por otro lado, la resistividad del BiI_3 que obtienen es del orden de 10^8 Ω·cm mientras que el nanocompósito con el polímero muestra una resistividad de 10^{11} Ω·cm.

ESTUDIO DE LA RESPUESTA A LA RADIACIÓN IONIZANTE DE FUENTES PUNTUALES

Se estudiaron las respuestas a diferentes fuentes de radiación ionizante para los detectores DFQ2 y DFQ4, ya que son los que poseen menor corriente oscura y así se podía diferenciar mejor cualquier señal generada por la radiación. Se probaron dos fuentes gamma de diferentes radionucleidos: ^{241}Am como emisor gamma y X de dosis estimada aproximada entre $2x10^{-3}$ y $2x10^{-4}$ μGy/s y ^{137}Cs que se empleó como emisor gamma con una dosis estimada aproximada de 6 μGy/s (medidas con un dosímetro Geiger a la distancia de trabajo). Interpretar una respuesta de radiación ionizante para cualquiera de las dos fuentes empleadas con una certeza estadística fue

imposible, incluso bajando la temperatura mediante el *peltier* para disminuir aún más la corriente oscura, tanto para el nanocompósito BiSI/C como para BiSI. Por un lado, la dosis de la fuente de ^{241}Am, comparable y mayor que la empleada para los detectores de 6 mm de diámetro, puede no ser suficiente para generar una cantidad de portadores de carga que sean colectados para generar una respuesta directa. Si tomamos al BiSI como único material, y graficamos su coeficiente de atenuación respecto a la energía de la radiación, con los datos teóricos tomados del NIST[9], se obtienen los diagramas de la Figura 4-21 que contemplan las energías del ^{241}Am (60 keV) y del ^{137}Cs (662 keV). A bajas energías la absorción fotoeléctrica es el fenómeno físico que prima en la interacción del BiSI y el fotón incidente, por lo que se esperaría que se generen portadores de carga cuando se irradia el BiSI con una fuente de ^{241}Am. La tasa de dosis para estos detectores es muy baja, por eso se trabajó con mayores tasas de dosis (ver Sección del Set OX más adelante). Sin embargo, con energías más altas, como las que emite el ^{137}Cs, la dispersión incoherente (debida al efecto Compton) es el fenómeno principal, además que el coeficiente de atenuación total disminuye significativamente. Esto confirmaría por qué para el ^{137}Cs no se tiene respuesta para BiSI, y para el nanocompósito BiSI/C es aún menos probable ya que el segundo material, carbono amorfo, al ser un elemento de bajo número atómico va a tener aún menor interacción con rayos gamma de tan alta energía.

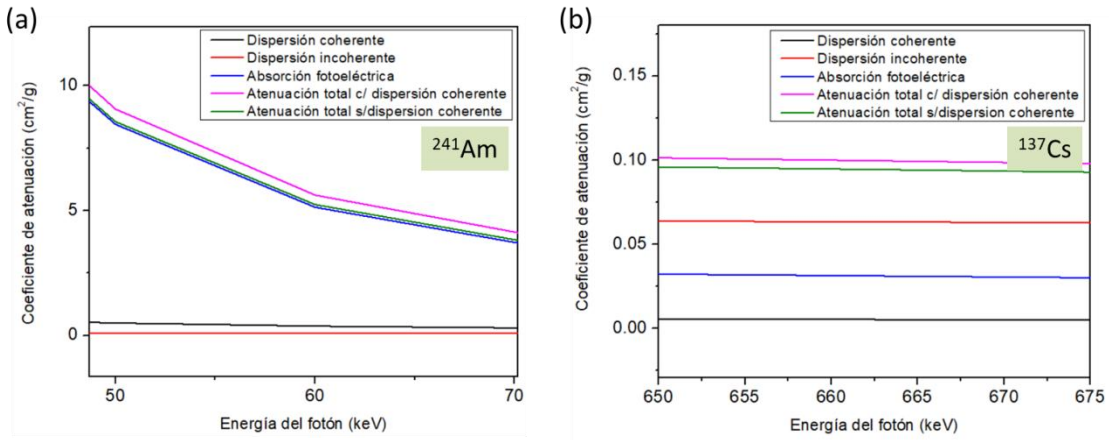


Figura 4-21. Diagramas de coeficiente de atenuación para los diferentes tipos de interacciones entre BiSI y fotones de energía en el rango (a) 50-70 keV y (b) 650-675 keV.

4.4.2. Set OX

4.4.2.1. Método experimental

Fabricación de las pastillas:

Procedimiento:

Se fabricaron pastillas de 13 mm de diámetro mediante prensado uniaxial de la siguiente manera: se mortereó el material de partida para desarmar cúmulos, y se pesó la masa a prensar. Se trasvasó a un dado de 13 mm de diámetro que se colocó dentro de una prensa uniaxial donde se ejercieron 9 ton de presión durante 5 minutos. Se detallan las condiciones de fabricación de pastillas y los detectores construidos con ellas en la Tabla 4-13.

Tabla 4-13. Condiciones de fabricación de pastillas para el Set OX.

Set	Pastilla	Producto de partida	Masa (g)	Prensa uniaxial (ton)	Tratamiento Térmico 3.5h 250 ^{o}C atm Ar	Detector
OX	BC_2OX	BiSI/C	0.50	9	No	DOX2
	B_2OX	BiSI	0.50	9	No	DOX4

Construcción y caracterización de los detectores:

Materiales y equipos:

Pastillas de BiSI y BiSI/C de 13 mm de diámetro

Sustrato de vidrio de 2.5 x 2.5 cm

Pellets de Oro

Evaporador de metales

Cinta de cobre

Alambres de cobre

Procedimiento:

La construcción de detectores del set OX se realizó de la siguiente forma: se depositaron contactos de oro con un evaporador en ambas caras. Se utilizó una máscara de 4 píxeles en la parte superior de 3.5 mm de largo y un solo contacto circular de 8 mm de diámetro en la parte posterior. Se colocó la pastilla sobre un sustrato de vidrio de 2.5 x 2.5 cm de lado con la cara del contacto circular hacia abajo y se pegó cinta de cobre en los extremos para poder conectar el detector al

equipo medidor. Se unieron los contactos de oro y cobre con alambre adheridos con tinta de plata (que también se utilizó para fijar la pastilla al sustrato), y luego se encapsuló con resina epoxi. En la Figura 4-22a y b se muestra un esquema de las dos caras del dispositivo detector prototipo.

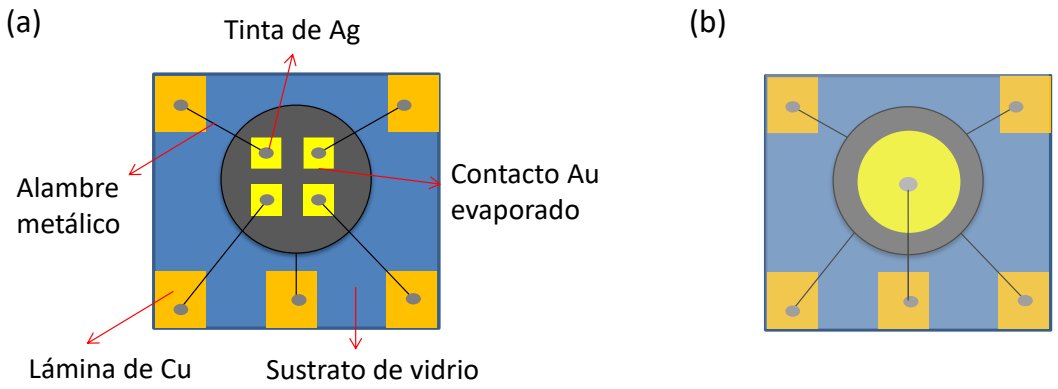


Figura 4-22. (a) Esquema de cara superior del detector prototipo del Set OX. (b) Esquema de cara posterior del detector prototipo del Set OX.

Determinación de la resistividad: Se realizaron curvas I-V con un SMU conectado a los contactos de cobre del detector. A partir de la pendiente y los datos del espesor de la pastilla y área de contacto se obtuvieron los valores de resistividad.

Estudio de respuesta de los detectores a radiación ionizante producida por tubos de rayos X[†]*:* Visto que los detectores no responden a las fuentes puntuales de radiación ionizante disponibles, de baja tasa de dosis, se intentó determinar la respuesta a fuentes de rayos X generadas a partir de tubo de rayos X, con las que se logran mayores tasas de dosis. Se realizaron dos experimentos diferentes. Un experimento se realizó utilizando un tubo de rayos X de un microtomógrafo con un *target* de tungsteno, operado a 40 kV de voltaje y 1 W de potencia, produciendo rayos X con una energía de entre 5 y 10 keV (Figura 4-23a). En este caso se midieron curvas I-t a diferentes voltajes aplicados de 10 a 100 V con el siguiente protocolo de encendido y apagado de la fuente de rayos X: 120 segundos de medida inicial con la fuente apagada, 120 segundos con la fuente prendida, y 60 segundos finales con la fuente apagada. La colección de medidas se realizó de forma ininterrumpida en este protocolo y el encendido y apagado del tubo fue realizado de forma manual.

[†] Pasantía realizada en el marco del Posgrado en Química, financiada a través del programa MIA de CSIC. University of Oxford. Profesor anfitrión: Robert L. Hoye.

Otro experimento se realizó con un tubo de rayos X con potencia variable (hasta 3 W), con *target* de tungsteno y operado a 60 kV de voltaje fijo. Se utilizó un filtro de 3 mm de Al para blindar la radiación de menor energía, obteniendo así rayos X con una energía promedio de 35 keV (Figura 4-23b). La colección de datos fue en forma de curvas I-V de -20 a 20 V variando la dosis de exposición de 0 a 4.2 µGy/s. Se varió la potencia hasta 2.3 W para tener dosis incrementales de radiación. La dosis se midió con un dosímetro colocado a la misma distancia de la fuente y que el detector prototipo de prueba. En la Tabla 4-14 se tabulan los valores:

Tabla 4-14. Valores de tasa de dosis respecto a la potencia del tubo de rayos X.

Potencia (W)	**Tasa de dosis (µGy/s)**
0.4	0.59
0.8	1.46
1.2	2.23
1.6	2.9
2.0	3.6
2.3	4.2

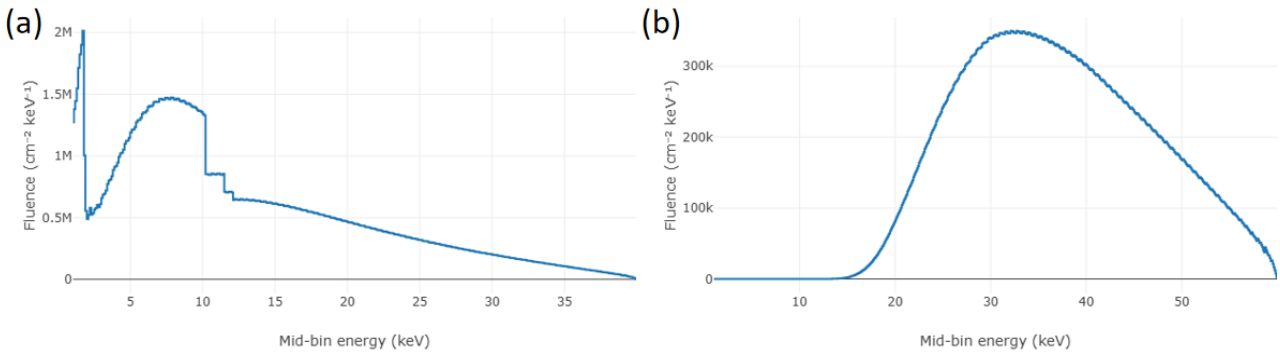


Figura 4-23. (a) Espectro de emisión de energía de rayos X operado a 40 kV para un target de tungsteno. (b) Espectro de emisión de energía de rayos X operado a 60 kV para un target de tungsteno y filtro de 3 mm de Al (para blindar la radiación de menor energía y los rayos X característicos del tungsteno). Gráficas generadas con la herramienta https://spekpy.smile.ki.se/.

4.4.2.2. Caracterizaciones, resultados y discusión

DETERMINACIÓN DE LA RESISTIVIDAD

El Set OX se midió en un sistema diferente, que no tiene caja de Faraday, por lo que los detectores se construyeron de forma levemente distinta. De todas formas se partió de los mismos productos BiSI y BiSI/C utilizados para el Set FQ. En este caso los alambres van adheridos a cobre para poder conectarlos a diferentes sistemas de medida con conectores de tipo cocodrilo. La ventaja de esta geometría del detector es que si algún contacto superior se despega, existen otros como sustitutos, o también se puede estudiar la conductividad/resistividad de forma transversal y paralela en la pastilla. Por contraparte, el tener diferentes geometrías de contactos en cada cara del detector hace que el campo eléctrico generado no sea uniforme.

Al tener dispositivos levemente diferentes, se determinó la resistividad para estos detectores DOX2 (usando BiSI/C como material activo) y DOX4 (usando solo BiSI como material activo) a partir de curvas I-V de corriente oscura, representadas en la Figura 4-24 como el Log de j_0 vs E, para visualizar ambas curvas así como se hizo en otros dispositivos (el comportamiento j_0 vs E nuevamente es no lineal). Se vuelve a observar una diferencia entre las resistividades de los diferentes materiales (Tabla 4-15), pero esta vez es solo de un orden de magnitud. Hay que considerar que estos detectores no sufrieron tratamiento térmico, a diferencia de los del Set FQ, por lo que esto podría explicar la menor diferencia observada.

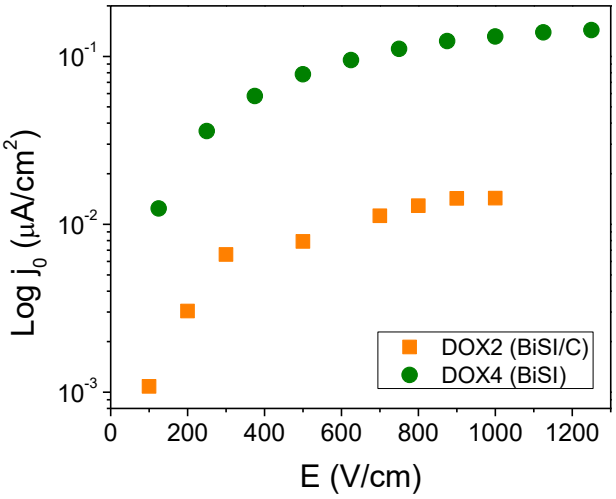


Figura 4-24. Logj_0 versus campo aplicado para los detectores DOX2 y DOX4.

Tabla 4-15. Resistividades calculadas para diferentes detectores, incluyendo DOX2 y DOX4.

Detector	Diámetro (mm)	ρ (Ω·cm) (orden)
D3 (BiSI/C 90/10)	6	10^{11}
D_BiSI (BiSI/C 100/0)	6	10^{9}
DFQ1 y DFQ2	13	10^{10}
DFQ3 y DFQ4	13	10^{8}
DOX2	13	10^{10}
DOX4	13	10^{7}

ESTUDIO DE LA RESPUESTA A LA RADIACIÓN IONIZANTE PRODUCIDA POR TUBOS DE RAYOS X

Detectores de BiSI/C

La primera prueba para ver si la radiación ionizante de baja energía (5-10 keV) interactuaba con los detectores prototipo produciendo una señal medible fue exitosa, ya que como se observa en la gráfica de la Figura 4-25a, **el experimento de encendido y apagado del tubo de rayos X muestra inequívocamente que la corriente generada en el detector aumenta cuando recibe rayos X, y baja a valores comparables a la corriente oscura luego de dejar de recibirlos.** Esto es muy importante porque con las fuentes de radiación ionizante puntuales utilizadas hasta ahora, no se obtuvo una respuesta significativa en un corto tiempo de medida para estos detectores de mayor tamaño. De la gráfica también es destacable que la respuesta del detector, es decir el aumento de corriente, se da con rapidez, por la forma de pulso quasi-cuadrada. Los defectos que se ven al inicio donde se observa un aumento y descenso de la corriente, no corresponden a un efecto del detector, sino que es un efecto del tubo de rayos X a potencias altas, debido al calentamiento del mismo (en la Figura AIV-11 del Anexo IV se muestra este efecto medido en un detector de Si). También se debe tomar en cuenta que el encendido y apagado de los rayos X es realizado manualmente, dando lugar a las leves diferencias de posición de los pulsos. Aun así, una ventaja de utilizar tubos de rayos X en vez de fuentes puntuales de radiación ionizante es la capacidad de irradiar y dejar de irradiar casi instantáneamente, para medir pulsos. A determinados voltajes se observa un aumento de la corriente oscura con el tiempo, indicando cierto nivel de migración electrónica[27] y efecto térmico[19]. Sin embargo, también se notan otras diferencias en valores de corriente de respuesta, con saltos de a pares de medidas (esto se observa mejor en la gráfica de la Figura 4-25b). Para lograr colectar los datos se tuvo que utilizar extensores de cables y

considerando que las corrientes medidas son muy bajas (el ruido del equipo es de 3 pA), no es de extrañar que entre medidas consecutivas no siempre se tenga un aumento lineal. Sin embargo en la tendencia general, graficada en la Figura 4-25b de I vs V tomando valores promedios de la región oscura y la región con respuesta de la gráfica en la Figura 4-25a, se observa una tendencia lineal de aumento de corriente con el voltaje tanto para la corriente oscura como para la corriente de respuesta, y la corriente de respuesta se va separando del ruido del detector a mayores voltajes. Sin embargo, aun llegando a campos eléctricos del mismo valor que para el Set FQ, no se logra llegar a una fotocorriente de saturación del detector. Es así que no se pudo calcular el producto μτ como sí se hizo para su análogo del Set FQ, remarcando la importancia del tratamiento térmico en la fabricación de las pastillas para el desempeño del correspondiente detector.

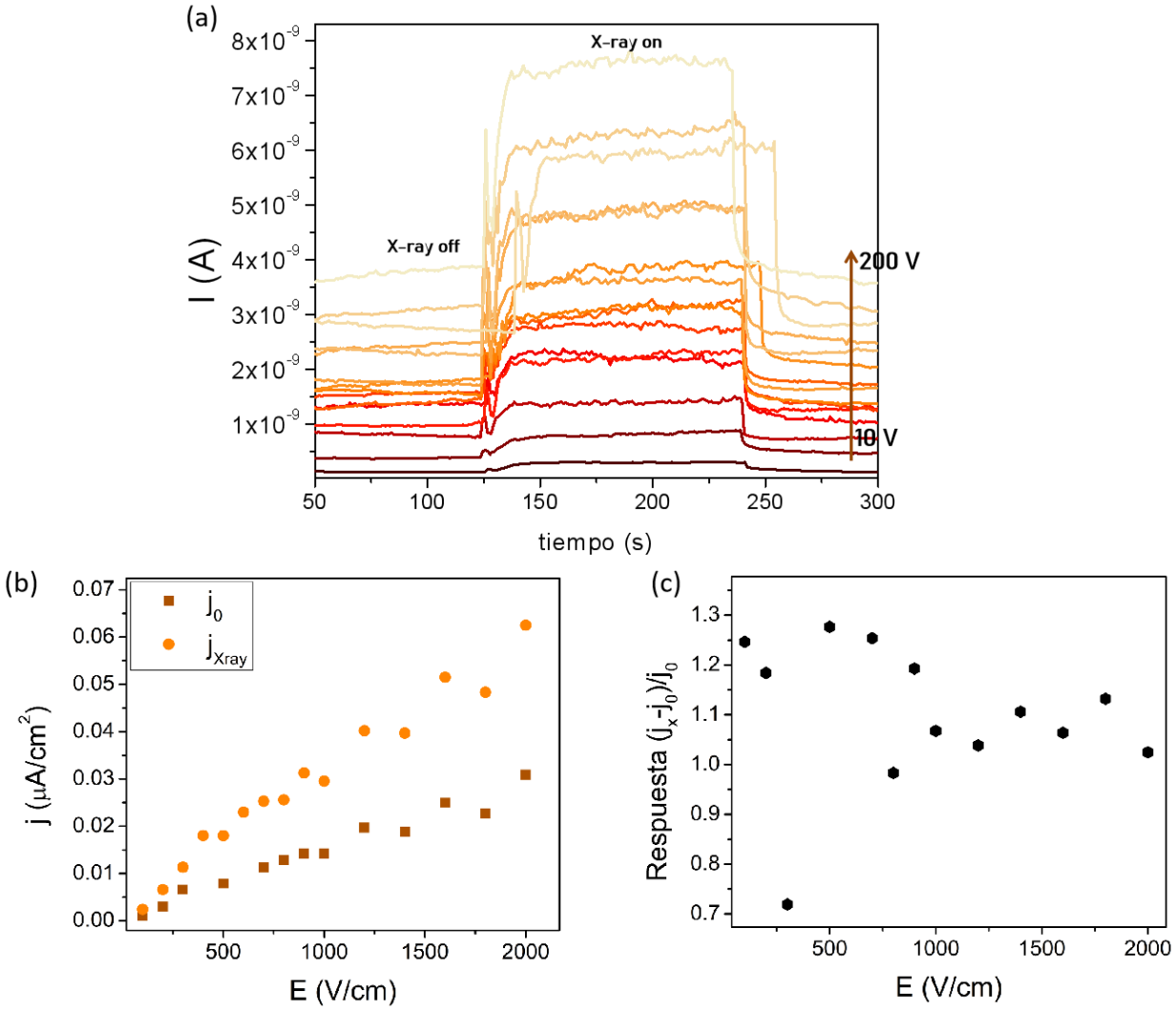


Figura 4-25. (a) Gráfico de corriente versus tiempo para DOX2 con voltaje aplicado en aumento de 10 en 10 V hasta 200 V, en régimen manual de apagado, encendido, y apagado del tubo de rayos

X. (b) Valores de densidad de corriente oscura y densidad de corriente generada por los rayos X para el detector DOX2 versus el campo aplicado (correspondiente con el voltaje de la gráfica a), tomadas a partir de valores promedios de la gráfica a. (c) Gráfica de respuesta $(j_X-j_0)/j_0$ versus campo aplicado para el detector DOX2 utilizando los valores promedios calculados en la gráfica b.

Al igual que lo observado para $(j-j_0)/j_0$ para la luz visible medida en los detectores DFQ, para el detector de BiSI/C DOX2 se mantiene en un valor constante a partir de los 100 V de trabajo (Figura 2-25c). Aunque para la radiación ionizante esta relación pareciera ser mayor que para la luz visible (para V≥100 V, valores de ~1.1 para rayos X y ~0.3 para luz visible), se está comparando detectores realizados con pastillas con diferentes condiciones, la más importante es la falta de tratamiento térmico que poseen las pastillas con las que se construyeron los detectores del Set OX. No obstante, el valor de resistividad obtenido a partir de la curva de corriente oscura I-V para DOX2, de 10^{10} Ω.cm como se mostró arriba, es del mismo orden que el detector DFQ2.

Cuando se sometió al detector DOX2 a rayos X de alrededor de 30 keV en energía, con el mismo target de tungsteno, pero **variando la dosis de forma incremental y a un voltaje fijo de 20 V, se observa una respuesta lineal del detector (Figura 4-25a), lo que es uno de los parámetros básicos en el funcionamiento de un detector de radiación ionizante[10,42].** En este caso no se pudo trabajar a voltajes mayores que 20 V por la disponibilidad de los equipos. Aun así, a un voltaje aplicado al detector tan bajo como 20 V se pudo observar una respuesta como muestra la Figura 4-25a. Con la variación de la tasa de dosis se puede obtener el parámetro de sensibilidad, que se define como:

$$S = \frac{\int [I_X(t) - I_0]dt}{D * V} \qquad \text{Ec. [4-7]}$$

Donde I_X es la corriente bajo iluminación con rayos X y I_0 es la corriente oscura. D es la tasa de dosis de los rayos X y V es el volumen de la muestra.

Es así como de la pendiente de la curva de la Figura 4-26a se obtiene la sensibilidad, expresada en unidades de μC/Gy.cm^2. Estos valores dependen de las magnitudes de fotocorriente neta obtenidas, por lo que al no ser relativo, una fotocorriente neta baja, dada por magnitudes bajas de corriente oscura, va a producir un valor de sensibilidad bajo. Al comparar diferentes materiales, debería tomarse en cuenta el orden de magnitud de la corriente oscura, para poder por lo menos

comparar con el criterio de qué "ruido" de señal se tiene. En este caso se obtuvo un valor de $6.11x10^3$ μC/Gy.cm^2, que se discutirá más adelante.

A partir de la gráfica de corriente medida versus tasa de dosis de radiación ionizante también se pueden obtener otros parámetros importantes, como por ejemplo la mínima tasa de dosis detectada (Lowest Detectable Dose, LoDD) que se puede relacionar con el Límite de Detección (L_D), que es el valor mínimo detectable con una probabilidad razonable de evitar falsos negativos. Este parámetro nos permite determinar cuanta es la mínima tasa de dosis de radiación que puede percibir el detector que sea estadísticamente significativa. Un menor L_D implica que se pueden utilizar menores dosis de radiación y ser detectadas, parámetro muy importante por ejemplo en aplicaciones médicas, donde siempre se intenta limitar la tasa de dosis de exposición a pacientes y trabajadores ocupacionalmente expuestos. El L_D se define originalmente como la ecuación 4-8[43]:

$$L_D = L_C + z_\beta\sqrt{2n_b}\left(1 + \frac{z_\alpha^2}{4n_b} + \frac{z_\alpha}{\sqrt{2n_b}}\sqrt{1 + \frac{z_\alpha^2}{8n_b}}\right)^{1/2} \quad \text{Ec. [4-8]}$$

Siendo L_C el límite crítico (nivel mínimo para diferenciar de la fluctuación del fondo), n_b las cuentas de la radiación de fondo (radiación siempre presente cuando no hay una fuente externa), z_β y z_α son valores críticos de la distribución normal estándar para los niveles de confianza dados (generalmente 95%), que considera los errores de tipo I (α, falso positivo) y y de tipo II (β, falso negativo).

Aplicando el método de Currie[43], Cao *et al.*[44] proponen un método denominado I_{dark} & I_{xray}, que a partir de la simplificación de $L_D=3.29\sigma_B$ (siendo σ_B la desviación estándar de la medida de radiación de fondo) se puede determinar el L_D para nuevos detectores con la ecuación de la relación-señal-ruido (SNR por sus siglas en ingles signal-to-noise-ratio) calculada como la ecuación 4-9[44]:

$$SNR = \frac{(\mathrm{I}-I_0)}{\sigma(I_0)} \quad \text{Ec. [4-9]}$$

Para un conjunto de datos donde la corriente oscura se mide varias veces, como sucede con las curvas I-t, se puede obtener una desviación estándar de acuerdo a la distribución de Gauss, porque si bien tenemos colección de electrones térmicos en el proceso físico de aplicar un campo eléctrico a un material semiconductor en un dispositivo detector como nuestro caso, la medida corresponde a una magnitud continua como lo es la corriente.

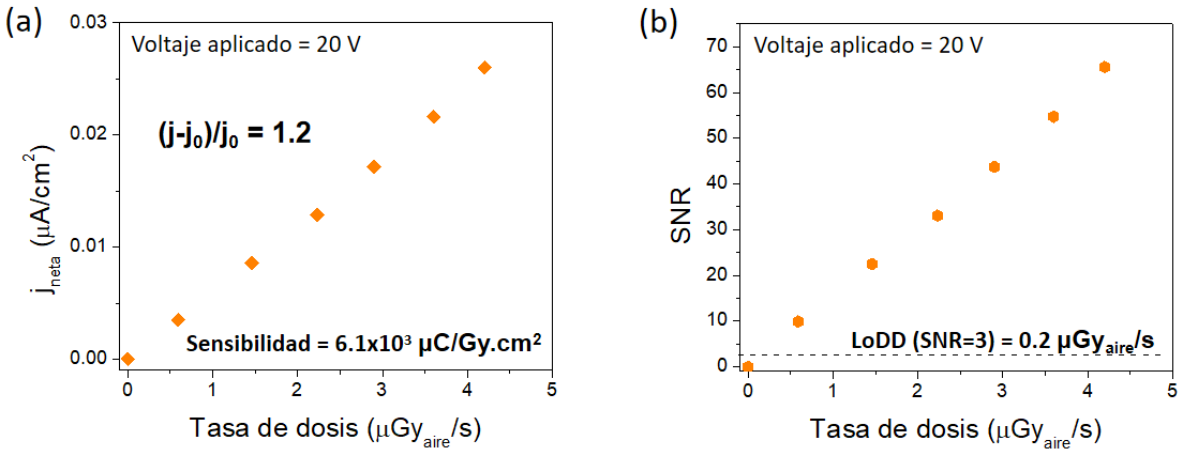


Figura 4-26. (a) Fotocorriente neta versus la tasa de dosis incremental para DOX2 y la sensibilidad calculada a partir de la gráfica. Medidas realizadas a 20 V. (b) SNR versus la tasa de dosis incremental para DOX2 con el LoDD marcado para un SNR=3. Medidas realizadas a 20 V.

Es así que del conjunto de datos obtenido de la corriente oscura a 20 V, se obtiene el promedio como el mejor valor representativo del valor real, y la desviación estándar según una distribución de Gauss. Para cada tasa de dosis se obtiene un valor de SNR y si se grafican estos valores versus la tasa de dosis (Figura 4-26b), se puede interpolar para un valor de SNR=3, es decir cuando la señal superaría 3 veces el valor de la corriente oscura, el LoDD. **En el caso del detector DOX2, el LoDD da un valor de tasa de dosis de 0.2 µGy/s, que se comparará con otros valores obtenidos en la literatura más adelante. Este valor es muy promisorio, indicando que el nanocompósito puede detectar tasas de dosis bajas de rayos X de baja energía, comparado por ejemplo con la dosis promedio en aplicaciones médicas de diagnóstico, que es de alrededor de 5 $\mu Gy_{aire}/s$[45].**

Detectores de BiSI

Para el detector hecho con BiSI se hizo el mismo experimento que con BiSI/C, y si bien se observó una respuesta a los rayos X de 9 keV, esta respuesta es mucho menor (del orden de 0.2), como se observa tanto en las gráficas de la Figura 4-27. En particular, en la Figura 4-27b se observa en mayor detalle la densidad de corriente de fotorrespuesta, la cual no presenta la misma tendencia que el detector de BiSI/C DOX2, y tampoco que su detector análogo de BiSI del Set FQ, DFQ4. En este caso, al ser las corrientes del orden de los µA, hay menos ruido y se obtiene una tendencia más constante para las curvas j_0 y j_{xray}.

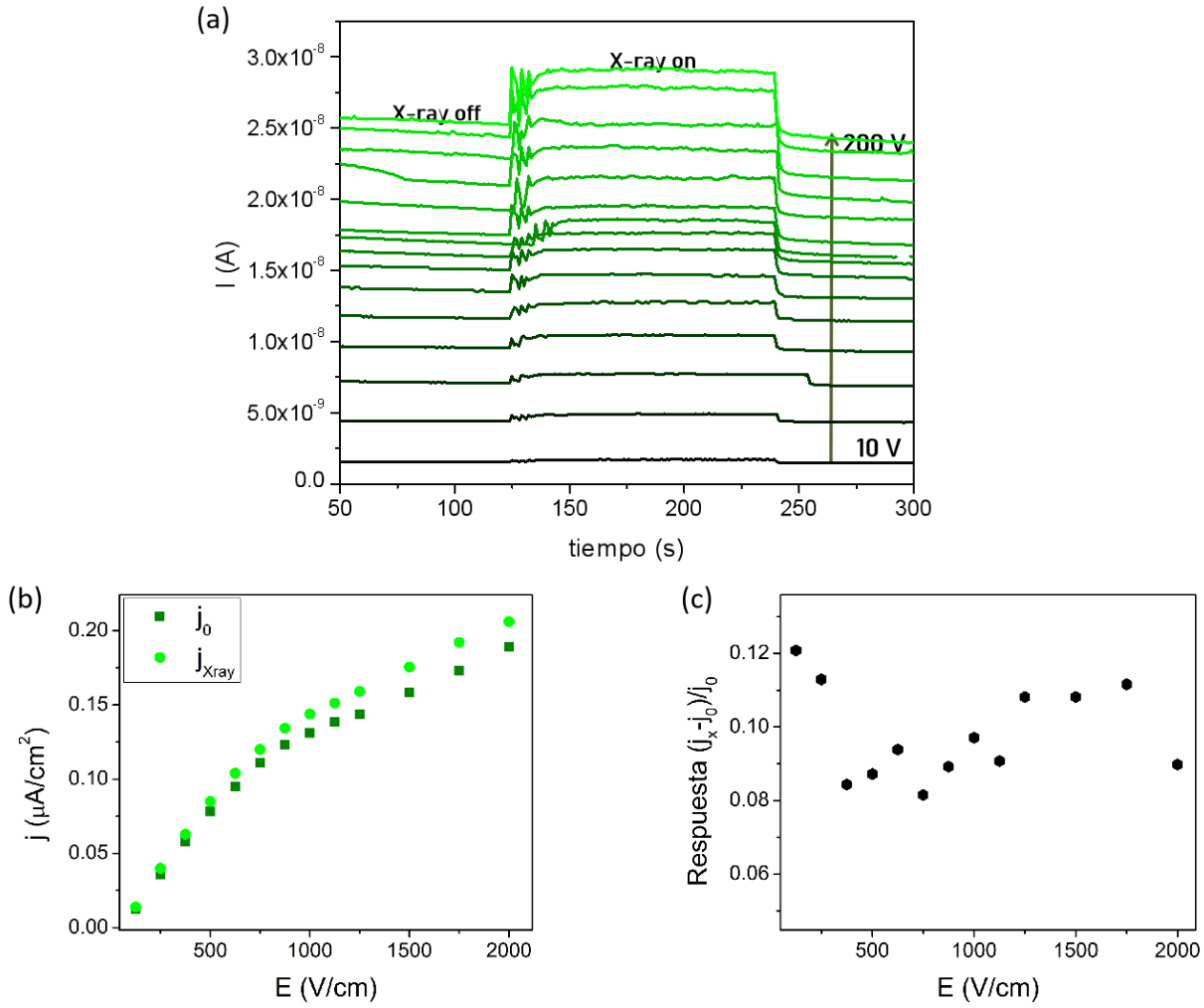


Figura 4-27. (a) Gráfico de corriente versus tiempo para el detector DOX4 con voltaje aplicado en aumento de 10 en 10 V hasta 200 V, en régimen manual de apagado, encendido, y apagado del tubo de rayos X. (b) Valores de densidad de corriente oscura y densidad de corriente generada por los rayos X para el detector DOX4 versus el campo aplicado (correspondiente con el voltaje de la gráfica a), tomadas a partir de valores promedios de la gráfica a. (c) Gráfica de $(j_X-j_0)/j_0$ vs campo aplicado para el detector DOX4 utilizando los valores promedios calculados en la gráfica b.

Considerando el comportamiento anómalo de la curva de j_0 vs E para el detector, donde el comportamiento no es lineal ni exponencial como se ha visto previamente, se construyó de nuevo la curva de corriente oscura vs voltaje a partir de medidas I-t. Se disminuyó en el diseño del experimento el número de cables y conexiones, que pueden generar ruidos. Para mantener las condiciones de medida de cuando se midió la respuesta, se realizaron curvas I_0-t, dejando estabilizar la corriente con un voltaje fijo durante 300 s y luego se construyó la curva j_0-E. En estas nuevas medidas se observa un comportamiento análogo a los otros detectores, levemente exponencial, y la resistividad calculada es la que se muestra en la Tabla 4-16 del orden de 10^7 Ω.cm

tanto para bajo como alto voltaje. Se midió luego de varios meses una curva I_0-V con un barrido de voltaje hasta 50 V y se obtuvo el mismo comportamiento y orden en el valor de resistividad. Esto es un orden de magnitud más bajo que el detector de la pastilla DFQ4, pero puede ser que la falta del tratamiento térmico sea la causa, siendo que para BiSI tiene un mayor efecto este tratamiento que para BiSI/C. Las curvas de j_0 vs E se pueden encontrar en la Figura AIV-12 del Anexo IV.

Cuando se sometió al detector DOX4 a rayos X aumentando la tasa de dosis y en un voltaje de trabajo de 20 V se observa una respuesta incremental. A diferencia de los detectores de BiSI/C, sin embargo, la respuesta no es lineal (Figura 4-28a). *A priori* se pensaría que el nanocompósito BiSI/C presenta mecanismos de transferencia de cargas diferentes al BiSI solo. Sin embargo, cuando se calcula el LoDD (Figura 4-28b), se obtiene un valor de 3.5 µGy/s, que se ubica por arriba de la zona que se podría describir como exponencial. Es entonces que se desprende de este dato, que **valores de densidad de corriente donde la tasa de dosis es menor a 3.5 µGy/s no son valores confiables y no necesariamente representan el comportamiento del detector de BiSI cuando se generan portadores de carga por excitación del material por la radiación ionizante.** En cuanto a la sensibilidad del dispositivo de BiSI solo, se obtuvo un valor de $1.47x10^5$ µC/Gy.cm^2, dos órdenes de magnitud por encima del nanocompósito BiSI/C. En este caso tampoco se llegó a una saturación del detector.

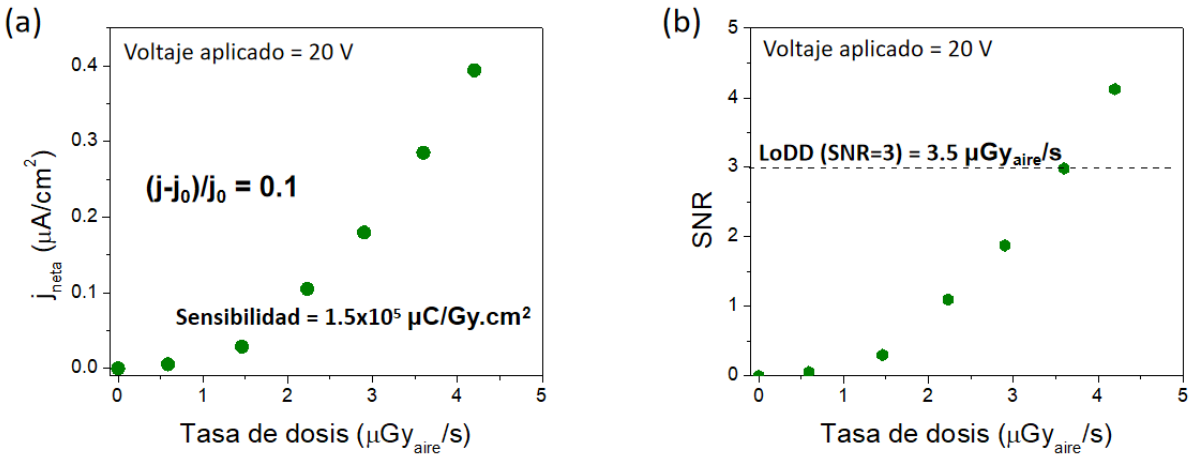


Figura 4-28. (a) Densidad de fotocorriente neta versus la tasa de dosis incremental para DOX4 y la sensibilidad calculada a partir de la gráfica. Medidas realizadas a 20 V. (b) SNR versus la tasa de dosis incremental para DOX4 con el LoDD marcado para un SNR=3. Medidas realizadas a 20 V.

Como se discutió arriba en la sección correspondiente al detector DOX2, la sensibilidad es un parámetro dependiente de la magnitud de fotocorriente neta, que a su vez depende de la corriente oscura. Es así que debido a su menor resistividad, el detector de BiSI tiene corrientes

oscuras del orden de µA, y eso hace que su valor de sensibilidad sea tanto más alto que el del detector de BiSI/C. Esta figura de mérito nos indica las cargas que se producen por unidad de tasa de dosis, pero mientras que el sistema de colección de cargas sea capaz de medir el orden de magnitud de corriente generada, el obtener un valor mayor no necesariamente indica un mejor detector. Por otro lado, dada la respuesta $(j-j_0)/j_0$ de 0.1 para DOX4, mostrada en la Figura 4-27c, donde se independiza del valor de la corriente oscura, comparada con una respuesta de 1.1 para DOX2 mostrada en la Figura 4-25a, comprobamos que **la respuesta del detector de BiSI/C es bastante superior a la de BiSI solo. Esto también se suma a la mayor resistividad, y al menor LoDD, donde para los detectores de BiSI/C tiene posibilidad de detectar un orden de magnitud menor de tasa de dosis de exposición que BiSI.** En la Tabla 4-16 se muestran las figuras de mérito calculadas para los detectores DOX2 y DOX4, comparadas frente a otros materiales similares estudiados para detección de radiación ionizante.

Tabla 4-16. Comparación de figuras de mérito de detectores de radiación ionizante reportada para diferentes materiales frente a BiSI/C y BiSI. N/R = No reportado.

Compuesto	Morfología	LoDD (µGy/s)	$E_{trabajo}$(V/cm)	ρ (Ω·cm)	Sensibilidad µC/Gy.cm²	Ref.
BiSI/C	Nano – pastilla	0.2	200	10^{10}	$6.1x10^3$	-
BiSI	Nano – pastilla	3.5	200	10^7	$1.5x10^5$	-
BiOI	Monocristal	0.022	278	10^{12}	$1.1x10^3$	[27]
$Cs_3Bi_2I_9$	Monocristal	0.13	500	10^{10}	$1.6x10^3$	[46]
$Cs_3Bi_2I_9$	Nano – pastilla	0.07	288	10^{10}	$0.58x10^3$	[8]
BiI_3	Monocristal	0.03	50	$\sim10^{10}$	$4.3x10^4$	[47]
BiI_3/polímero	Nano – pastilla	N/R	67	10^{12}	3.48	[41]
HgI_2	Film	10	100	10^{11}	$1.6x10^3$	[5]
HgI_2	Pastilla	N/R	2000	$\sim10^{13}$	$1.6x10^3$	[30]
$Cd_{1-x}Zn_xTe$	Film	0.014	100	10^{11}	$1.5x10^4$	[5]

Es interesante comparar por ejemplo el nanocompósito BiSI/C con el compuesto $Cs_3Bi_2I_9$,[46] que tienen similares figuras de mérito, pero este compuesto, recientemente propuesto como detector de rayos X, fue estudiado en forma de monocristal, lo que requiere un proceso de crecimiento largo que lleva varios días. Más recientemente el mismo compuesto se estudió en forma de detectores de pastilla de similares características a las de 13 mm presentadas aquí, con figuras de mérito levemente mejores. El monocristal de BiOI, que ya fue discutido en la parte de las pastillas de 6 mm de diámetro en cuanto a su valor de resistividad, reporta un LoDD superior, y una mayor

resistividad, lo que indica corrientes oscuras más bajas, pero sensibilidad comparable al BiSI/C. Sin embargo, una vez más el material con el que se construyó el detector es un monocristal, con el trabajo que conlleva obtenerlo. El BiI_3, que también ha sido estudiado como detector de rayos X y se ha mencionado en esta tesis, ha sido más bien reportado como monocristal[47] o film[48–50], pero existen algunos trabajos que los estudian en forma de pastillas[41,51], con algunos parámetros determinados que todavía no llegan a compararse con su análogo monocristalino. Como ya se comparó anteriormente, de detectores en etapa comercial como CdTe o CdZnTe no se han encontrado datos de detectores hechos con pastillas, ya que esta forma de construir detectores de radiación ionizante es bastante novedosa y está empezando a cobrar relevancia con los materiales inspirados en las MHP. Sin embargo a los efectos de comparación, podemos ver que para films de HgI_2 (en este caso también pastillas) o $Cd_{1-x}Zn_xTe$, los valores primariamente obtenidos para los detectores aquí reportados son alentadores.

Finalmente, queda por discutir la detección de rayos X de baja energía en contraposición a la no detección de energía gamma de mayores energías. Para esto una vez más se dirige a observar la gráfica del coeficiente de atenuación de BiSI.

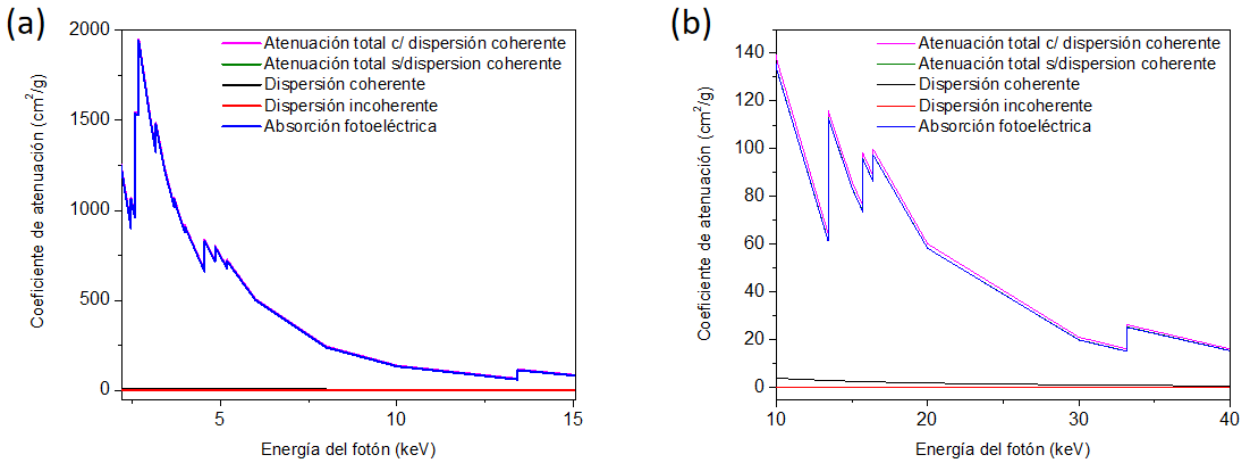


Figura 4-29. Diagrama de coeficiente de atenuación para los diferentes tipos de interacciones entre BiSI y fotones de energía en el rango 0-20 keV.

Para las energías bajas entre 5-10 keV, que se usaron para medir la dependencia del voltaje con la respuesta a rayos X, se tiene un valor entre 200-300 cm^2/g (Figura 4-28a). Para una energía alrededor de 30 keV (Figura 4-26b) que se usaron para medir la dependencia con la dosis de radiación, se tiene un coeficiente de atenuación de ~20 cm^2/g. Por otro lado, para 60 keV como es la energía de emisión del ^{241}Am, se tiene un valor de 5.6 cm^2/g, y para los rayos X característicos del ^{241}Am que se encuentran entre 10-20 keV se tiene un coeficiente mayor a 50 cm^2/g. También hay que tener en cuenta que la tasa de dosis máxima a la que se llegó con la fuente puntual de

^{241}Am fue de 1x10^{-3} μGy_{aire}/s, dos órdenes de magnitud menor al menor valor de LoDD obtenido, que fue para el detector de BiSI/C DOX2. La baja tasa de dosis de la fuente puntual, determina que no sea una fuente de radiación ionizante adecuada para los detectores en estudio.

4.5. CONCLUSIONES PARCIALES Y PERSPECTIVAS

Este trabajo demuestra una de las tantas aplicaciones optoelectrónicas que se pueden estudiar para el BiSI y el nanocompósito BiSI/C nanoestructurado, en particular la detección de luz visible y rayos X a baja energía. El estudio preliminar de las pastillas pequeñas determinó que aplicar un prensado isostático junto con un tratamiento térmico a la pastilla mejora considerablemente las propiedades del detector, aunque la falta del tratamiento térmico no impide la detección de radiación ionizante, como se vio en los detectores construidos con pastillas del Set OX. Es muy importante la comparación entre los dos materiales, BiSI y BiSI/C, donde se determinó indefectiblemente el efecto positivo en el desempeño del detector de las partículas amorfas de carbono, que disminuyen la corriente oscura de los detectores considerablemente pero sin comprometer la colección de los portadores de carga generados por la radiación ionizante. Es de esta forma que se reduce el ruido y se obtiene una mejor respuesta, ya sea con aumento de voltaje o de tasa de dosis de exposición. No solo el nanocompósito genera un dispositivo mejor a nivel optoelectrónico, sino que la pastilla es más robusta mecánicamente que los films por ejemplo. La fabricación de pastillas representa una simplificación enorme a la hora de crear un dispositivo, porque no se ve afectado por los problemas que aquejan al crecimiento de monocristales, como son el prolongado tiempo de crecimiento, entre otros. Por otro lado los films también tienen sus complicaciones (como se discutió extensamente en el Capítulo 3 de esta tesis) a la hora de obtener una cobertura homogénea, de no generar un cortocircuito por defectos del film, por nombrar algunos ejemplos. Las pastillas además de ser sencillas de fabricar, son mucho más versátiles y abren un enorme abanico de posibilidades de optimización: se puede variar la geometría del dispositivo y no se está atado al hábito del monocristal; se puede profundizar en la optimización de su prensado para por ejemplo lograr un mayor sinterizado, utilizando diferentes temperaturas o tiempos de prensado y/o tratamiento térmico, o mezclar compuestos semiconductores para mejorar las propiedades del material detector. El nanocompósito de material semiconductor con partículas amorfas abre una nueva rama de estudios en el Grupo. Con los promisorios resultados obtenidos, será pertinente ahondar en el estudio de las propiedades

eléctricas para poder extender su aplicación a otros materiales semiconductores. Como ya se mencionó, la unión material detector-contacto es muy importante en el comportamiento del detector, y aunque esto quedó fuera del alcance de la tesis, se debe optimizar el metal del contacto para un dispositivo futuro funcional, y estudiar posibilidades como un contacto de diodo. La respuesta directa de los detectores estudiados a radiación X de pocos keV es clara y con un bajo límite de detección, en particular para el nanocompósito BiSI/C, que permite detectar (y por tanto trabajar) con menores tasas de dosis de radiación ionizante. Los rangos de energía a los que los detectores dan una respuesta a la radiación ionizante, entre 5-30 kV, que pueden penetrar materiales con densidades moderadas, indican que estos detectores pueden encontrar aplicación por ejemplo en la medición precisa de dosis en procedimientos de radiología diagnóstica y protección radiológica, en el monitoreo de exposición a radiación en laboratorios y entornos industriales[10]. Asimismo, la posibilidad de fabricar dispositivos de pequeño tamaño hace que sean aptos para incluirlos en dispositivos portátiles.

4.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) Lawaczeck, R.; Arkadiev, V.; Diekmann, F.; Krumrey, M. Monochromatic X-Rays in Digital Mammography. *Invest. Radiol.* **2005**, *40* (1), 33–39.

(2) Aguiar, I.; Pérez Barthaburu, M. E.; Mombrú, M.; Bentos Pereira, H.; Fornaro, L. Sintering of BiI3 Nanoparticles: A New Procedure for Fabricating Direct Ionizing Radiation Detectors. In *IEEE 2014 NSS/MIC*; 2014; pp R08-62.

(3) Pérez Barthaburu, M.; Galain, I.; Aguiar, I.; Bentos Pereira, H.; Fornaro, L. HgI_2 Nanostructures Obtained Hydrothermally for Application in Ionizing Radiation Detection. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2016**, *49* (44), 445309. https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/44/445309.

(4) Aguiar, I.; Mombrú, M.; Barthaburu, M. P.; Pereira, H. B.; Fornaro, L. Influence of Solvothermal Synthesis Conditions in BiSI Nanostructures for Application in Ionizing Radiation Detectors. *Mater. Res. Express* **2016**, *3* (2), 025012. https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/2/025012.

(5) Dudipala, K. R.; Le, T.-H.; Nie, W.; Hoye, R. L. Z.; Dudipala, K. R.; Hoye, R. L. Z.; Le, T.-H.; Nie, W. Halide Perovskites and Their Derivatives for Efficient, High-Resolution Direct Radiation Detection: Design Strategies and Applications. *Adv. Mater.* **2024**, *36* (8), 2304523. https://doi.org/10.1002/ADMA.202304523.

(6) Li, F.; Wang, H.; Chen, Z.; Liu, X.; Wang, P.; Zhang, W.; Dong, H.; Fu, J.; Wang, Z.; Shao, Y. Aging CsPbBr3 Nanocrystal Wafer for Ultralow Ionic Migration and Environmental Stability for Direct X-Ray Detection. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, *16* (8), 10344–10351. https://doi.org/10.1021/acsami.3c16870.

(7) Yang, B.; Pan, W.; Wu, H.; Niu, G.; Yuan, J. H.; Xue, K. H.; Yin, L.; Du, X.; Miao, X. S.; Yang, X.; et al. Heteroepitaxial Passivation of Cs2AgBiBr6 Wafers with Suppressed Ionic Migration for X-Ray Imaging. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1). https://doi.org/10.1038/S41467-019-09968-3.

(8) Zhang, C.; Zhang, C. Direct Conversion X-Ray Detectors with High Sensitivity at Low Dose Rate Based on All-Inorganic Lead-Free Perovskite Wafers. *Detection* **2022**, *9* (2), 13–27. https://doi.org/10.4236/DETECTION.2022.92002.

(9) Berger, M. J.; Hubbell, J. H.; Seltzer, S. M.; Chang, J.; Coursey, J. S.; Sukumar, R.; Zucker, D. S.; Olsen, K. XCOM: Photon Cross Section Database (Version 1.5). National Institute of Standars and Technology 2010. https://doi.org/https://dx.doi.org/10.18434/T48G6X.

(10) Knoll, G. F. *Radiation Detection and Measurement*; John Wiley, 2010.

(11) Sitepu, H.; Prask, H. J.; Vaudin, M. D. TEXTURE CHARACTERIZATION IN X-RAY AND NEUTRON

POWDER DIFFRACTION DATA USING THE GENERALIZED SPHERICAL-HARMONIC. *Adv. X-ray Anal.* **2001**, *44*, 241–246.

(12) Wald, F. V.; Bullitt, J.; Bell, R. O. Bi2S3 as a High Z Material for Y-Ray Detectors. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **1975**, *22* (1), 246–250. https://doi.org/10.1109/TNS.1975.4327646.

(13) Nambiar, S.; Osei, E. K.; Yeow, J. T. W. Bismuth Sulfide Nanoflowers for Detection of X-Rays in the Mammographic Energy Range. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 9440. https://doi.org/10.1038/srep09440.

(14) Hahn, N. T.; Self, J. L.; Mullins, C. B. BiSI Micro-Rod Thin Films: Efficient Solar Absorber Electrodes? *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (11), 1571–1576. https://doi.org/10.1021/jz300515p.

(15) Nitsche, R.; Merz, W. J. Photoconduction in Ternary V-VI-VII Compounds. *J. Phys. Chem. Solids* **1960**, *13* (1–2), 154–155. https://doi.org/10.1016/0022-3697(60)90136-0.

(16) Nishimura, N.; Suzuki, H.; Higashi, M.; Abe, R. A Pressure-Assisted Low Temperature Sintering of Particulate Bismuth Chalcohalides BiSX (X = Br, I) for Fabricating Efficient Photoelectrodes with Porous Structures. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2021**, *413*, 113264. https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2021.113264.

(17) Sellin, P. J. Recent Advances in Compound Semiconductor Radiation Detectors. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2003**, *513* (1–2), 332–339. https://doi.org/10.1016/J.NIMA.2003.08.058.

(18) Rault, M.; Binet, L.; Gourier, D.; Wallez, G.; Ponpon, J.-P.; Biava, D.; Inglese, J.-M.; Barboux, P. Textured α-HgI2 Ceramics for Sensitive X-Ray Detection. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2016**, *808*, 35–40. https://doi.org/10.1016/j.nima.2015.11.032.

(19) Sze, S. M.; Ng, K. K. Physics of Semiconductor Devices. *Phys. Semicond. Devices* **2006**. https://doi.org/10.1002/0470068329.

(20) Ran, Z.; Wang, X.; Li, Y.; Yang, D.; Zhao, X.-G.; Biswas, K.; Singh, D. J.; Zhang, L. Bismuth and Antimony-Based Oxyhalides and Chalcohalides as Potential Optoelectronic Materials. *npj Comput. Mater.* **2018**, *4* (1), 14. https://doi.org/10.1038/s41524-018-0071-1.

(21) Wibowo, A. C.; Malliakas, C. D.; Liu, Z.; Peters, J. A.; Sebastian, M.; Chung, D. Y.; Wessels, B. W.; Kanatzidis, M. G. Photoconductivity in the Chalcohalide Semiconductor, SbSeI: A New Candidate for Hard Radiation Detection. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (12), 7045–7050. https://doi.org/10.1021/ic401086r.

(22) Ruske, F.; Roczen, M.; Lee, K.; Wimmer, M.; Gall, S.; Hüpkes, J.; Hrunski, D.; Rech, B.

Improved Electrical Transport in Al-Doped Zinc Oxide by Thermal Treatment. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107* (1), 013708. https://doi.org/10.1063/1.3269721.

(23) Bai, X.-M.; Voter, A. F.; Hoagland, R. G.; Nastasi, M.; Uberuaga, B. P. Efficient Annealing of Radiation Damage near Grain Boundaries via Interstitial Emission. *Science* **2010**, *327* (5973), 1631–1634. https://doi.org/10.1126/science.1183723.

(24) Hartner, S.; Schwesig, D.; Plümel, I.; Wolf, D. E.; Lorke, A.; Wiggers, H. Electrical Transport in Semiconductor Nanoparticle Arrays: Conductivity, Sensing and Modeling; Springer, Berlin, Heidelberg, 2012; pp 231–271. https://doi.org/10.1007/978-3-642-28546-2_10.

(25) Mombrú Frutos, M.; Pérez Barthaburu, M. E.; Fornaro, L.; Aguiar, I. Bismuth Chalcohalide-Based Nanocomposite for Application in Ionising Radiation Detectors. *Nanotechnology* **2020**, *31* (22), 225710. https://doi.org/10.1088/1361-6528/AB7675.

(26) Wibowo, A. C.; Malliakas, C. D.; Liu, Z.; Peters, J. A.; Sebastian, M.; Chung, D. Y.; Wessels, B. W.; Kanatzidis, M. G. Photoconductivity in the Chalcohalide Semiconductor, SbSeI: A New Candidate for Hard Radiation Detection. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (12), 7045–7050. https://doi.org/10.1021/ic401086r.

(27) Jagt, R. A.; Bravić, I.; Eyre, L.; Gałkowski, K.; Borowiec, J.; Dudipala, K. R.; Baranowski, M.; Dyksik, M.; van de Goor, T. W. J.; Kreouzis, T.; et al. Layered BiOI Single Crystals Capable of Detecting Low Dose Rates of X-Rays. *Nat. Commun. 2023 141* **2023**, *14* (1), 1–12. https://doi.org/10.1038/s41467-023-38008-4.

(28) Li, S.; Xu, L.; Kong, X.; Kusunose, T.; Tsurumachi, N.; Feng, Q. Bismuth Chalcogenide Iodides Bi13S18I2 and BiSI: Solvothermal Synthesis, Photoelectric Behavior, and Photovoltaic Performance. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (11), 3821–3829. https://doi.org/10.1039/C9TC05139B.

(29) Barthaburu, M. P.; Galain, I.; Aguiar, I.; Bentos Pereira, Heinkel Fornaro, L. HgI2 Nanostructures Obtained Hydrothermally for Application in Ionizing Radiation Detection. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2016**, *49*, 445309. https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/44/445309.

(30) Rault, M.; Binet, L.; Gourier, D.; Wallez, G.; Ponpon, J. P.; Biava, D.; Inglese, J. M.; Barboux, P. Textured α-HgI2 Ceramics for Sensitive X-Ray Detection. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2016**, *808*, 35–40. https://doi.org/10.1016/J.NIMA.2015.11.032.

(31) Fornaro, L. DETECTORES DE RADIACIÓN DE APLICACIÓN EN CONTEO, ESPECTROMETRÍA E IMAGENOLOGÍA DE RADIACIÓN X y Gamma A TEMPERATURA AMBIENTE: ESTUDIO DEL CASO DETECTORES DE YODURO DE MERCURIO (Tesis de Doctorado En Química),

Universidad de la República, 2008.

(32) Hecht, K. Zum Mechanismus Des Lichtelektrischen Primärstromes in Isolierenden Kristallen. *Zeitschrift für Phys.* **1932**, *77* (3–4), 235–245. https://doi.org/10.1007/BF01338917/METRICS.

(33) MaIm, H. L. A Mercuric Iodide Gamma-Ray Spectrometer. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **1972**, *19* (3), 263–265. https://doi.org/10.1109/TNS.1972.4326735.

(34) Saito, T.; Iwasaki, T.; Kurosawa, S.; Yoshikawa, A.; Den, T. BiI3 Single Crystal for Room-Temperature Gamma Ray Detectors. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2016**, *806*, 395–400. https://doi.org/10.1016/J.NIMA.2015.10.036.

(35) Uxa, Š.; Grill, R.; Belas, E. Evaluation of the Mobility-Lifetime Product in CdTe and CdZnTe Detectors by the Transient-Current Technique. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114* (9). https://doi.org/10.1063/1.4819891/372176.

(36) Opanasyuk, A.; Kurbatov, D.; Znamenshchykov, Y.; Diachenko, O.; Ivashchenko, M. CdTe-/CdZnTe-Based Radiation Detectors BT - Handbook of II-VI Semiconductor-Based Sensors and Radiation Detectors: Vol. 3: Sensors, Biosensors and Radiation Detectors; Korotcenkov, G., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2023; pp 35–73. https://doi.org/10.1007/978-3-031-24000-3_2.

(37) Yu, J.; Luo, Y.; Tian, N.; Liu, Y.; Yang, Z.; Pi, J.; Li, L.; Zheng, R.; Wang, C.; Frank, S. (; et al. Large Scale Lead-Free Perovskite Polycrystalline Wafer Achieved by Hot-Pressed Strategy for High-Performance X-Ray Detection. *Adv. Mater.* **2025**, *37* (4), 2413709.

(38) Sugathan, V.; Ghosh, B.; Harikesh, P. C.; Kotha, V.; Vashishtha, P.; Salim, T.; Yella, A.; Mathews, N. Synthesis of Bismuth Sulphoiodide Thin Films from Single Precursor Solution. *Sol. Energy* **2021**, *230*, 714–720. https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2021.10.041.

(39) Farooq, S.; Feeney, T.; Mendes, J. O.; Krishnamurthi, V.; Walia, S.; Della Gaspera, E.; van Embden, J. High Gain Solution-Processed Carbon-Free BiSI Chalcohalide Thin Film Photodetectors. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (52). https://doi.org/10.1002/ADFM.202104788.

(40) Sun, H.; Xiao, X.; Celorrio, V.; Guo, Z.; Hu, Y.; Kirk, C.; Robertson, N. A Novel Method to Synthesize BiSI Uniformly Coated with RGO by Chemical Bonding and Its Application as a Supercapacitor Electrode Material. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (27), 15452–15461. https://doi.org/10.1039/d1ta02988f.

(41) Chaudhari, R.; Kant, C. R. Defects Studies of BiI3-Polymer Composites with Carbon Fillers to

Achieve Better Charge Transportation for Direct X-Ray Detectors. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2023**, *163*, 107555. https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2023.107555.

(42) Owens, A. Compound Semiconductor Radiation Detectors. *Compd. Semicond. Radiat. Detect.* **2016**, 1–522. https://doi.org/10.1201/B11943/COMPOUND-SEMICONDUCTOR-RADIATION-DETECTORS-ALAN-OWENS/ACCESSIBILITY-INFORMATION.

(43) Currie, L. A. Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination: Application to Radiochemistry. *Anal. Chem.* **1968**, *40* (3), 586–593. https://doi.org/10.1021/AC60259A007/ASSET/AC60259A007.FP.PNG_V03.

(44) Pan, L.; Shrestha, S.; Taylor, N.; Nie, W.; Cao, L. R. Determination of X-Ray Detection Limit and Applications in Perovskite X-Ray Detectors. *Nat. Commun. 2021 121* **2021**, *12* (1), 1–9. https://doi.org/10.1038/s41467-021-25648-7.

(45) ICRP Publication 103 (2007) – The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection.

(46) Zhang, Y.; Liu, Y.; Xu, Z.; Ye, H.; Yang, Z.; You, J.; Liu, M.; He, Y.; Kanatzidis, M. G.; Liu, S. (Frank). Nucleation-Controlled Growth of Superior Lead-Free Perovskite Cs3Bi2I9 Single-Crystals for High-Performance X-Ray Detection. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 2304. https://doi.org/10.1038/s41467-020-16034-w.

(47) Zhuang, R.; Cai, S.; Mei, Z.; Liang, H.; Zhao, N.; Mu, H.; Yu, W.; Jiang, Y.; Yuan, J.; Lau, S.; et al. Solution-Grown BiI/BiI3 van Der Waals Heterostructures for Sensitive X-Ray Detection. *Nat. Commun. 2023 141* **2023**, *14* (1), 1–10. https://doi.org/10.1038/s41467-023-37297-z.

(48) Cuña, A.; Saucedo, E.; Noguera, A.; Aguiar, I.; Rodríguez, M.; Fornaro, L. Purification of Bismuth Tri-Iodide as Material for Radiation Detector Purposes. In *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*; 2003; Vol. 5.

(49) Fornaro, L.; Aguiar, I.; Sasen, N.; Pérez, M.; Noguera, A. Improving the Detection Performance of Heavy Metal Halides Films by Surface Treatment. In *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*; 2010; pp 3793–3796.

(50) Aguiar, I.; Kröger, S.; Fornaro, L. Bismuth Tri-Iodide Polycrystalline Films for X-Ray Direct and Digital Imagers. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2009**, *610* (1), 332–334. https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.05.184.

(51) Chaudhari, R.; Venkatraman, V.; Ravi Kant, C. Analysis of Photocurrent Trends in Hybrid PS-BiI3 Composites for Direct X-Ray Detector via Linear Regression Model. *Compos. Commun.* **2023**, *42*. https://doi.org/10.1016/j.coco.2023.101681.

CAPÍTULO 5:

CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

El trabajo presentado en esta tesis comprende un exhaustivo estudio de la producción de nanoestructuras de calcohalogenuros de bismuto, en particular de BiSI, en forma 1-D como nanovarillas, depositadas como films, y 3-D como nanocompósitos en pastillas. Además, se estudiaron propiedades optoelectrónicas y la aplicación de estas nanoestructuras en detectores de radiación ionizante. Es así que se amplió la biblioteca de semiconductores estudiados en el Grupo de Investigación donde se realizó esta tesis, sumando el BiSI y el $Bi_{19}S_{27}I_3$ a los ya estudiados CdTe, HgI_2, HgS, $HgBr_2$, HgBrI, PbI_2, PbS, BiI_3 y Bi_2S_3. De esta forma se continuó en la dirección de estudiar compuestos semiconductores basados en bismuto, dejando de lado compuestos de metales pesados tóxicos como Hg o Pb.

El presente trabajo demostró la viabilidad del Bi_2S_3 como precursor auto sacrificable para la síntesis de BiSI mediante un método eficiente y con baja demanda en términos de tiempo y energía. Se identificó la importancia del solvente y la especiación química del yodo, así como el impacto de la temperatura en la composición final del material. Se logró optimizar la síntesis utilizando un reactor abierto en vez de un reactor autoclave, reduciendo significativamente el tiempo de reacción y evitando la formación de compuestos secundarios. El estudio permitió profundizar en la química del bismuto en solventes polares y su interacción con especies de azufre, yodo y oxígeno, lo cual es crucial para el desarrollo de estos nuevos materiales semiconductores con aplicaciones en energías renovables y remediación ambiental. Además, se exploró la relación entre calcohalogenuros y calcogenuros, lo que sugiere la posibilidad de extender estos métodos a la síntesis de otros nanocristales. Finalmente, se destacó la relevancia del BiSI como semiconductor con buenas propiedades de absorción de radiación visible y la potencial aplicabilidad en dispositivos optoelectrónicos.

El estudio de la deposición de films de BiSI evidenció los desafíos para obtener estructuras orientadas y con buena adherencia. Se evaluaron diversos métodos, todos con posibilidad de optimización, incluyendo *drop-casting*, deposición por reacción en solución y PVD, cada

uno con sus ventajas y limitaciones. Se determinó que el método de CVD reaccionando Bi_2S_3 con BiI_3 es el más prometedor, ya que permite direccionar la morfología de los nanocristales y presenta buena adherencia del film, quedando sólo optimizar la eficiencia de conversión de un material en otro. Sin embargo la formación de un film híbrido de Bi_2S_3 y BiSI orientado presenta posibilidades interesantes. Asimismo, se resaltó la importancia del sustrato en el crecimiento cristalino y se propuso investigar su influencia en la orientación de las nanovarillas y la conducción de carga, lo que puede ser crucial para aplicaciones en detectores de radiación y celdas solares.

Se demostró la aplicabilidad del BiSI y del nanocompósito BiSI/C en la detección de luz visible, y rayos X y gamma de baja energía. Se encontró que el prensado isostático y el tratamiento térmico mejoran el desempeño del detector al reducir la corriente oscura sin comprometer la recolección de carga. La incorporación de partículas de carbono amorfo en el nanocompósito mejoró la respuesta a la radiación ionizante así como la estabilidad mecánica del dispositivo. Se concluyó que la fabricación de pastillas es un método viable de producción de detectores y ofrece una mayor versatilidad en términos de diseño y optimización que el crecimiento de monocristales.

Para $Bi_{19}S_{27}I_3$ se desarrolló y estudió una novedosa síntesis en solución acuosa, con interesantes morfologías hasta ahora no reportadas para este compuesto. Además, se determinó la influencia del PEG como *capping agent* en la dirección de la morfología de los nanocristales. Así como para BiSI, se estudiaron las propiedades optoelectrónicas, aportando mayor conocimiento sobre un compuesto del cual todavía hay escasos reportes.

El trabajo realizado hasta ahora es exhaustivo y es una fuente de conocimiento sobre calcohalogenuros de bismuto. Asimismo, abre una gran cantidad de caminos en el desarrollo de nanomateriales semiconductores para aplicaciones tecnológicas. Empezando por estudiar los nanocristales sintetizados tanto de BiSI como de $Bi_{19}S_{27}I_3$ en fotocatálisis, intentando mejorar los resultados reportados hasta ahora. En el área de films se presentaron apenas las posibilidades de films de BiSI, y todos los métodos estudiados requieren optimización, sin contar el estudio de las propiedades optoelectrónicas de los compuestos en este tipo de geometría de films. Sería interesante incluso estudiar estos films como dispositivos fotodetectores, en celdas solares, y compararlos con las pastillas en

su desempeño como detectores de radiación ionizante. En el caso de las pastillas, las figuras de mérito determinadas para BiSI y BiSI/C son una primera aproximación y para poder posicionar a este nanomaterial como un verdadero competidor de materiales ya en etapa comercial, hace falta por ejemplo continuar investigando la respuesta de estos detectores a energías y tasas de dosis mayores, y explorar la optimización de los contactos eléctricos para mejorar su rendimiento general. También está la posibilidad de mejorar el tratamiento térmico.

Por supuesto que una gran interrogante que queda en esta tesis es el rol del carbono amorfo en el nanocompósito BiSI/C. Si bien se comenzó a estudiar su influencia, considerando que el desempeño del detector es mejor que para BiSI solo, es más que necesario estudiar exhaustivamente el rol que cumple en el detector y determinar si se puede ajustar la composición BiSI:C para mejorar el dispositivo. Sería interesante extrapolar este estudio al $Bi_{19}S_{27}I_3$, que como tiene un valor de band gap bajo como para utilizarlo en detección de radiación ionizante a temperatura ambiente, el efecto del agregado de carbono puede ser de mucha relevancia.

Hasta ahora sólo se discutieron los calcohalogenuros de BiSI en su forma pura, pero cada vez más se están desarrollando y estudiando heterocompuestos que permiten aprovechar las mejores propiedades de los semiconductores y muchas veces generar efectos sinérgicos que resulten en una mejora importante en las aplicaciones a estudiar. Un ejemplo notable y discutido en la introducción es en la fotocatálisis. Considerando cómo se demostró en esta tesis que el BiSI, $Bi_{19}S_{27}I_3$, Bi_2S_3 y BiI_3 están muy relacionados y muchas veces la formación de uno acarrea la formación de los otros, no hay que descartar los productos de síntesis o deposición de films que contienen más de un compuesto, ya que se podría estar frente a un heterocompuesto con propiedades mejoradas para alguna de las aplicaciones discutidas a lo largo de esta tesis.

En resumen, se espera con esta tesis contribuir al desarrollo de diversas nanoestructuras de calcohalogenuros de bismuto, en cuanto a su caracterización morfológica y estructural, y en cuanto a sus propiedades optoelectrónicas. También se espera aportar a posibles aplicaciones de las nanoestructuras estudiadas, en especial a su respuesta a la luz visible, y a su utilización en detección de radiación X y Gamma de baja energía.

ANEXO I

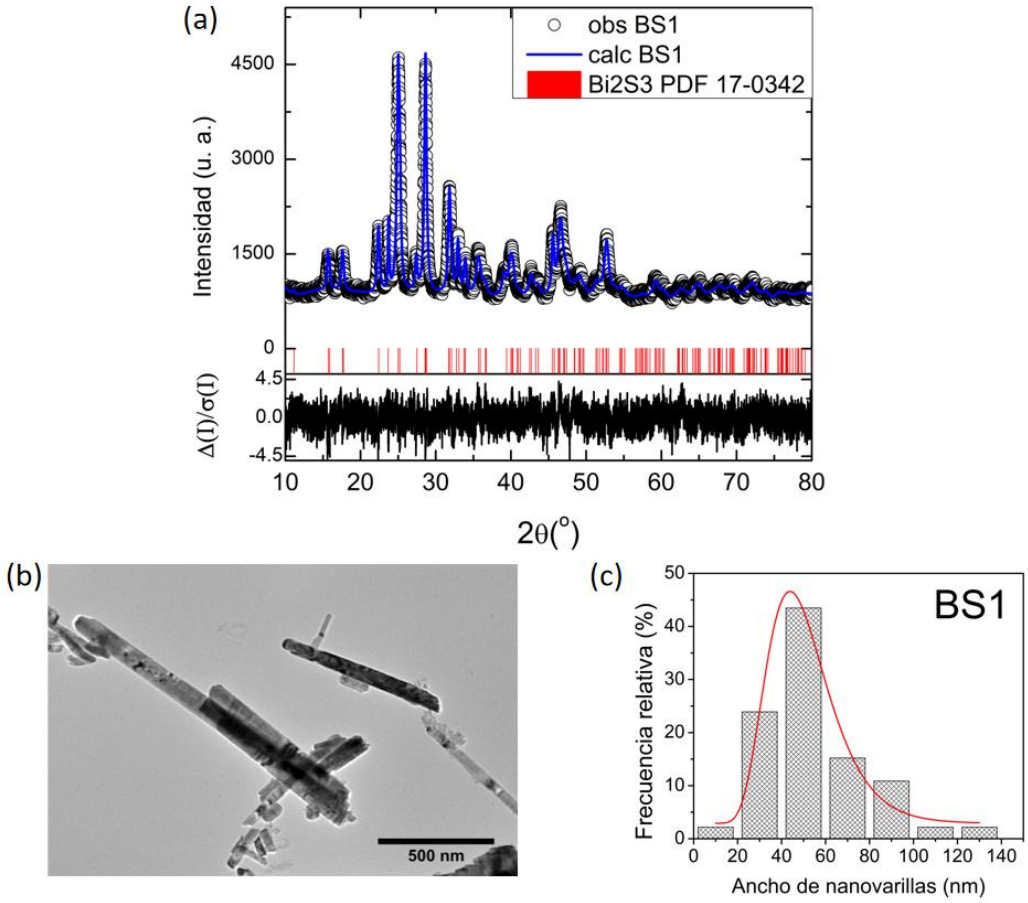


Figura AI-1. (a) Diagrama de XRD de polvo de BS1 (obs BS1) con su correspondiente ajuste de Rietveld (calc BS1) y el cociente (Δ(I)/σ(I)). Parámetros del refinamiento: R_w = 3.767%; Chi2 = 12927; GoF = 1.25. (b) Imagen de TEM de BS1 sintetizadas por el método solvotérmico. (c) Histograma de distribución de medidas del ancho de nanovarillas de BS1.

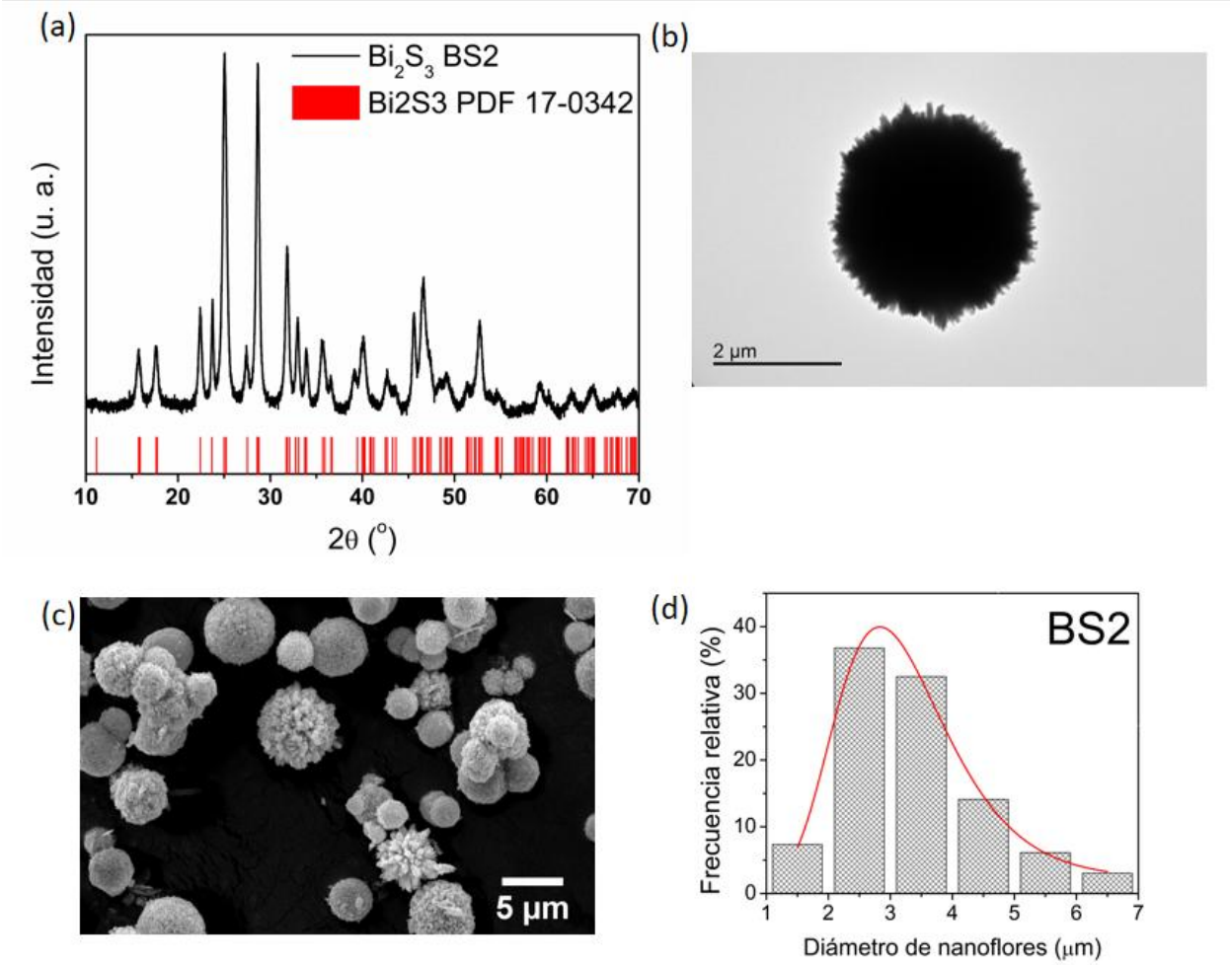


Figura AI-2. (a) Diagrama de XRD de polvo de BS2. (b) Imagen de TEM de una única nanoflor. (c) Imagen de SEM de nanoflores de Bi_2S_3 BS2. (c) Histograma de distribución de medidas del diámetro de nanoflores de BS2.

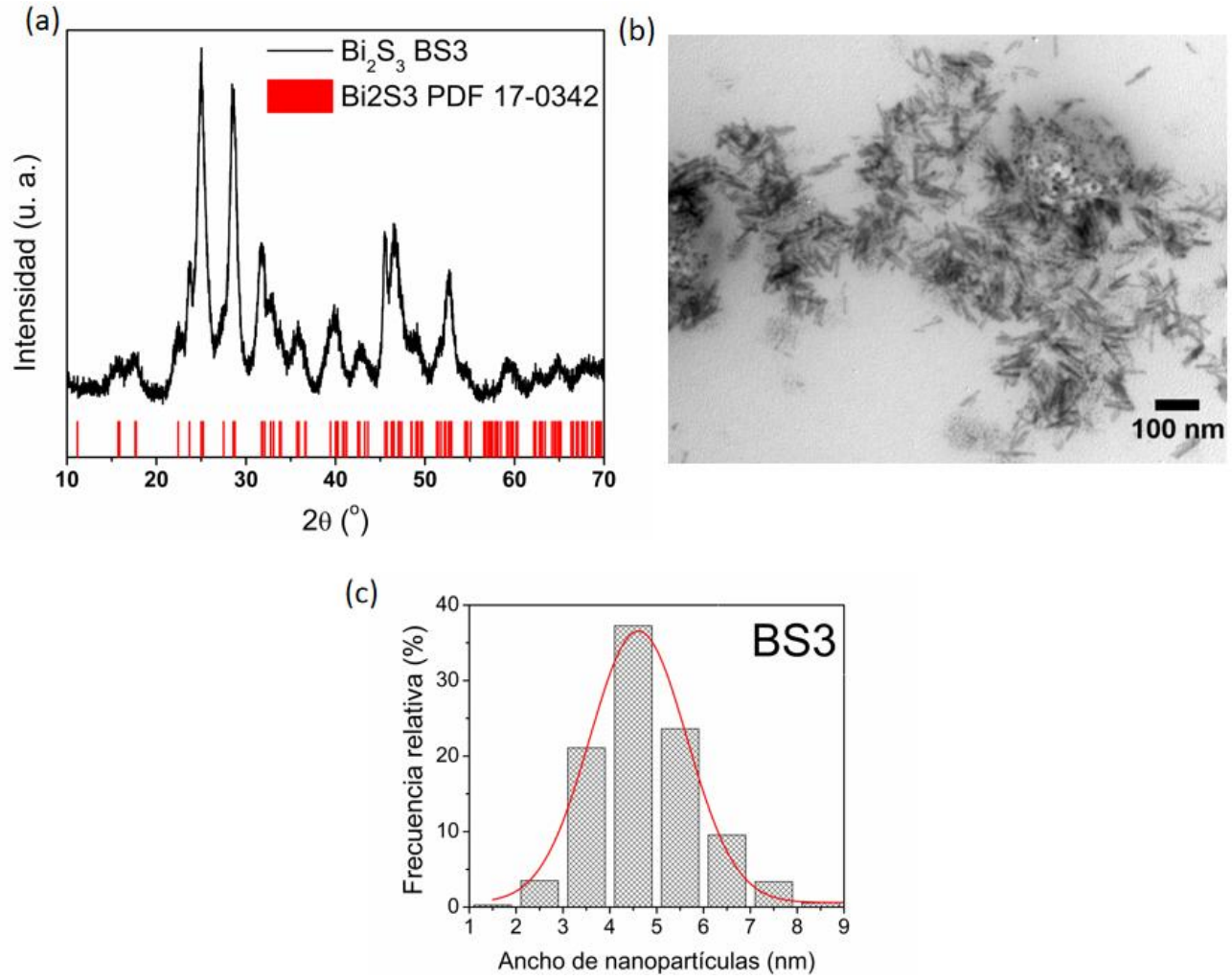


Figura AI-3. (a) Diagrama de XRD de polvo de BS3 (b) Imagen de TEM de nanopartículas de Bi_2S_3 BS3. (c) Histograma de distribución de ancho de nanopartículas de Bi_2S_3.

ANEXO II

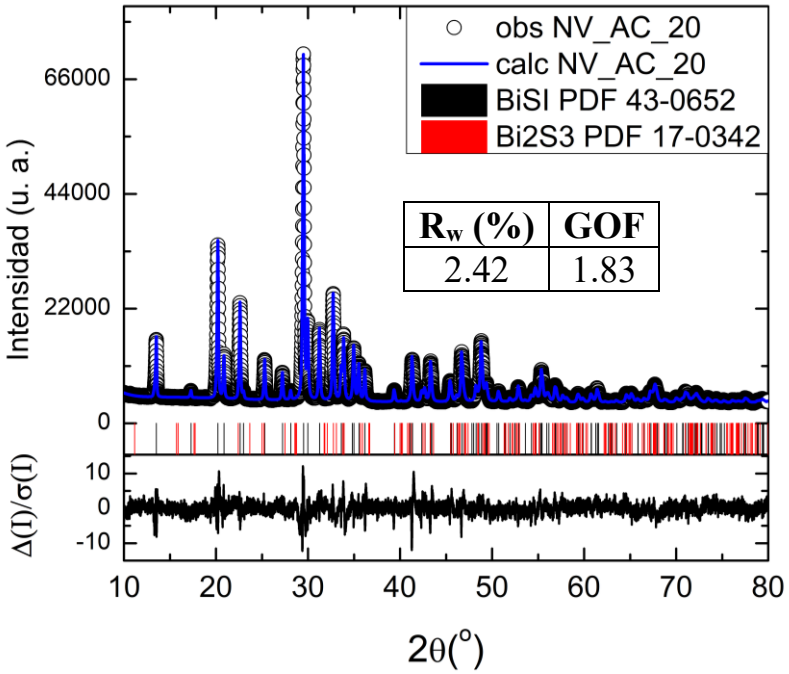


Figura AII-1. Diagrama de XRD de polvo ajustado mediante el método de Rietveld a la fase cristalina de BiSI sintetizado por el método solvotérmico a 180 ºC y 20 h (muestra NV_AC_20). Tabla inserta con valores residuales del ajuste.

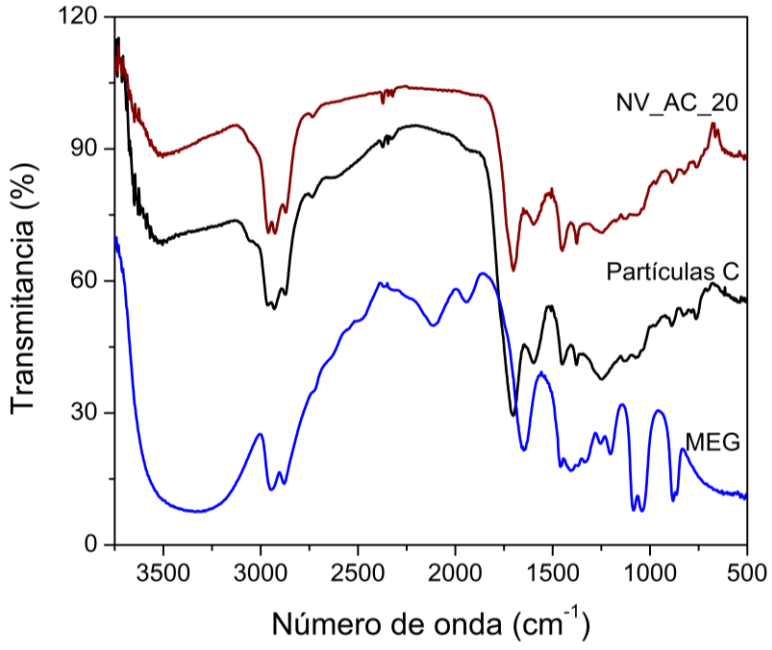


Figura AII-2. FT-IR del MEG utilizado como medio de reacción, de las partículas de carbono obtenidas por reacción de MEG + I_2 en autoclave, y del nanocompósito BiSI/C NV_AC_20. Las bandas de vibración observadas para las partículas de carbono son las mismas que aparecen al caracterizar el compuesto con BiSI.

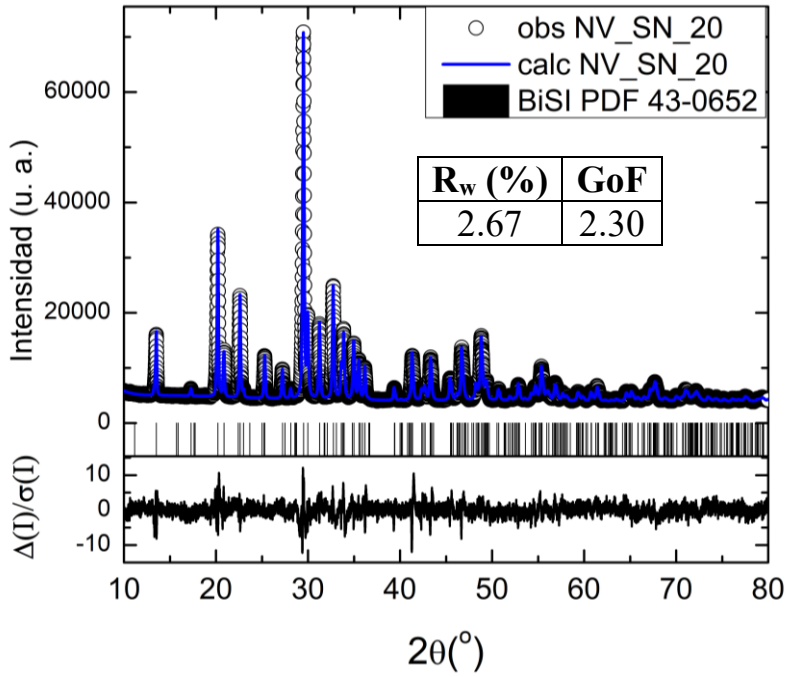
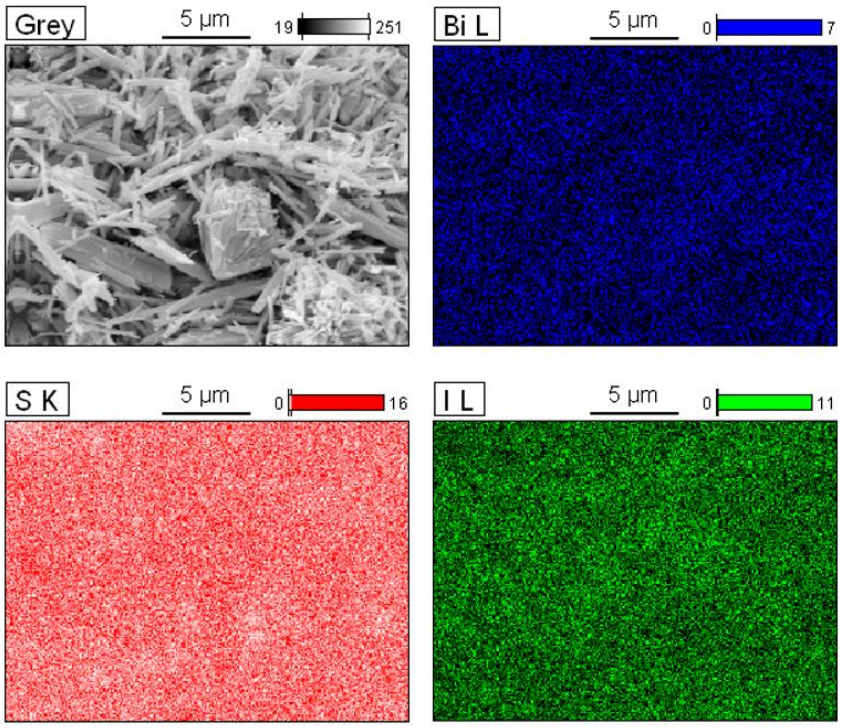


Figura AII-3. Diagrama de XRD de polvo ajustado mediante el método de Rietveld a la fase cristalina de BiSI sintetizado por el método en solución a 180 ºC y 20 h (muestra NV_SN_20). Tabla inserta con parámetros del ajuste.



Elemento	O-K	S-K	I-L	Au-L	Bi-M
% Atómico	18,197	19,210	19,707	23,242	19,645
% Error (+/- 2 Sigma)	+/-3.393	+/-2.467	+/-0.884	+/-1.568	+/-0.741

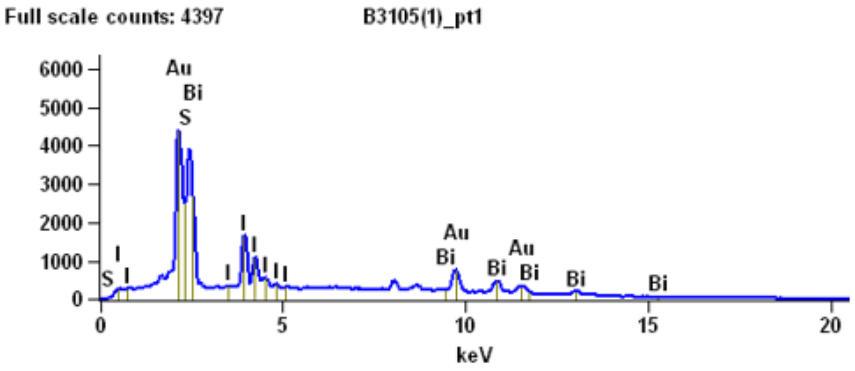


Figura AII-4. Imagen de SEM de referencia y mapeo elemental por EDS de NV de BiSI sintetizadas por el método en solución a 180 ^{o}C y 20 h (muestra NV_SN_20), para los elementos Bi, S e I. Tabla inserta con valores de % atómico correspondientes. El Au corresponde al recubrimiento de la muestra, y el O al gas adsorbido. Espectro de rayos X característicos mostrando los picos de emisión correspondientes a los diferentes elementos.

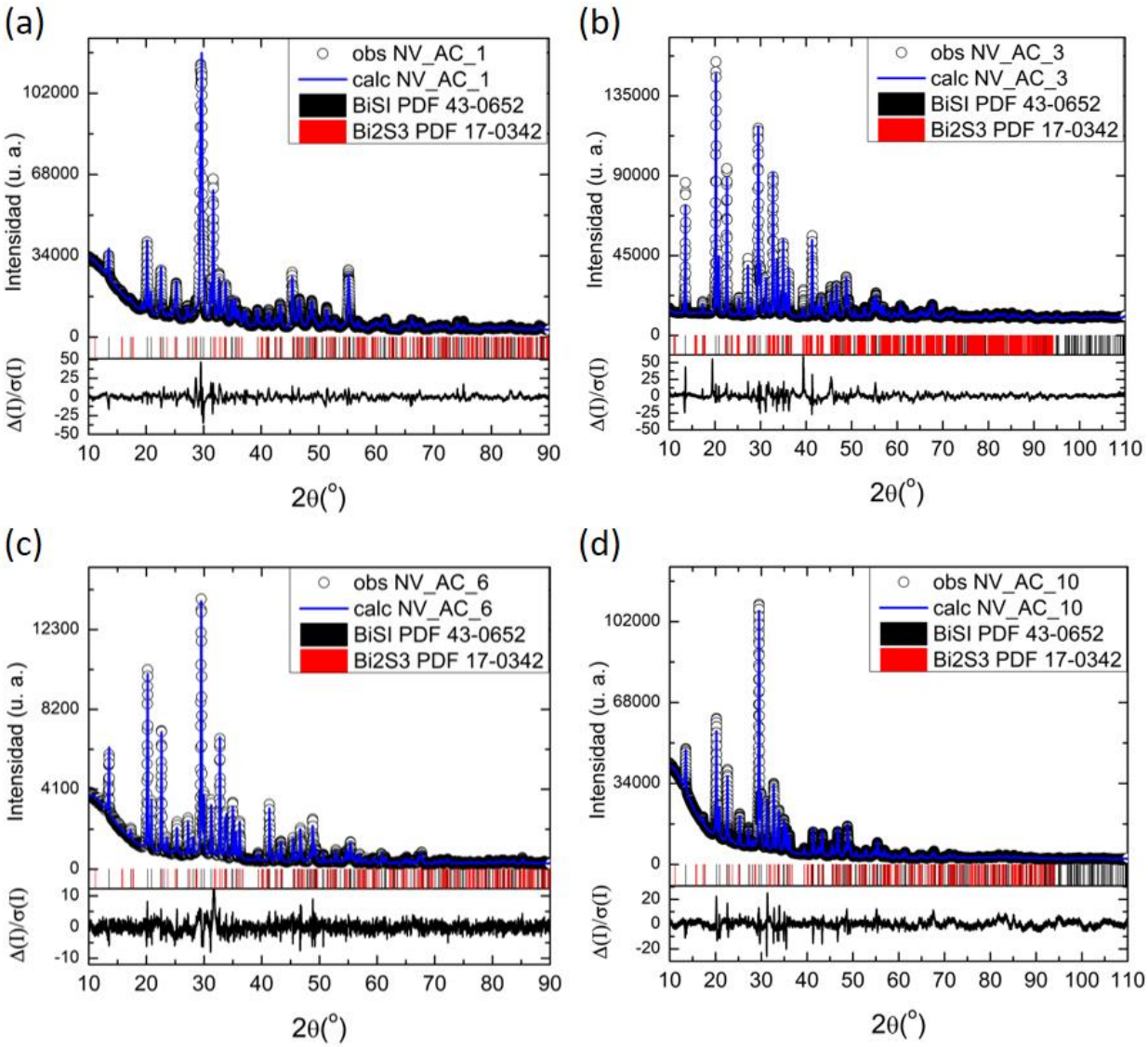


Figura AII-5. Diagramas de XRD de polvo ajustados por refinamiento mediante el método de Rietveld para las muestras sintetizadas a partir de NV de Bi2S3 por el método solvotérmico a diferentes tiempos de reacción (1, 3, 6, y 10 h): (a) NV_AC_1, (b) NV_AC_3, (c) NV_AC_6 y (d) NV_AC_10.

Muestra	tiempo (h)	% BiSI	% Bi2S3	R_w (%)	GoF
NV_AC_1	1	57,0	21,3	4,73	4,62
NV_AC_3	3	95,8	4,1	4,35	4,98
NV_AC_6	6	88,5	6,9	5,96	1,82
NV_AC_10	10	98,0	2,0	3,83	3,29

Tabla AII-1. Cantidades calculadas de BiSI y Bi_2S_3 (% masa) a partir del refinamiento por el método de Rietveld. R_w, Chi2, y GoF (goodness of fit) corresponden a la calidad del ajuste. En los casos en que las fases cristalinas no suman 100%, es debido a la presencia de $Bi_{19}S_{27}I_3$ o BiOI.

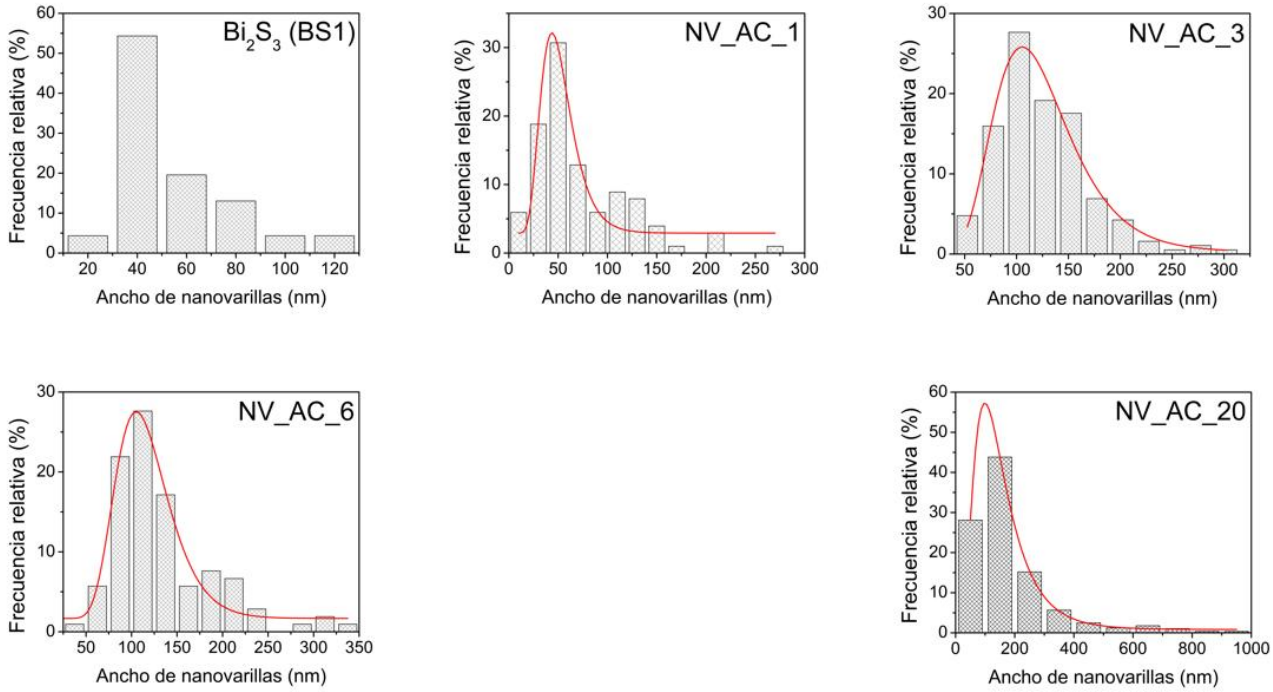


Figura AII-6. Histogramas de medidas de ancho de nanovarillas para BS1, y BiSI sintetizado por el método solvotérmico a 180 ºC a 1 (NV_AC_1), 3 (NV_AC_3), 6 (NV_AC_6) y 20 h (NV_AC_20) y respectivos ajustes a una función de distribución log-normal.

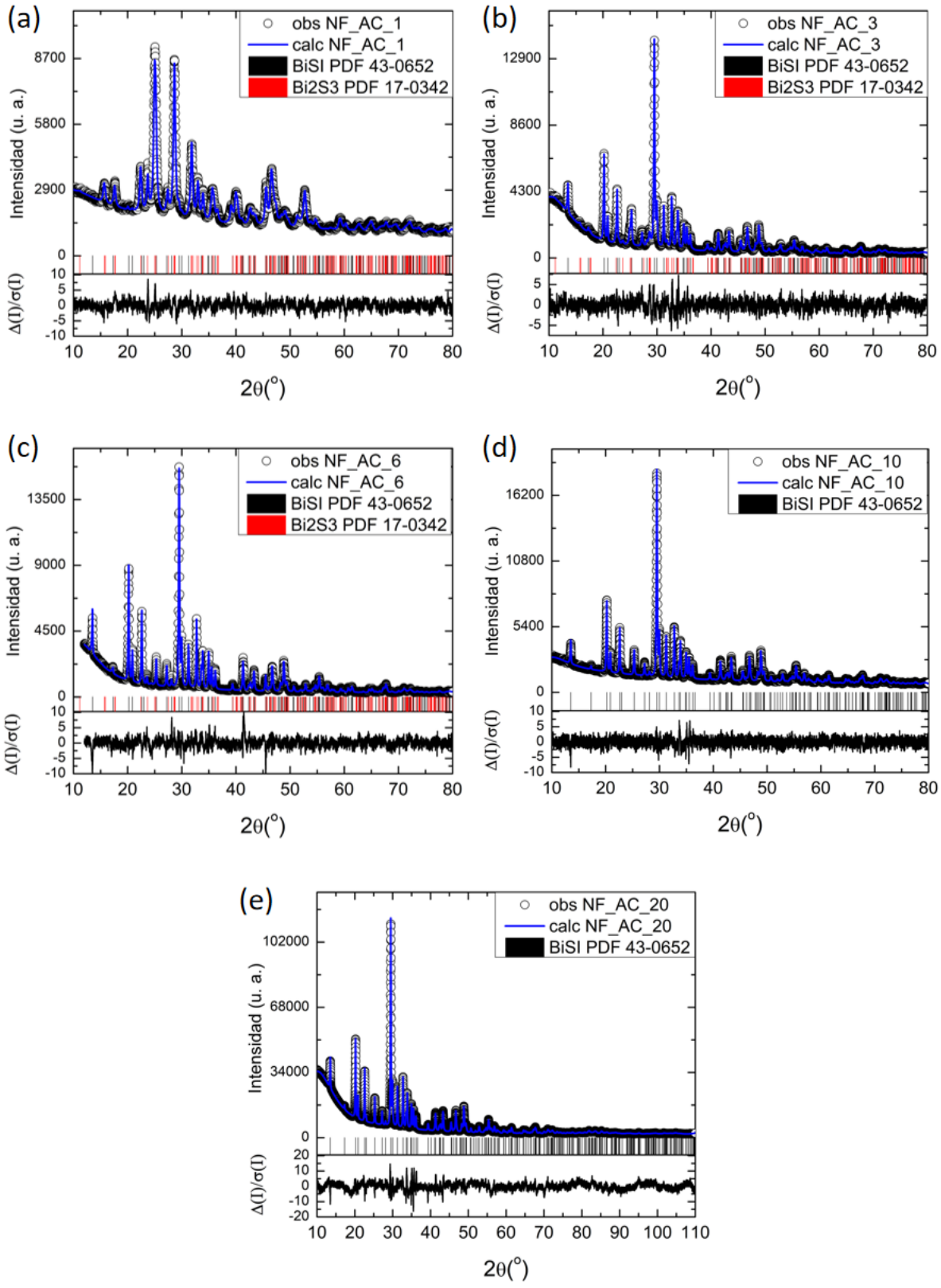


Figura AII-7. Diagramas de XRD de polvo ajustados por refinamiento mediante el método de Rietveld para las muestras sintetizadas a partir de NF de Bi_2S_3 por el método solvotérmico a diferentes tiempos de reacción (1, 3, 6, 10 y 20 h): (a) NF_AC_1, (b) NF_AC_3, (c) NF_AC_6, (d) NF_AC_10, y (e) NF_AC_20.

Muestra	tiempo (h)	% BiSI	% Bi_2S_3	R_w (%)	GoF
NF_AC_1	1	6.6 ± 0.9	93.4 ± 1.3	3.47	1.54
NF_AC_3	3	20.0 ± 3.6	80.0 ± 2.6	4.21	1.40
NF_AC_6	6	97.1 ± 0.4	2.9 ± 0.6	4.76	1.51
NF_AC_10	10	100	-	3.36	1.30
NF_AC_20	20	100	-	2.96	2.40

Tabla AII-2. Cantidades calculadas de BiSI y Bi_2S_3 (% masa) a partir del refinamiento por el método de Rietveld. R_w, Chi2, y GoF (goodness of fit) corresponden a los parámetros del ajuste.

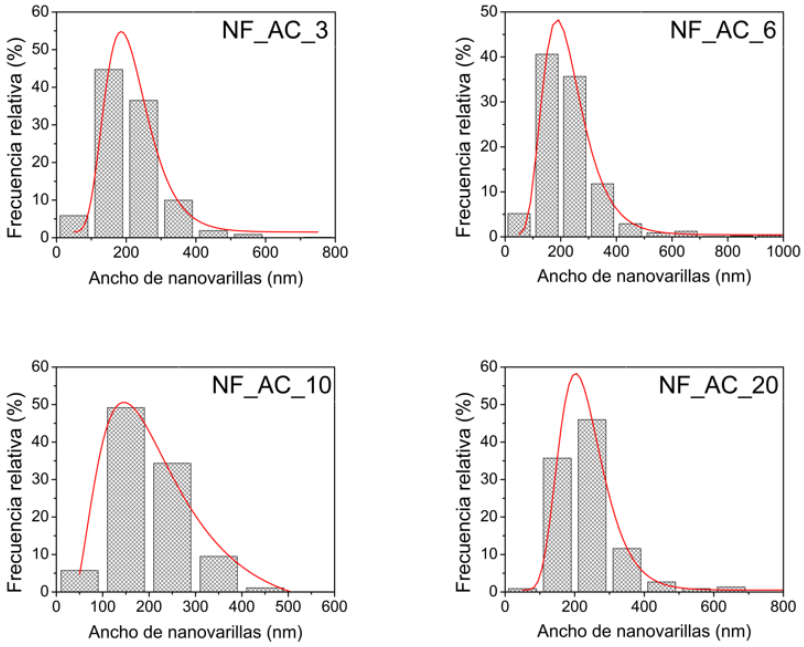


Figura AII-8. Histogramas de medidas de ancho de nanovarillas para BiSI sintetizado por el método solvotérmico a 180 ºC a 3 (NF_AC_3), 6 (NF_AC_6), 10 (NF_AC_10) y 20 h (NF_AC_20) y respectivos ajustes a una función de distribución log-normal. En el caso de NF_AC_1 la distribución de anchos de NV no se muestra ya que la muestra consiste en NF de Bi_2S_3.

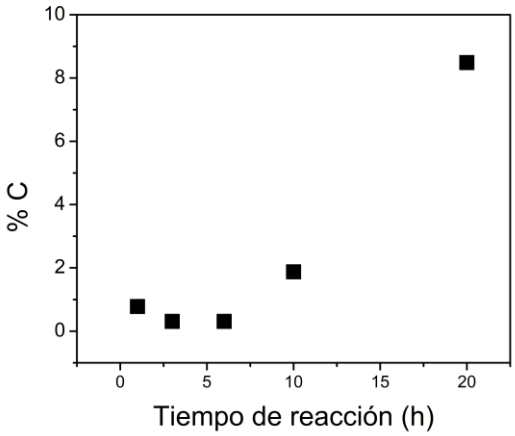


Figura AII-9. Análisis elemental de carbono para las muestras NF_AC_X.

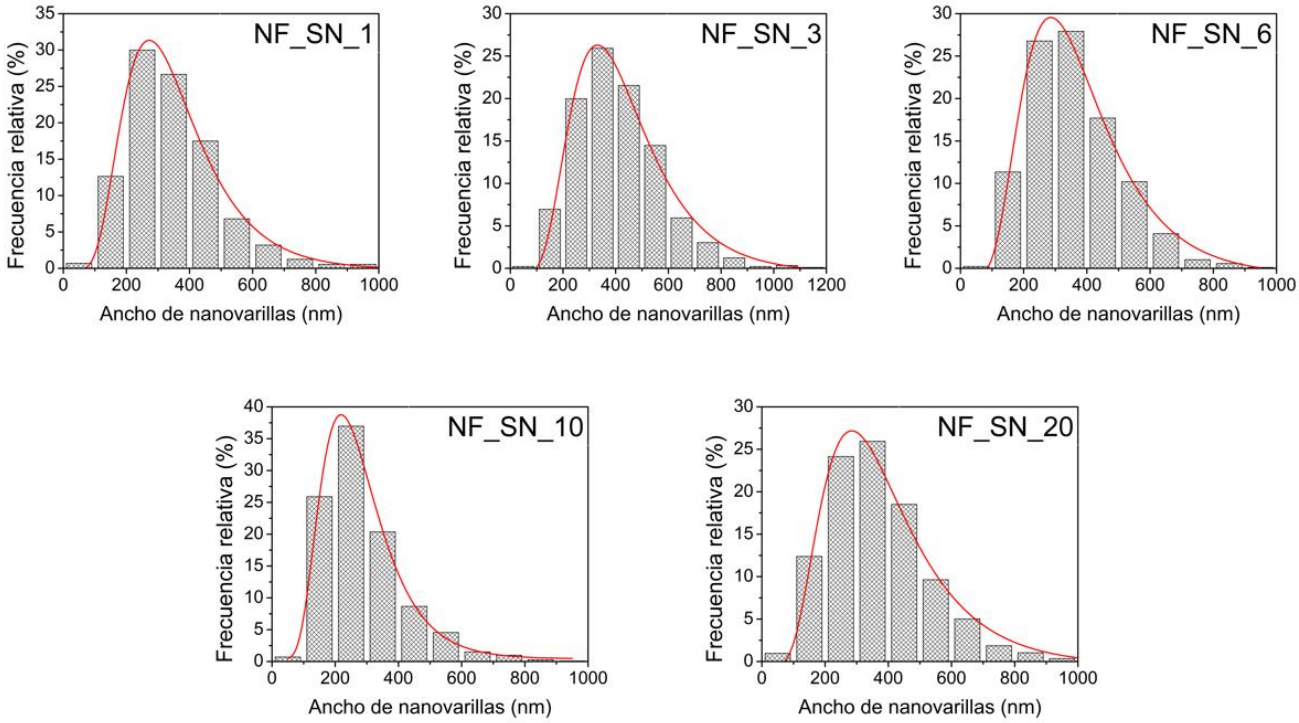


Figura AII-10. Histogramas de medidas de ancho de nanovarillas para BiSI sintetizado por el método solvotérmico a 180 ºC a 1 (NF_SN_1), 3 (NF_SN _3), 6 (NF_SN _6) y 20 h (NF_SN _20) y respectivos ajustes a una función de distribución log-normal.

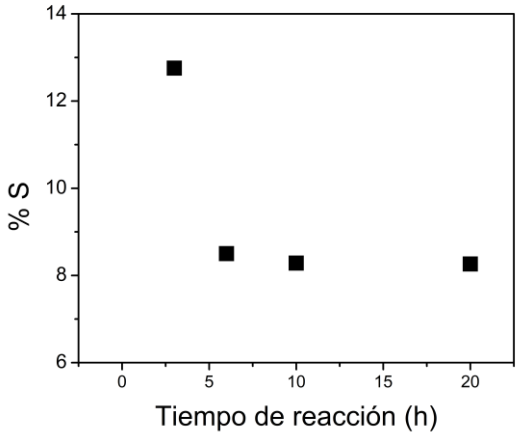


Figura AII-11. Análisis elemental de azufre para las muestras NF_AC_X.

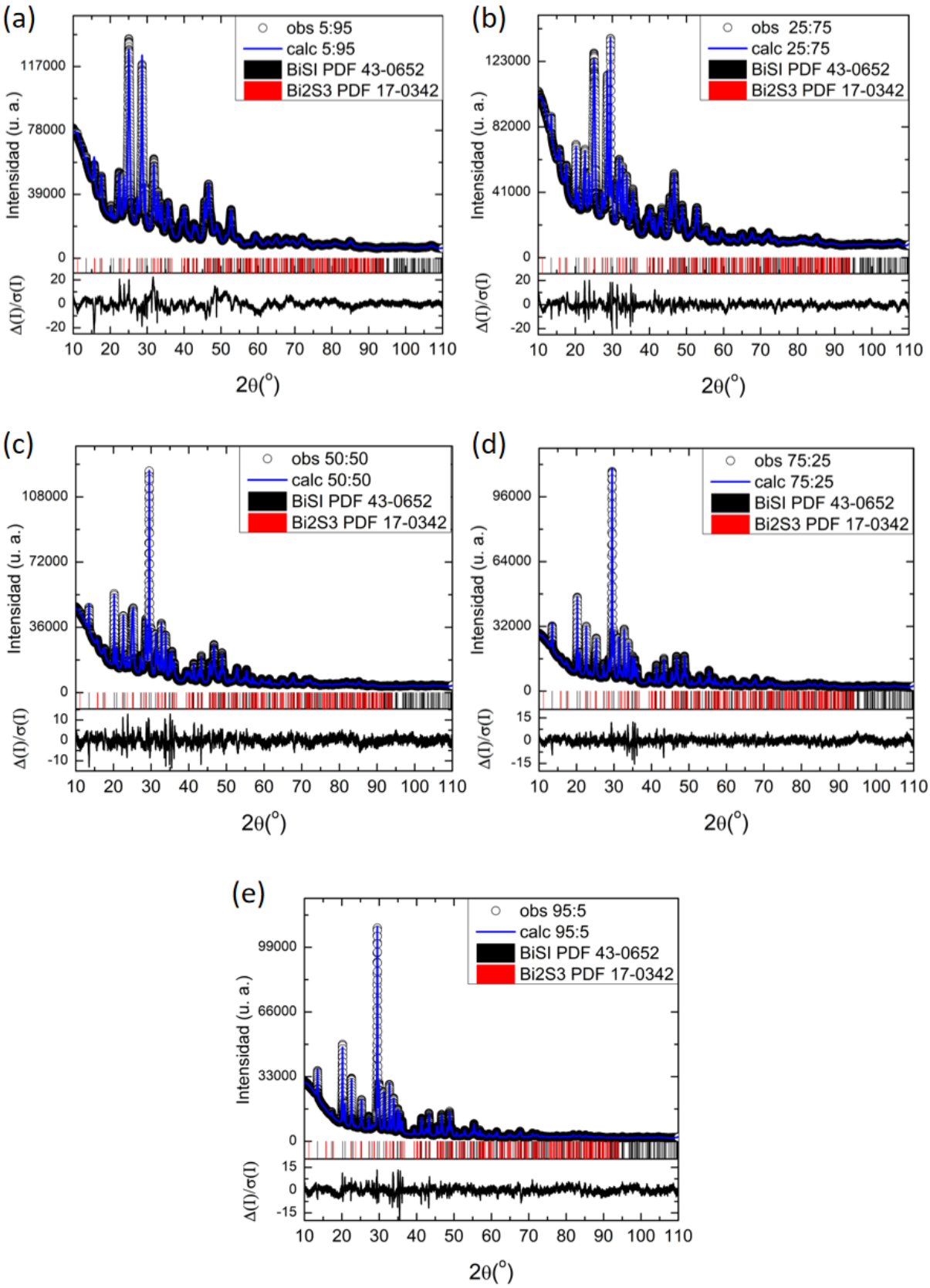


Figura AII-12. Diagramas de XRD de polvo ajustados por refinamiento mediante el método de Rietveld para diferentes mezclas de cantidades conocidas de BiSI y Bi_2S_3, expresadas en % de masa de la forma %BiSI:%Bi_2S_3 (a) 5:95, (b) 25:75, (c) 50:50, (d) 75;25, (e) 95:5.

Muestra	% BiSI real	% Bi_2S_3 real	% BiSI calculado	% Bi_2S_3 calculado	R_w (%)	GoF
BiSI:Bi2S3 5:95	5	95	5.6 ± 0.1	94.4 ± 0.1	2.96	4.06
BiSI:Bi2S3 25:75	25	75	28.9 ± 0.6	71.1 ± 0.9	2.08	3.16
BiSI:Bi2S3 50:50	50	50	51.9 ± 0.6	48.1 ± 0.8	2.15	2.22
BiSI:Bi2S3 75:25	75	25	76.3 ± 0.6	23.7 ± 0.9	2.47	2.01
BiSI:Bi2S3 95:5	95	5	91.0 ± 0.2	9.0 ± 0.2	2.93	2.27

Tabla AII-3. Cantidades calculadas de BiSI y Bi_2S_3 (% masa) para las mezclas preparadas para la curva de calibración, a partir del refinamiento por el método de Rietveld. R_w, chi2, and GOF (goodness of fit) corresponden a la calidad del ajuste.

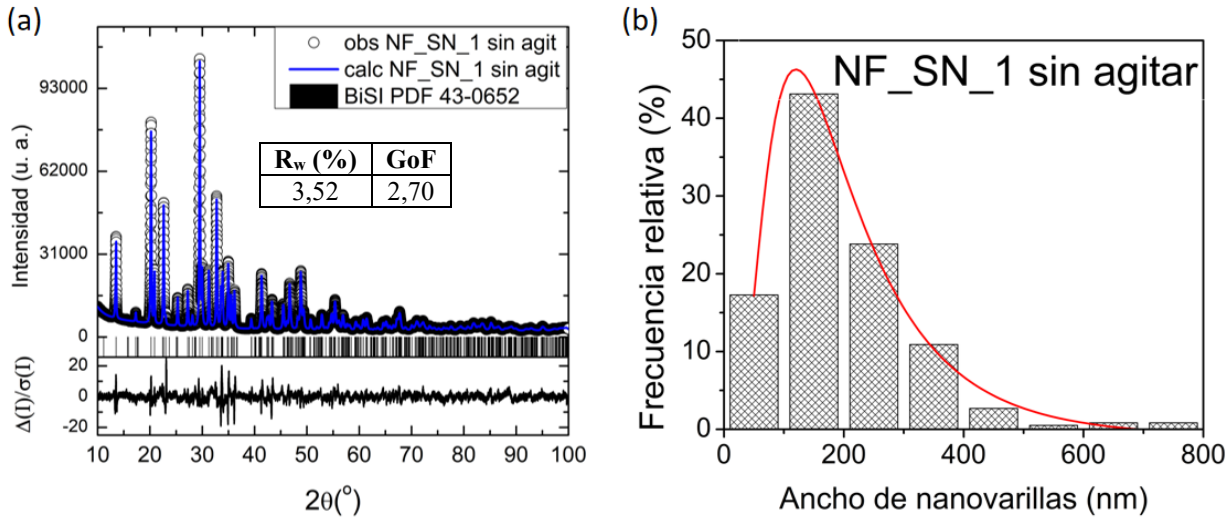


Figura AII-13. (a) Diagrama de XRD de polvo ajustado por refinamiento mediante el método de Rietveld para la muestra 'NF_SN_1 sin agitación', sintetizada a partir de NF de Bi_2S_3 por el método en solución, a 180 ºC durante 1 hora sin agitación. (b) Histograma de medidas de ancho de nanovarillas para 'NF_SN_1 sin agitación' y respectivo ajuste a una función de distribución log-normal.

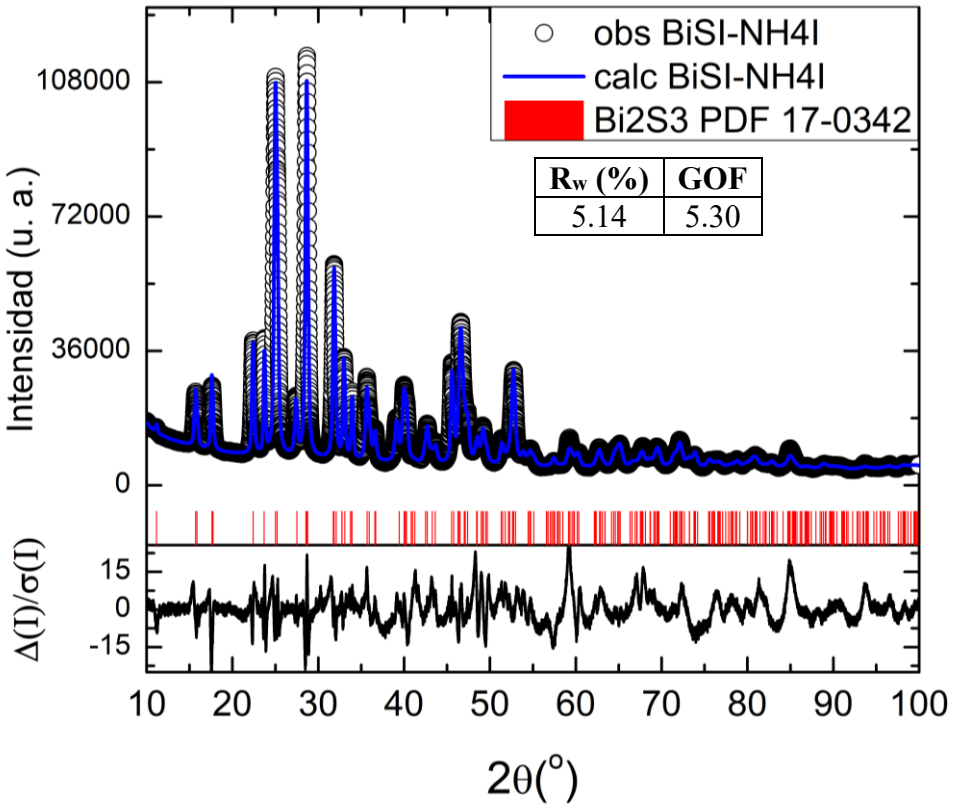


Figura AII-14. Diagrama de XRD ajustado por el método de Rietveld de la síntesis utilizando Bi_2S_3 y NH_4I (BiSI-NH_4I) y la Tabla con los valores residuales. El archivo PDF corresponde a Bi_2S_3.

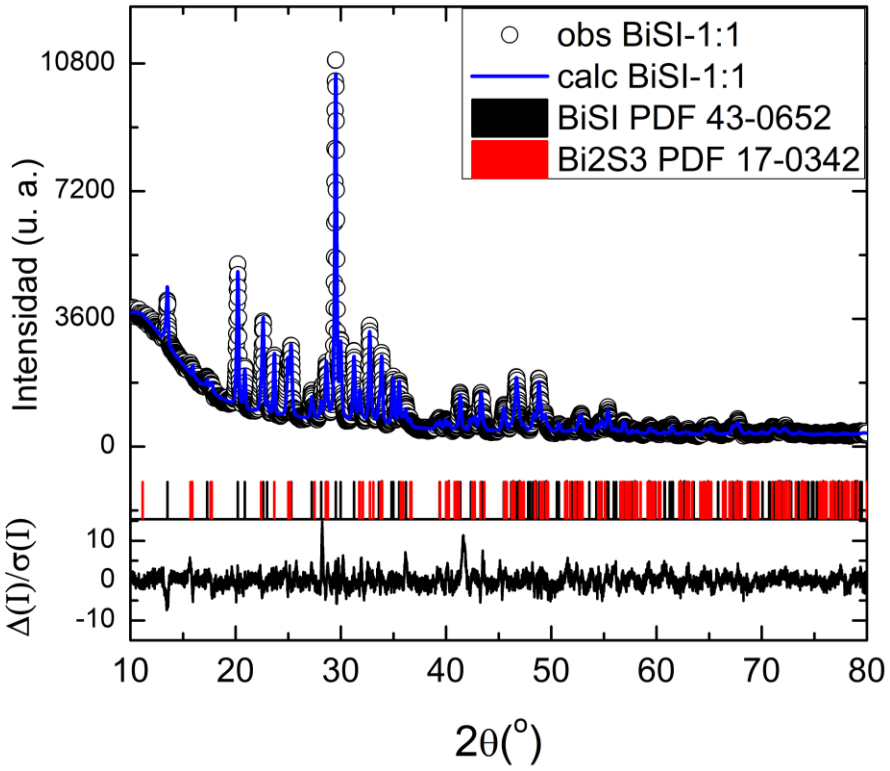


Figura AII-15. Diagrama de XRD ajustado por el método de Rietveld de la síntesis en método solvotérmico a 180 °C durante 20 h, utilizando Bi_2S_3 y I_2 en cantidades estequiométricas.

Muestra	tiempo (h)	% BiSI	% Bi_2S_3	R_w (%)	GoF
BiSI-1:1	20	72.6 ± 2.3	27.4 ± 3.3	5.91	1.91

Tabla AII-4. Cantidades calculadas de BiSI y Bi_2S_3 (% masa) a partir del refinamiento por el método de Rietveld de la muestra sintetizada por el método solvotérmico a 180 °C durante 20 h con cantidades estequiométricas de Bi_2S_3 y I_2. R_w, Chi2, y GoF (goodness of fit) corresponden a la calidad del ajuste.

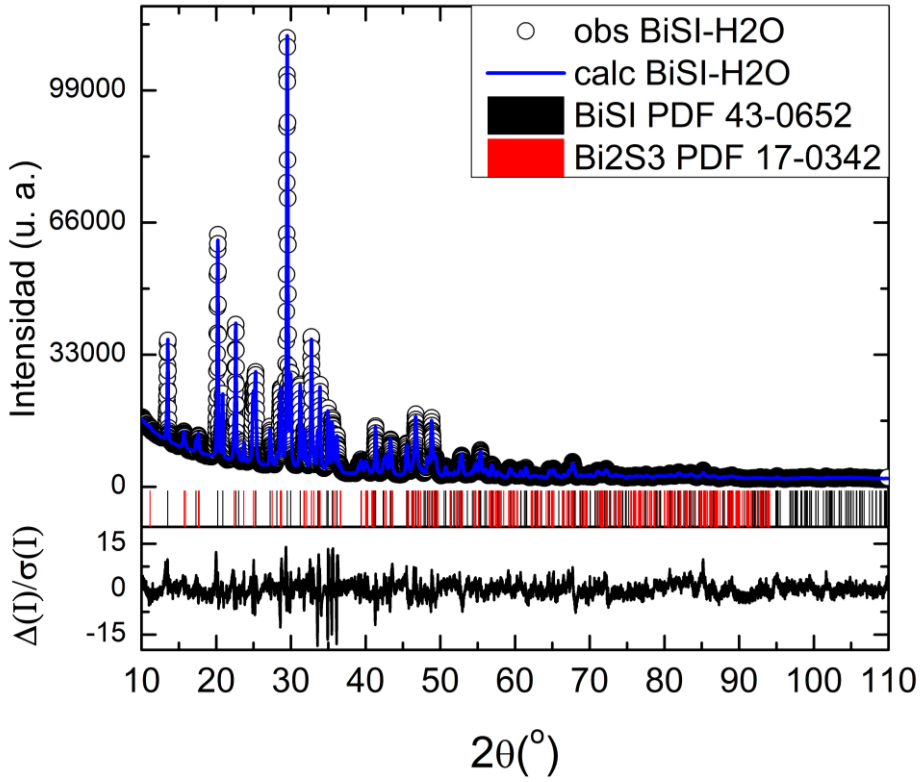


Figura AII-16. Diagrama de XRD ajustado por el método de Rietveld de la síntesis en método solvotérmico a 180 °C durante 20 h en medio acuoso.

Muestra	tiempo (h)	% BiSI	% Bi_2S_3	R_w (%)	GoF
BiSI-H2O	20	73.8 ± 0.2	26.2 ± 0.2	3.51	2.62

Tabla AII-5. Cantidades calculadas de BiSI y Bi_2S_3 (% masa) a partir del refinamiento por el método de Rietveld de la muestra sintetizada por el método solvotérmico a 180 °C durante 20 h en medio acuoso. R_w, Chi2, y GoF (goodness of fit) corresponden a la calidad del ajuste.

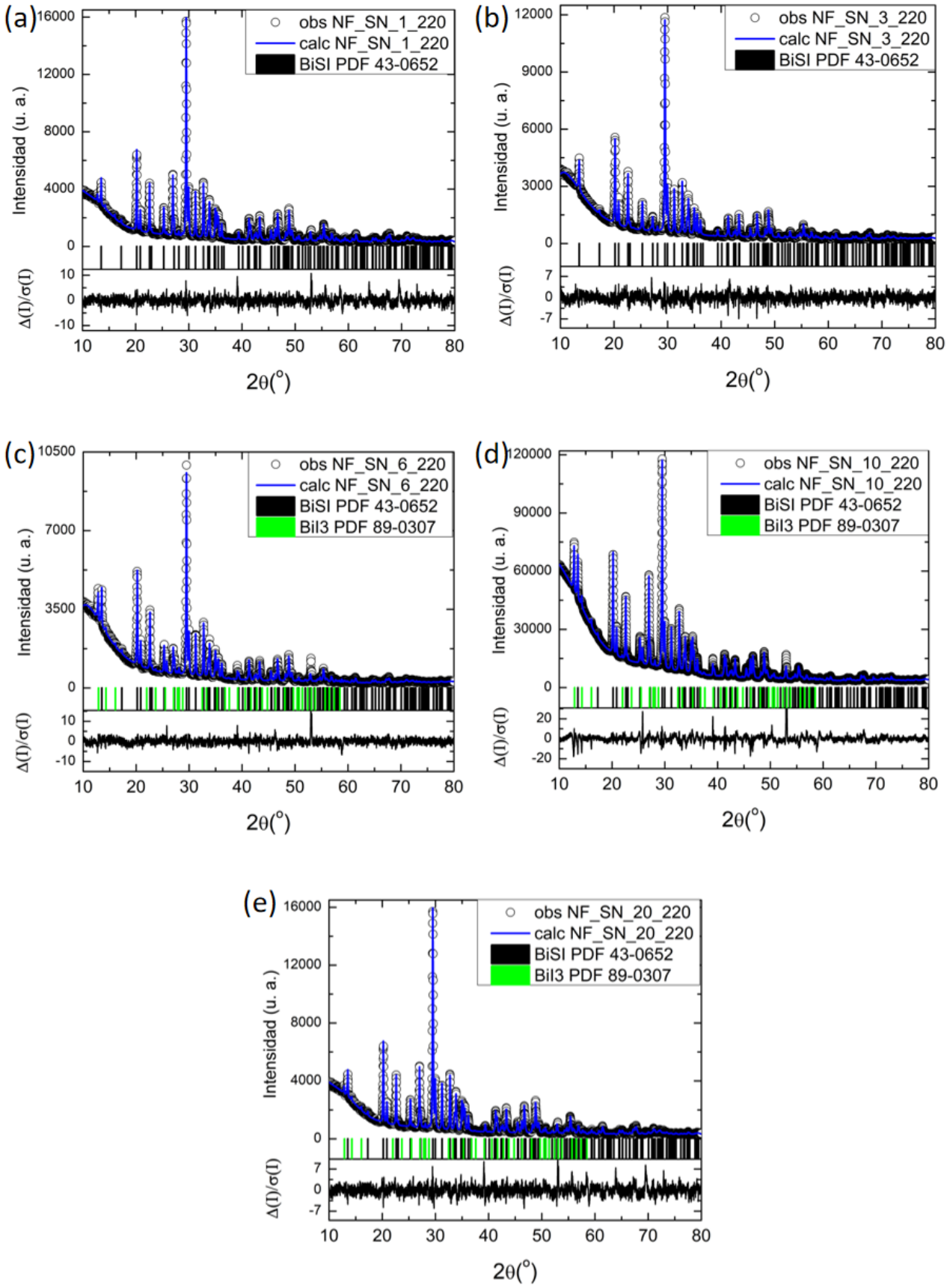


Figura AII-17. Diagrama de XRD de polvo ajustado mediante el método de Rietveld para (a) NF_SN_1_220. (b) NF_SN_3_220. (c) NF_SN_6_220. (d) NF_SN_10_220 y (e) NF_SN_20_220.

Muestra	tiempo (h)	% BiSI	% BiI_3	R_w (%)	GoF
NF_SN_1_220	1	100	0	2.78	2.23
NF_SN_3_220	3	100	0	4.76	1.41
NF_SN_6_220	6	88.8 ± 2.4	11.2 ± 0.8	5.62	1.63
NF_SN_10_220	10	82.0 ± 0.3	18.0 ± 0.2	3.15	3.21
NF_SN_20_220	20	97.1 ± 1.8	2.9 ± 0.3	5.12	1.67

Tabla AII-6. Cantidades calculadas de BiSI y BiI_3 (% masa) a partir del refinamiento por el método de Rietveld de las muestras sintetizadas por el método en solución a 220 ^oC durante 1, 3, 6, 10 y 20 horas. R_w, Chi2, y GoF (goodness of fit) corresponden a la calidad del ajuste.

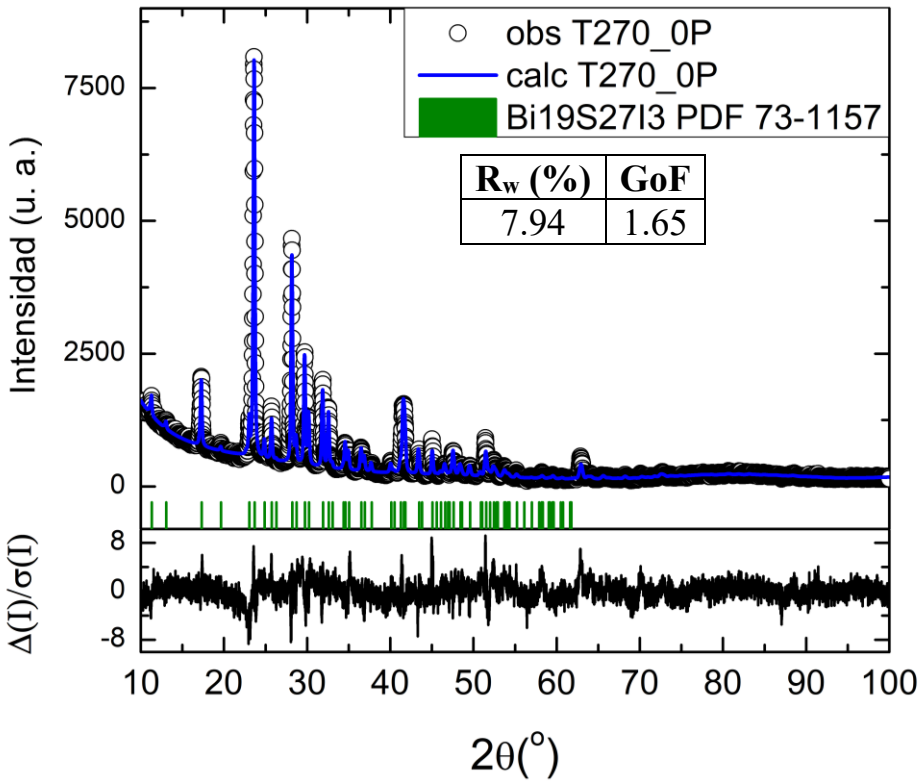


Figura AII-18. Diagrama de XRD ajustado por el método de Rietveld de $Bi_{19}S_{27}I_3$ sintetizado por el método *hot injection* a 270 minutos y sin PEG (muestra T270_0P).

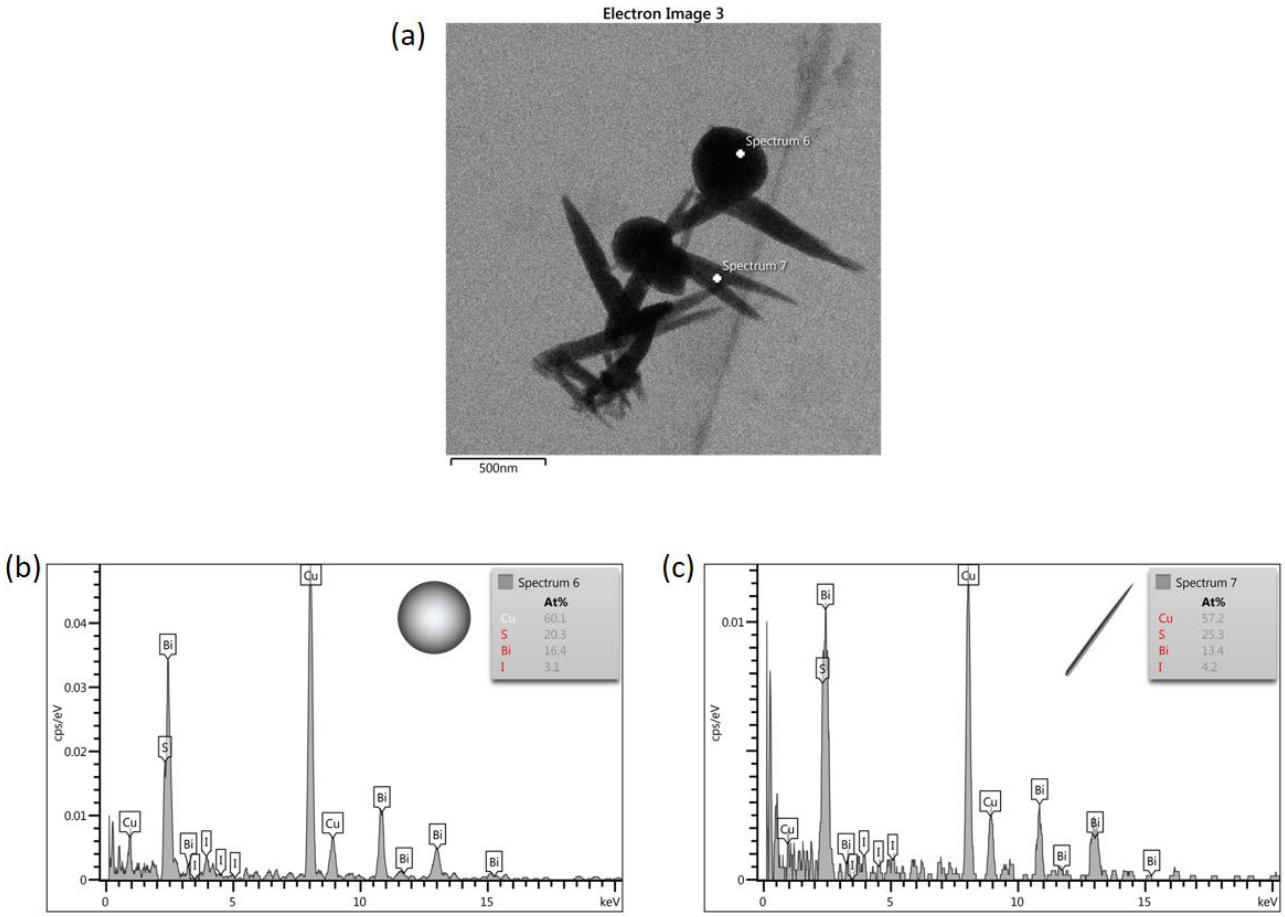


Figura AII-19. (a) Imagen de STEM de nanorrollos y nanopartículas de Bi19S27I3. (b) Espectro de EDS puntual de una nanopartícula. (c) Espectro de EDS punctual de un nanorrollo.

% Atómico	Cu	Bi	S	I
Nanopartícula	60.1	16.4	20.3	3.1
Nanorrollo	57.2	13.4	25.3	4.2

Tabla AII-6. Cuantificaciones en % atómico de los elementos Cu (perteneciente a la grilla de TEM), Bi, S, e I a partir de los espectros de EDS.

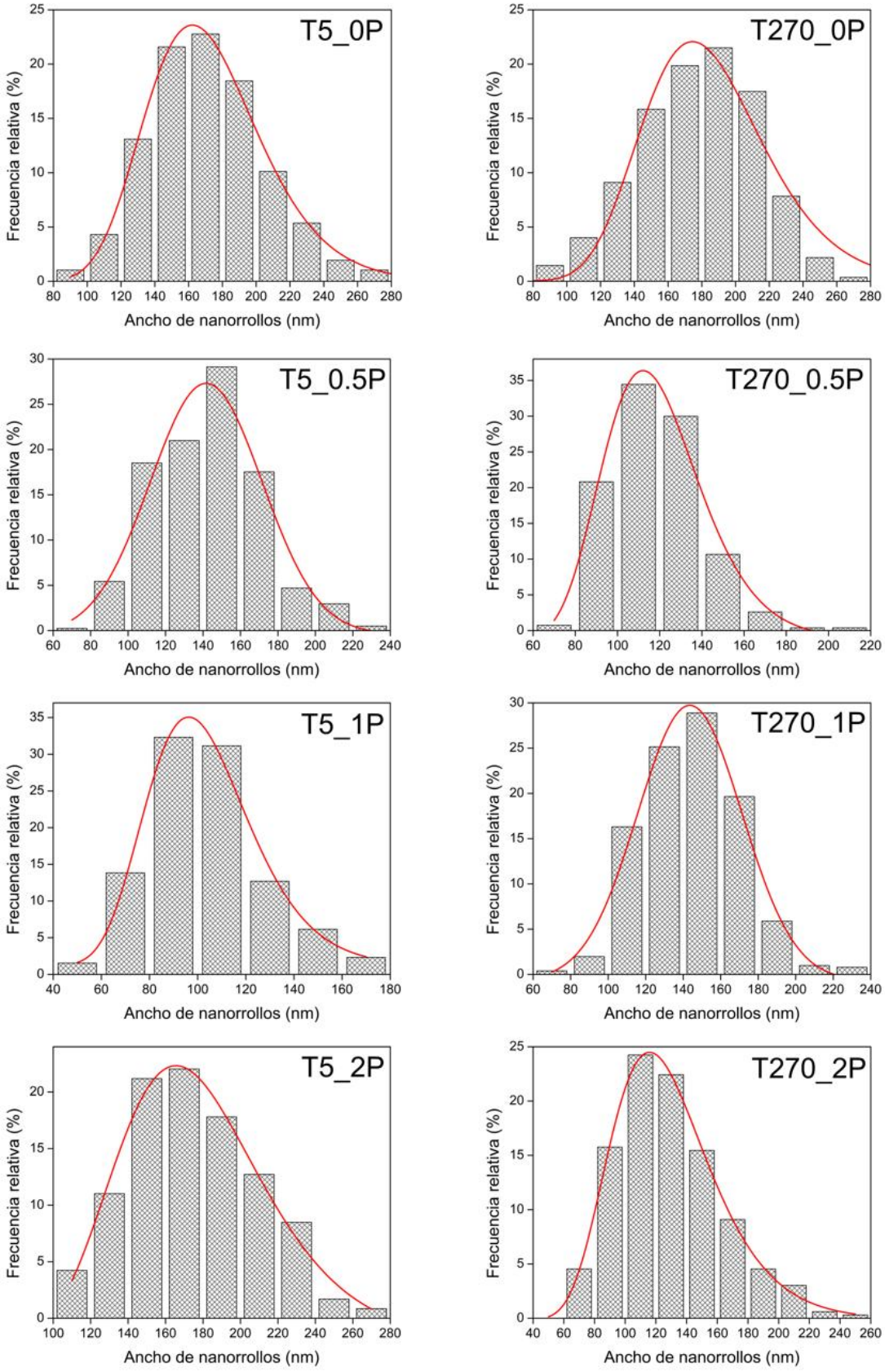


Figura AII-20. Histogramas de medidas de ancho de nanorrollos para $Bi_{19}S_{27}I_3$ sintetizado por el método en solución *hot injection*. Los respectivos ajustes corresponden a una función de distribución log-normal.

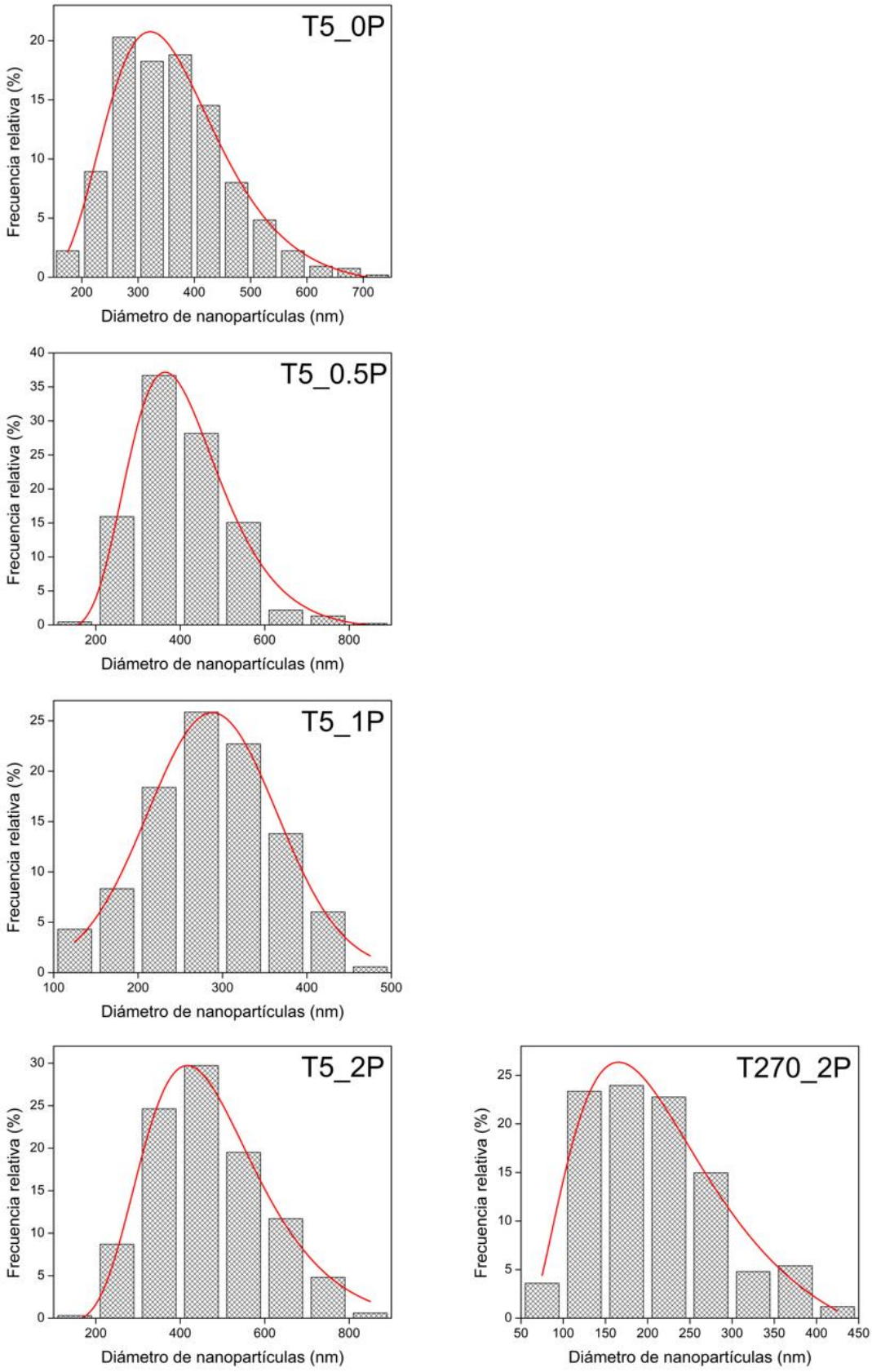


Figura AII-21. Histogramas de medidas de ancho de nanopartículas redondas para $Bi_{19}S_{27}I_3$ sintetizado por el método en solución *hot injection*. Los respectivos ajustes corresponden a una función de distribución log-normal.

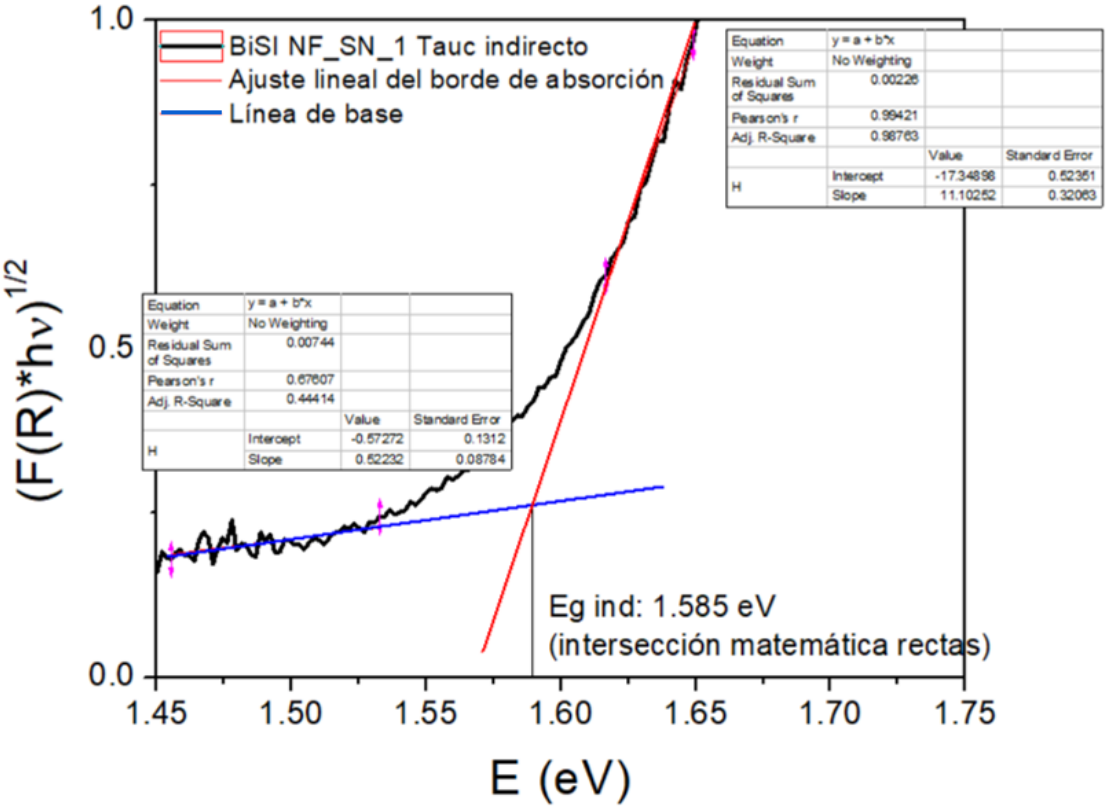


Figura AII-22. Gráfico de Tauc para E_g indirecto de BiSI sin tratamiento de alisado de datos y estimación del E_g por el método de la línea de base.

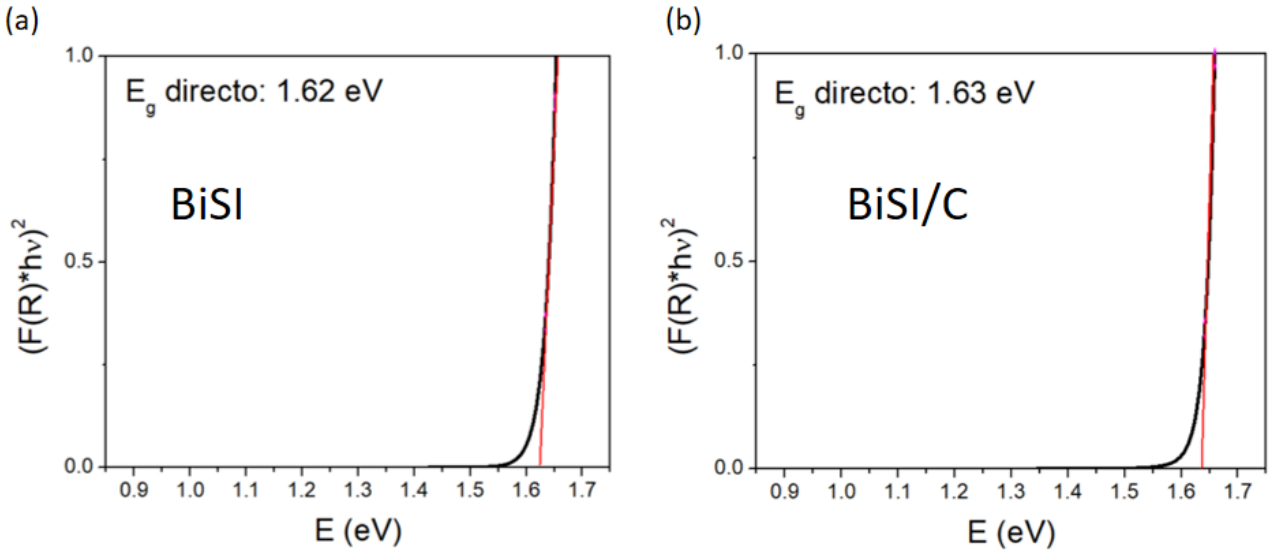


Figura AII-22. (a) Gráfico de Tauc para band gap directo de BiSI con el estimado del valor de E_g a partir de la pendiente. Los datos tienen tratamiento de alisado. (b) Gráfico de Tauc para E_g directo de BiSI/C con el estimado del valor de E_g a partir de la pendiente. Los datos tienen tratamiento de alisado.

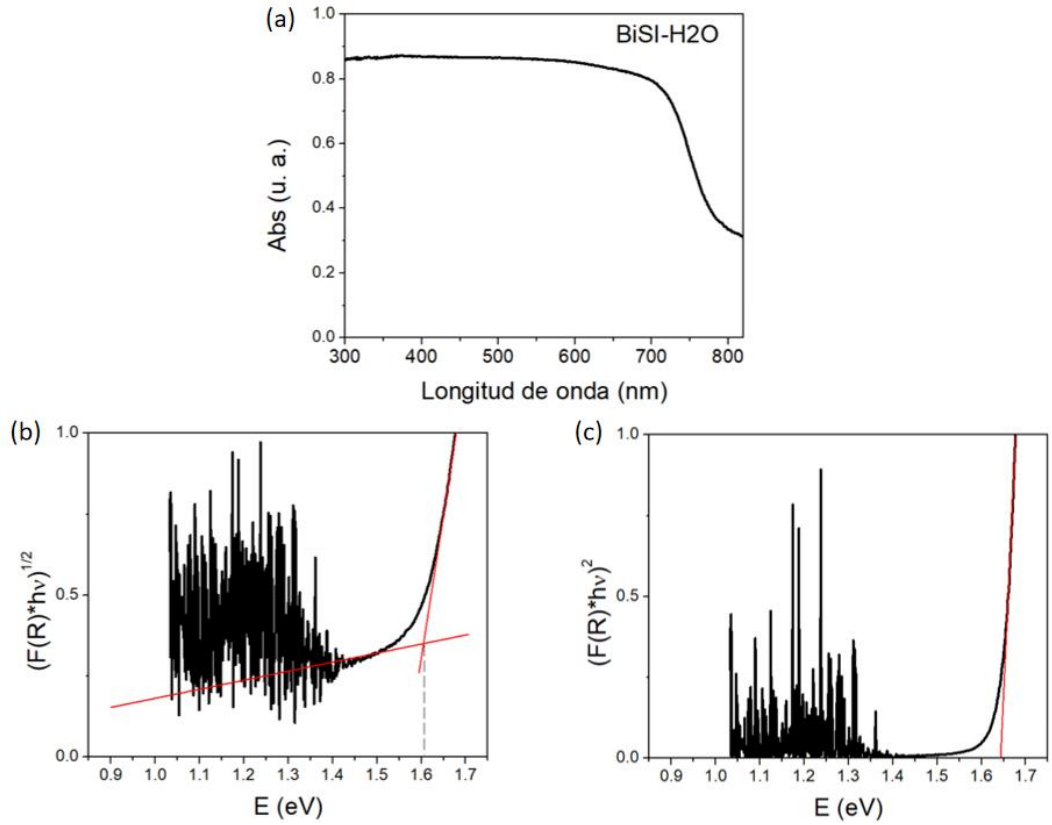


Figura AII-23. (a) Espectro de absorción UV-Vis de BiSI-H2O (muestra con 26 % de Bi_2S_3). (b) Gráfico de Tauc realizado a partir del espectro de absorción UV-Vis de DRS de BiSI-H2O, utilizando la ecuación para E_g indirecto. (c) Gráfico de Tauc realizado a partir del espectro de absorción UV-Vis de DRS de BiSI-H2O, utilizando la ecuación para E_g directo. En este caso no se contaba con doble detector por lo que las medidas sólo llegan hasta 850 nm.

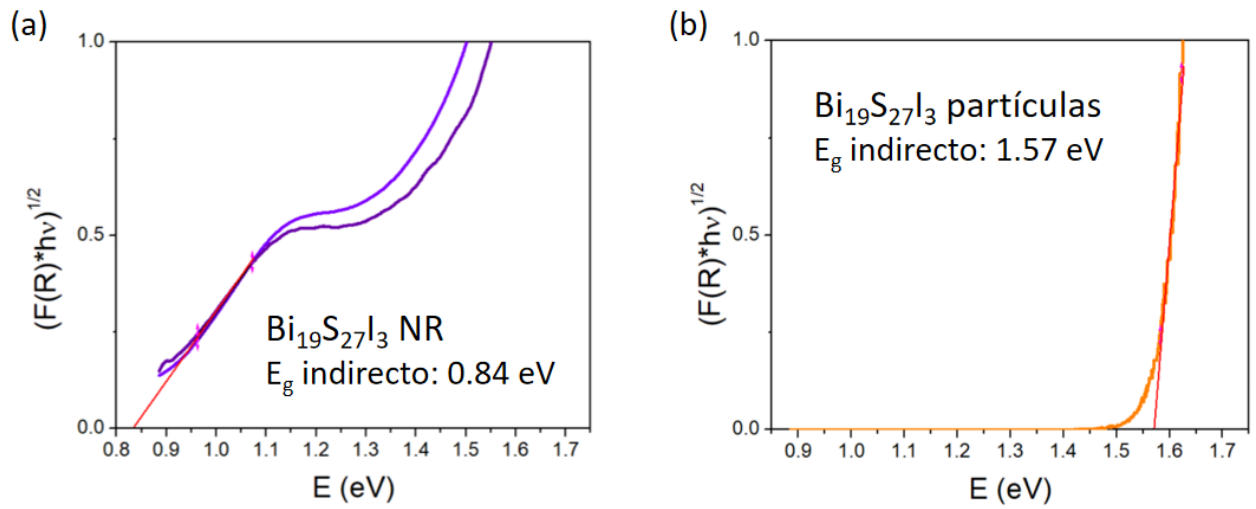


Figura AII-24. (a) Gráfico de Tauc realizado a partir del espectro de absorción UV-Vis de DRS de $Bi_{19}S_{27}I_3$ de NR, utilizando la ecuación para E_g indirecto. (b) Gráfico de Tauc realizado a partir del espectro de absorción UV-Vis de DRS de $Bi_{19}S_{27}I_3$ de partículas, utilizando la ecuación para E_g indirecto.

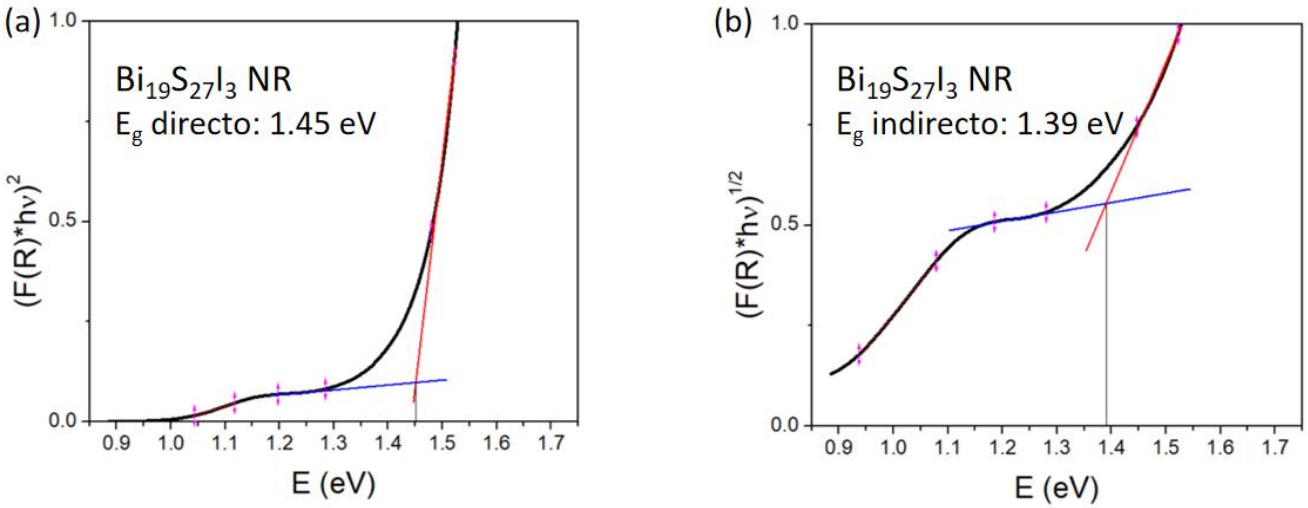


Figura AII-25. (a) Gráfico de Tauc realizado a partir del espectro de absorción UV-Vis de DRS de $Bi_{19}S_{27}I_3$ de NR, utilizando la ecuación para E_g directo. Estimación del E_g directo a partir del método de línea de base. (b) Gráfico de Tauc realizado a partir del espectro de absorción UV-Vis de DRS de $Bi_{19}S_{27}I_3$ de NR, utilizando la ecuación para band gap indirecto. Estimación del E_g indirecto a partir del método de línea de base.

ANEXO III

Procedimiento para lavado de sustratos para films:

Este procedimiento se utilizó tanto para los sustratos de vidrio recubiertos con ITO como para los sustratos de vidrio solo:

Primero, en un vaso de bohemia se colocan los sustratos a utilizar, se agrega agua destilada y jabón detergente y se sonica durante 10 minutos. Segundo, se enjuagan los sustratos con abundante agua destilada y se sonican 10 minutos más con nueva agua destilada. Tercero, se enjuagan con isopropanol y se sonican 10 minutos con nuevo isopropanol. Finalmente, se secan con secador y se guardan para ser utilizados en papel tissue (Kimtech).

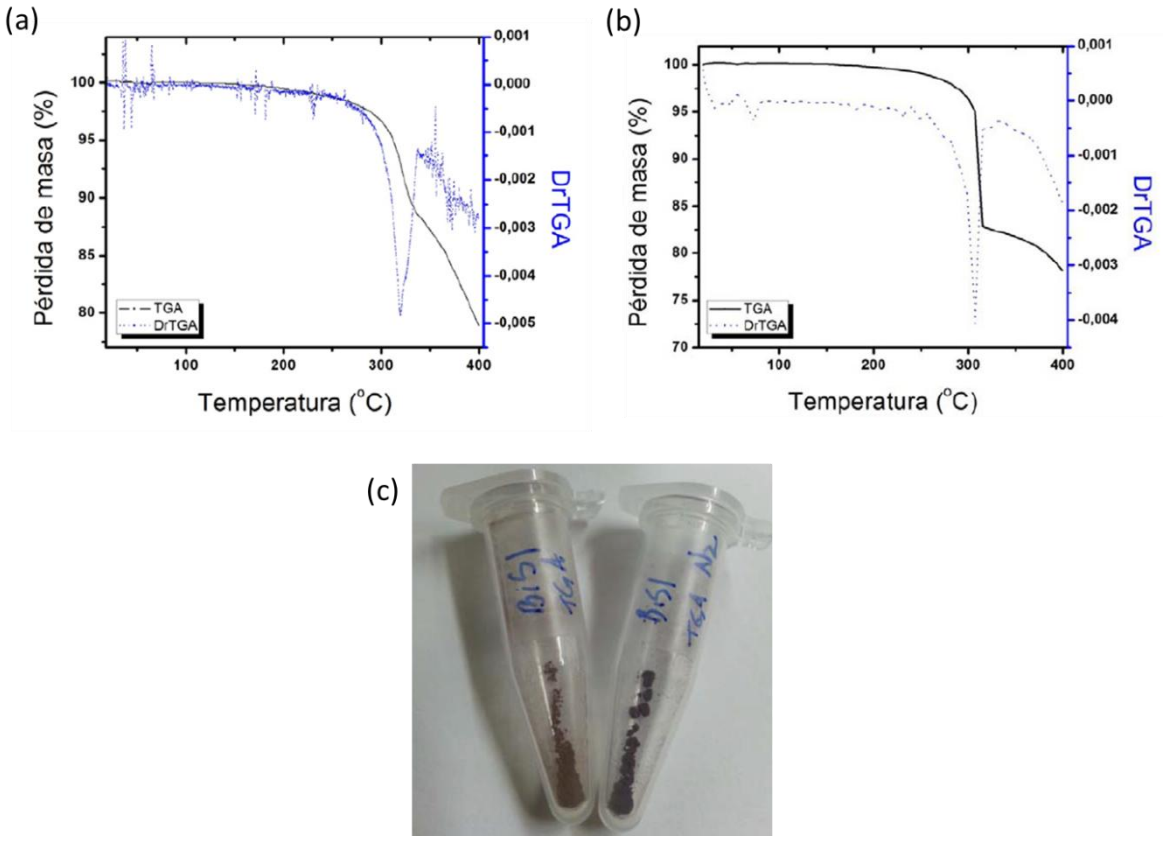


Figura AIII-1. (a) Termograma (TGA y DrTGA) para el BiSI bajo atmósfera de nitrógeno. (b) Termograma (TGA y DrTGA) para el BiSI bajo atmósfera de aire. (c) Residuos obtenidos luego del TGA para el BiSI en aire (izquierda) y nitrógeno (derecha). Estos termogramas se realizaron en el marco del curso Catalizadores y Adsorbentes de la Cátedra de Fisicoquímica, Facultad de Química.

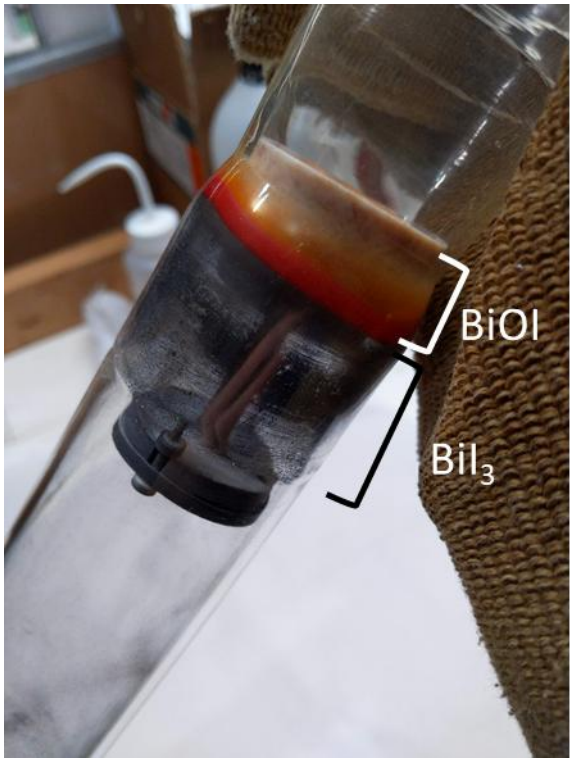


Figura AIII-2. Tubo del sistema de deposición de films por PVD luego de la primera corrida donde se observa sólido naranja depositado en la parte superior, que se asume corresponde al compuesto BiOI y sólido negro depositado en la parte inferior correspondiendo a BiI_3.

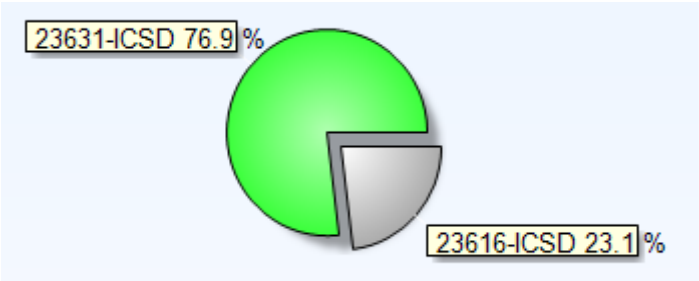


Figura AIII-3. Datos de cuantificación de refinamiento por el método de Rietveld a las fases cristalinas de BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$, utilizando las fichas ICSD 23631 e ICSD 23616, respectivamente. La muestra refinada es el resto sólido en el fondo del tubo luego de la primera corrida de PVD por 12 h a 300 ºC. El refinamiento fue realizado utilizando el software Highscore Plus.

Experimento de PVD a partir de $Bi_{19}S_{27}I_3$ obtenido por descomposición térmica de BiSI:

Se tomaron 0.77 g de $Bi_{19}S_{27}I_3$, previamente caracterizado por XRD (Figura AIII-4) y se llevaron al sistema de crecimiento de PVD. El sustrato elegido fue de ITO para mantener las condiciones en las que se intenta obtener films de BiSI. Se realizó vacío al sistema llegando a $8x10^{-5}$ mmHg y se llevó a un horno a 300 ^oC por 12 h. Luego de pasado ese tiempo se retiró el sistema de vacío y no se observó sublimación alguna depositada ni en el sustrato ni en las paredes del tubo. Se realizó XRD al sólido del fondo del tubo y se obtuvo de vuelta $Bi_{19}S_{27}I_3$ (Figura AIII-4).

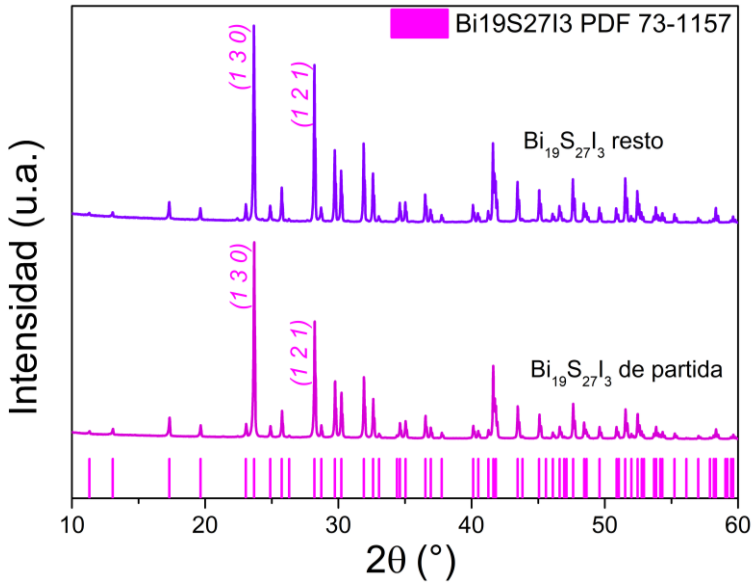


Figura AIII-4. Diagramas de XRD del $Bi_{19}S_{27}I_3$ de partida ($Bi_{19}S_{27}I_3$ de partida) utilizado para hacer el proceso de PVD y del sólido luego de dicho proceso ($Bi_{19}S_{27}I_3$resto), comparados contra la Ficha PDF de $Bi_{19}S_{27}I_3$ 73-1157.

Experimento de PVD a partir de BiSI a 250 °C:

Se tomaron 1.5 g de BiSI y se llevaron al sistema de crecimiento de PVD. El sustrato elegido fue de ITO. Se realizó vacío al sistema llegando a $8x10^{-5}$ mmHg y se llevó a un horno a 250 °C por 12 h. Luego de pasado ese tiempo se retiró el sistema de vacío se observó apenas una deposición en las paredes del tubo y sobre el sustrato. Se realizó XRD al depósito sobre el sustrato de ITO y se obtuvo BiI_3 (Figura AIII-5).

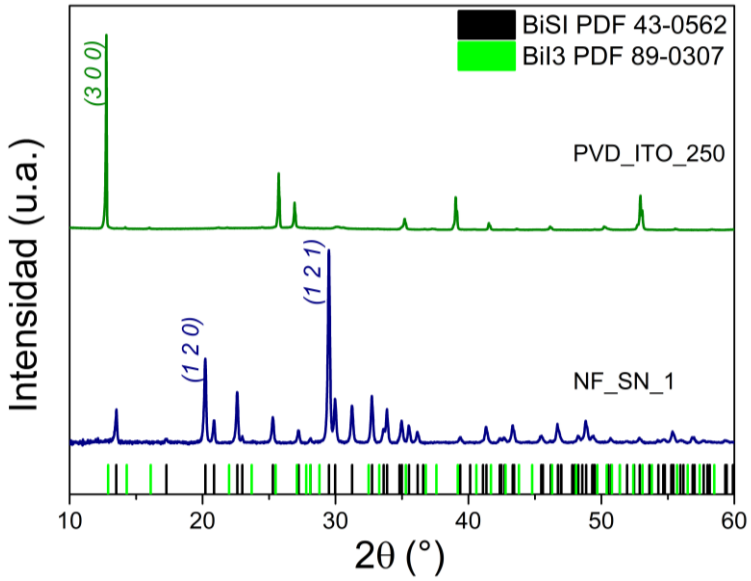


Figura AIII-5. Diagramas de XRD del material de partida BiSI (NF_SN_1), y del depósito obtenido luego del proceso de PVD a 250 °C (PVD_ITO_250), comparado con las fichas de BiSI (PDF 43-0562) y de BiI_3 (PDF 89-0307).

Experimento de PVD variando las condiciones de vacío:

Se tomaron 0.77 g de BiSI y se llevaron al sistema de crecimiento de PVD. El sustrato elegido fue de oro. Se realiza vacío al sistema llegando a $8x10^{-5}$ mmHg y se agregaron 200 mmHg de gas Ar, y se llevó a un horno a 300 °C por 20 h. Luego de pasado ese tiempo se retiró el sistema de vacío se observó apenas una deposición en las paredes del tubo y sobre el sustrato. Se observaron los cristalitos por microscopía óptica y la morfología hexagonal concuerda con la morfología clásica de BiI_3 (Figura AIII-8).

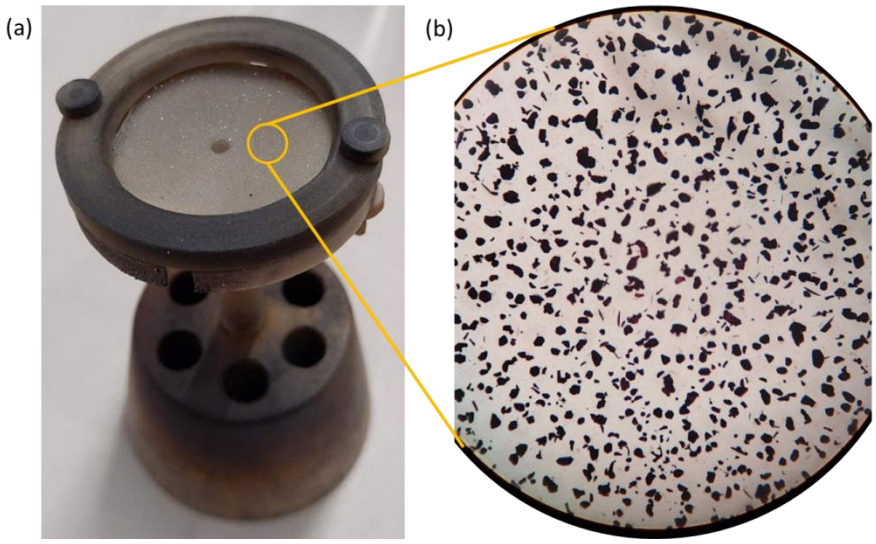


Figura AIII-6. (a) Film obtenido luego de la segunda corrida con 20 horas de deposición por el método de PVD. (b) Microscopía óptica de los cristales depositados sobre el film donde se observan hexágonos correspondientes a BiI_3.

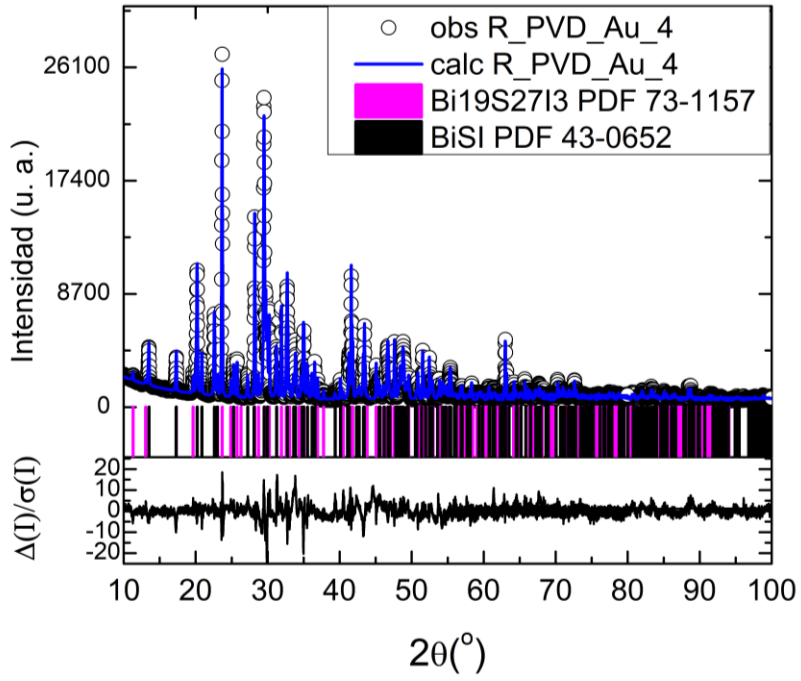


Figura AIII-7. Diagrama de XRD de polvo ajustado mediante el método de Rietveld a los compuestos cristalinos de BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$, del polvo del sólido obtenido en el fondo del tubo luego de la segunda corrida de PVD (utilizando 1,5 g de masa de BiSI de partida).

Muestra	% BiSI	% $Bi_{19}S_{27}I_3$	R_w (%)	Chi2	GoF
R_PVD_Au_4	64,1 ± 0,3	35,9 ± 0,3	8,43	47889	2,99

Tabla AIII-1. Cantidades calculadas de BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$ (% masa) a partir del refinamiento por el método de Rietveld del sólido remanente en el fondo del tubo luego de la segunda corrida para la deposición de PVD_Au_4. Rw, Chi2, y GoF (goodness of fit) corresponden a la calidad del ajuste.

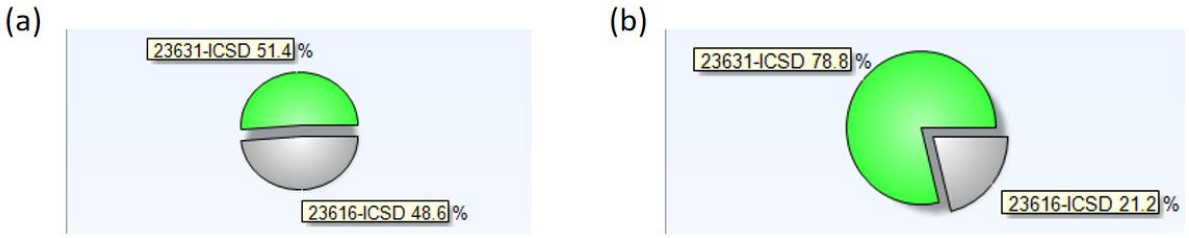


Figura AIII-8. Datos de cuantificación de refinamiento por el método de Rietveld a los compuestos cristalinos de BiSI y $Bi_{19}S_{27}I_3$, utilizando las fichas ICSD 23631 e ICSD 23616, respectivamente. Las muestras refinadas son los restos sólidos en el fondo del tubo luego de la segunda corrida de PVD, (a) R_PVD_ITO_3 y (b) R_PVD_ITO_4. El refinamiento fue realizado utilizando el software Highscore Plus.

Experimento de PVD variando el material de partida de BiSI a BiSI-H2O:

Se tomaron 0,77 g de BiSI-H2O y se llevaron al sistema de crecimiento de PVD. El sustrato elegido fue de ITO. Se realiza vacío al sistema llegando a una presión de $8x10^{-5}$ mmHg, y se llevó a un horno a 300 ^oC por 12 horas. Se obtuvo un film de cobertura homogénea que se observó bajo SEM, y se observaron micro cristales de morfología hexagonal, que concuerda con la morfología clásica de BiI_3 (Figura AIII-9).

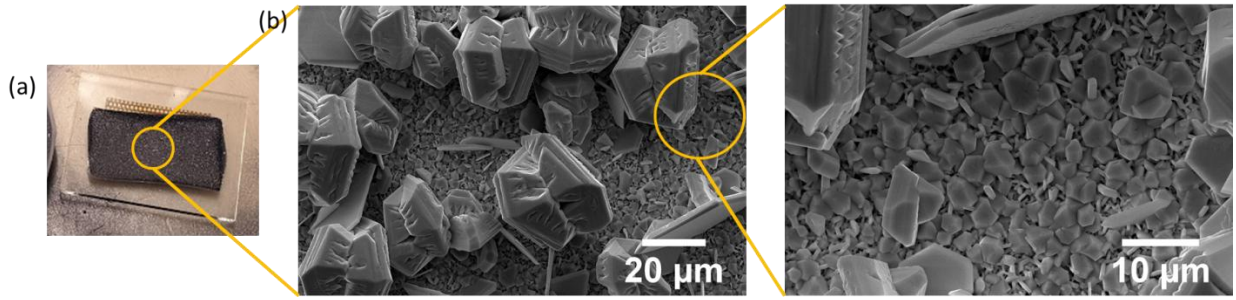


Figura AIII-9. (a) Film obtenido luego de la primera corrida con 12 horas de deposición por el método de PVD. (b) Imágenes de SEM de los cristales depositados sobre el film donde se observan hexágonos de varios tamaños, correspondientes a BiI_3.

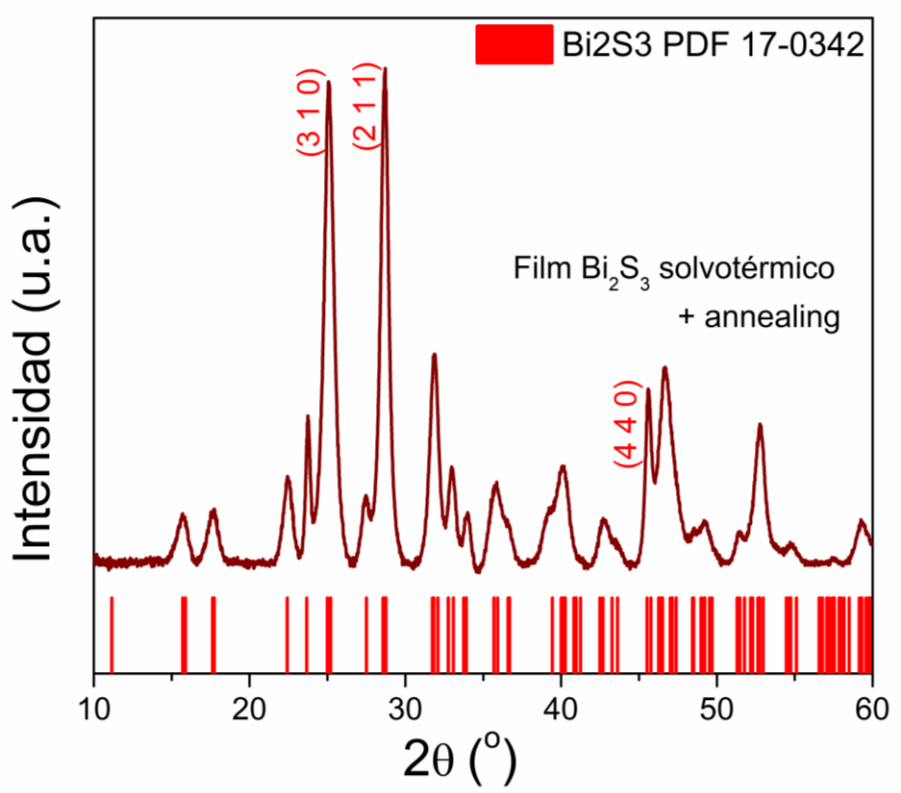


Figura AIII-10. Diagrama de XRD de film de Bi_2S_3 depositado por síntesis solvotérmica y posterior *annealing*.

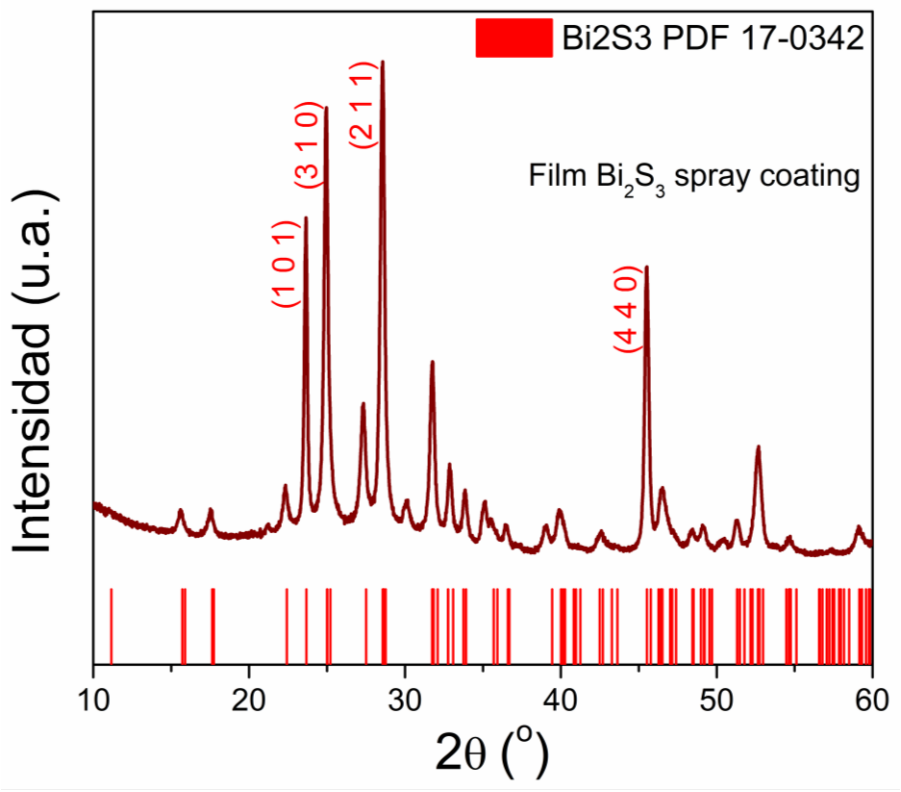


Figura AIII-11. Diagrama de XRD de film de Bi_2S_3 depositado por spray coating.

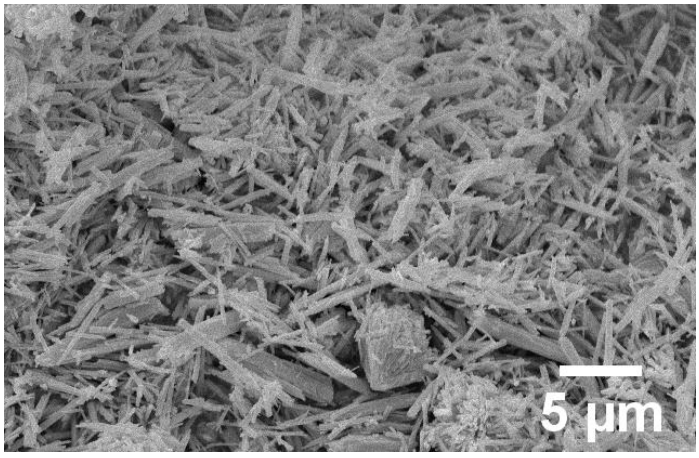


Figura AIII-12. Imagen de SEM del producto sólido (BiSI) recuperado de la deposición de film por síntesis en solución.

ANEXO IV

Radionucleido	Tipo de emisión	A_0 [kBq]	hv [keV]	Y [%]	$t_{1/2}$
^{241}Am (1)		43.0	11.9 – 22.2	36.7	
^{241}Am (2)		41.83(68)	59.54	35.9	
^{137}Cs	γ	41.17(91)	661.7	84.99	30.05 a

Tabla AIV-1. Radionucleidos de interés en detección de rayos X y gamma. Fuente sellada de ^{241}Am utilizada en Facultad de Química marca Polatom, calibrada al 27/08/2007. Fuentes utilizadas en el Centro Atómico Bariloche selladas, marca Polatom, calibradas al 01/10/2018 12:00 UTC.

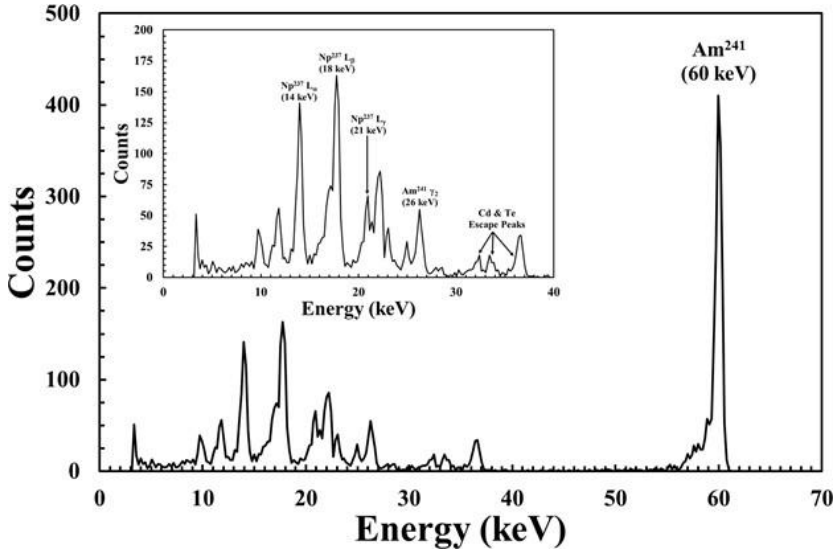


Figura AIV-1. Espectro gamma de ^{241}Am tomado con un sistema detector HEXITEC basado en CdTe (2013). Extraída de http://en.wikipedia.org/wiki/HEXITEC, espectro producido por Matthew Veale.

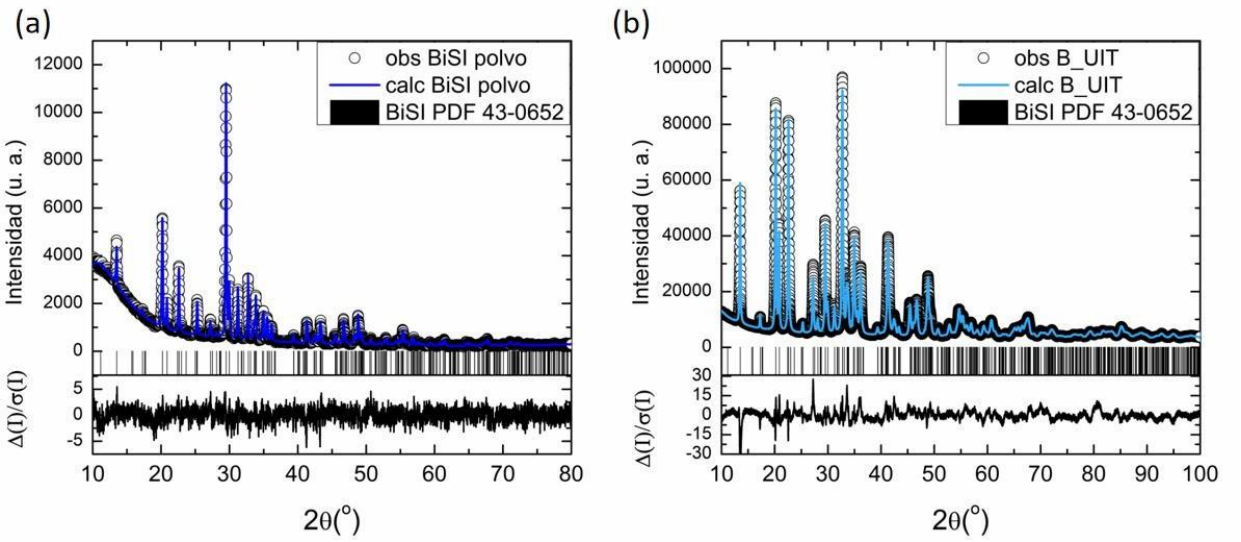


Figura AIV-2. Diagrama de XRD ajustados por el método de Rietveld utilizando el software GSAS-II para (a) el polvo de partida de BiSI y (b) la pastilla B_UIT.

Muestra	Polvo BiSI	Pastilla B_UIT
Rw (%)	4.474	4.322
GoF	1.29	3.74
Chi2	6859.5	166889.2
Índice de textura	1.255	4.129
C(10,0)	0.001	1.01
C(10,6)	-0.535	0.725
C(12,12)	0.22	-1.118
C(12,8)	0.088	0.319
C(4,2)	-0.345	-0.329
C(6,4)	-0.157	-0.03
C(8,4)	-0.677	0.152
C(10,10)	0.441	-0.618
C(10,8)	0.16	0.301
C(12,2)	1.584	-1.09
C(2,0)	0.146	3.006
C(4,4)	-0.157	0.081
C(6,6)	0.125	0.621
C(8,6)	-0.345	0.79
C(10,2)	-0.274	-0.194
C(12,0)	-0.322	0.773
C(12,4)	-0.382	-0.115
C(2,2)	-0.052	-0.647
C(6,0)	-0.056	1.671
C(8,0)	-0.336	1.009
C(8,8)	-0.409	0.308
C(10,4)	0.688	-0.391
C(12,10)	-0.018	-0.492

C(12,6)	-0.339	0.449
C(4,0)	0.327	2.341
C(6,2)	-0.061	-0.487
C(8,2)	-0.108	0.077

Tabla AIV-2. Valores de ajustes para la pastilla de 6 mm de diámetro fabricada con BiSI (B_UIT) y del BiSI polvo de partida, y valores de textura calculados por el método de Generalised Spherical Harmonics.

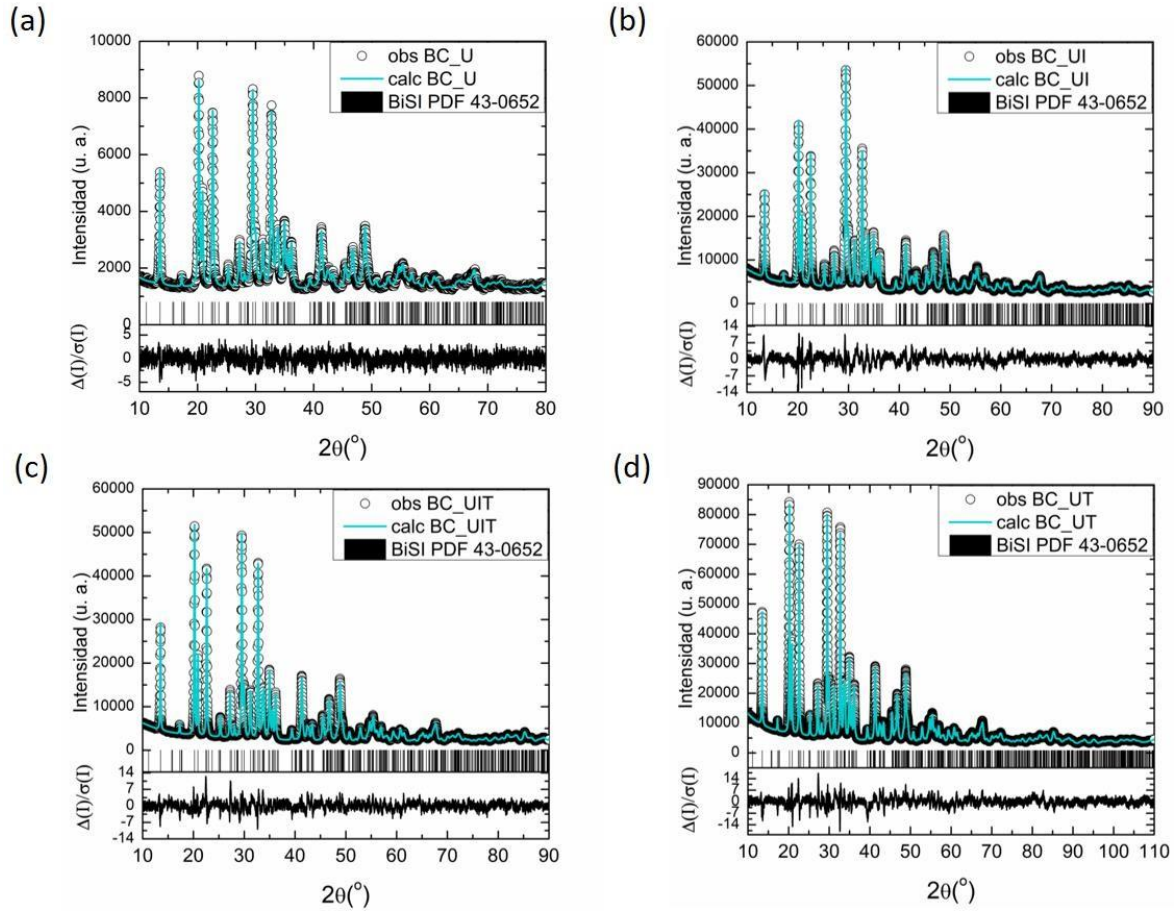


Figura AIV-3. Diagramas de XRD ajustados por el método de Rietveld utilizando el software GSAS-II de (a) BC_U, (b) BC_UI, (c) BC_UIT y (d) BC_UT.

Pastilla	P_U2	P_U2_I15	P_U2_I15_TT	P_U2_TT
Rw (%)	2.846	2.730	2.772	2.981
GoF	1.22	2.01	1.88	2.55
Chi2	6133.1	18964.1	16683.3	77464.6
Índice de textura	*3.329*	*1.565*	*1.997*	*2.226*
C(10,0)	-0.406	0.666	0.275	0.122
C(10,6)	0.452	-0.105	0.2	0.237
C(12,12)	-0.572	-0.262	-0.146	-0.54
C(12,8)	0.682	0.464	0.283	0.163
C(4,2)	0.097	-0.188	-0.302	-0.253
C(6,4)	1.208	0.288	0.171	0.223
C(8,4)	0.063	0.226	0.077	-0.111
C(10,10)	-0.914	-0.293	-0.33	-0.097
C(10,8)	0.14	0.394	0.261	0.319
C(12,2)	-3.877	-0.547	-0.425	-0.542
C(2,0)	2.068	1.316	1.912	2.143
C(4,4)	0.585	-0.178	-0.046	0.05
C(6,6)	0.278	0.44	0.144	0.002
C(8,6)	-0.42	0.024	-0.011	0.008
C(10,2)	0.807	0.244	0.148	0.414
C(12,0)	-0.607	0.477	0.114	0.118
C(12,4)	-2.782	0.025	-0.32	-0.667
C(2,2)	-0.109	-0.525	-0.548	-0.474
C(6,0)	0.168	0.077	0.44	0.527
C(8,0)	0.439	0.148	0.277	0.442
C(8,8)	-0.184	-0.353	-0.135	0.041
C(10,4)	-1.329	-0.463	-0.348	-0.212
C(12,10)	0.355	-0.088	0.179	-0.045
C(12,6)	-0.073	-0.222	0.179	0.275
C(4,0)	0.957	0.578	1.082	1.17
C(6,2)	0.434	-0.099	-0.101	-0.103
C(8,2)	-0.775	0.248	0.105	-0.027

Tabla AIV-3. Valores de ajustes para las pastillas de 6 mm de diámetro fabricadas con BiSI/C y valores de textura calculados por el método de Generalised Spherical Harmonics.

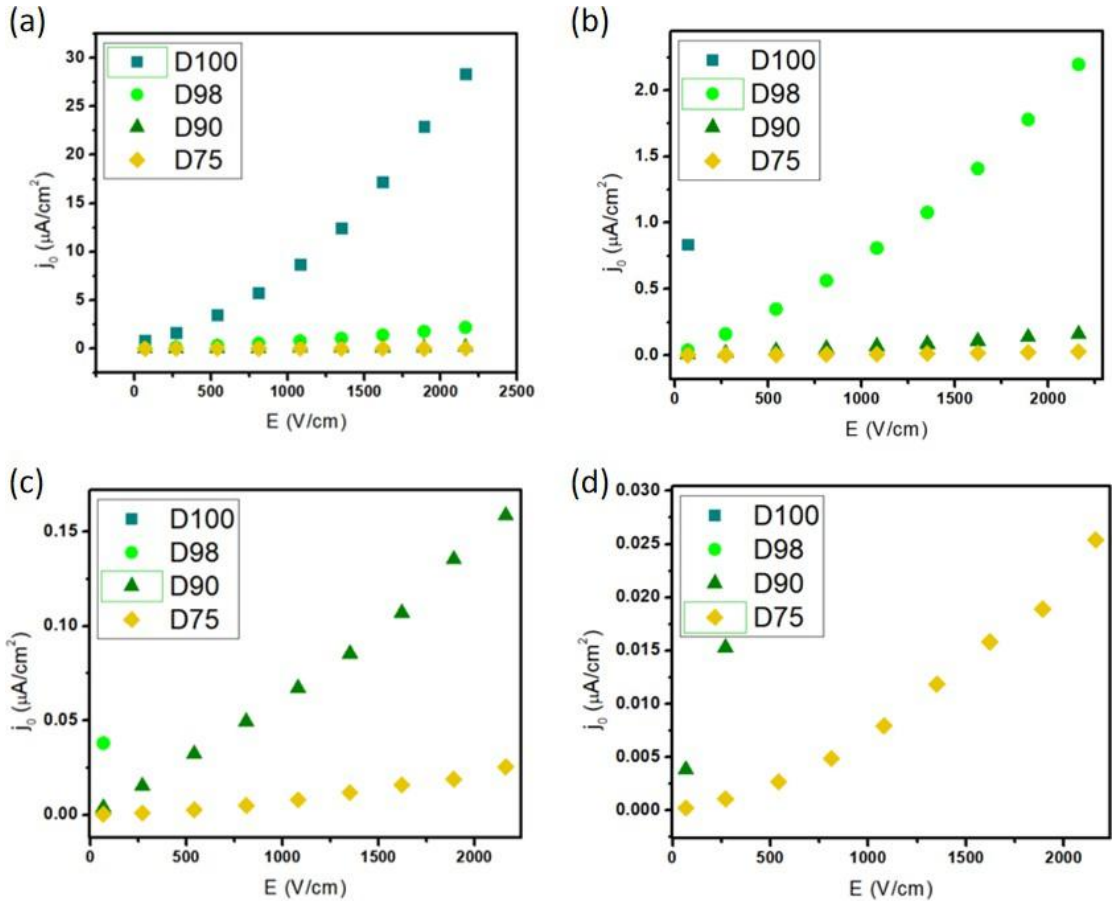


Figura AIV-4. Curvas j_0 vs E para los detectores (a) D100, (b) D98, (c) D90 y (d) D75.

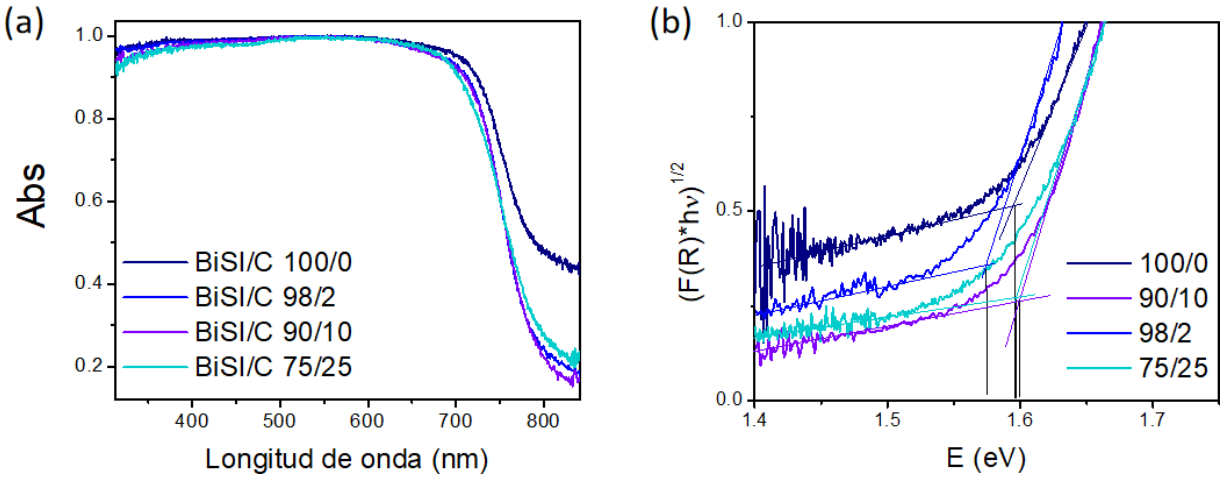


Figura AIV-5. (a) Espectro de absorción para las diferentes mezclas BiSI/C. (b) gráficos de Tauc correspondientes para band gap indirecto.

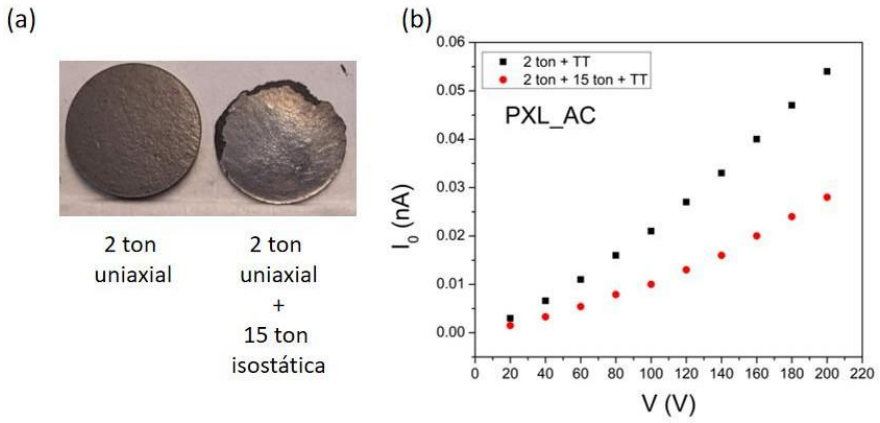


Figura AIV-6. (a) Pastillas fabricadas con y sin prensa isostática además del tratamiento térmico. (b) medidas de corriente oscura para detectores prototipo utilizando ambas pastillas.

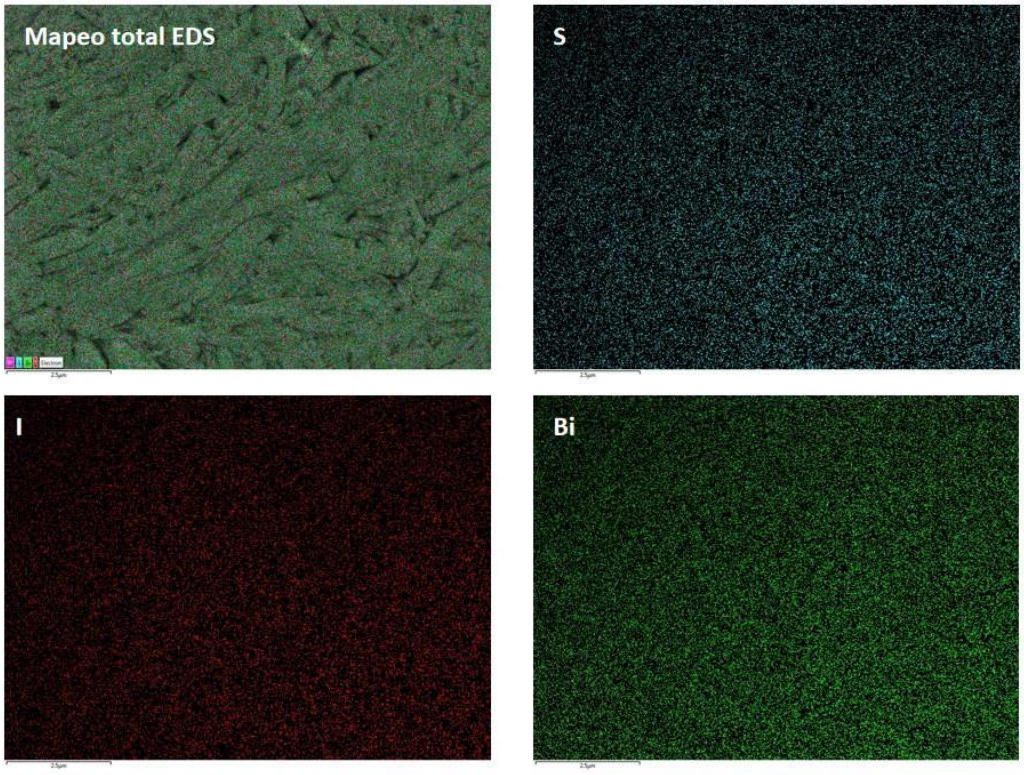


Figura AIV-7. Mapeo de EDS de superficie de una pastilla PXL_SN. Se muestra la composición total y los elementos Bi, S, e I.

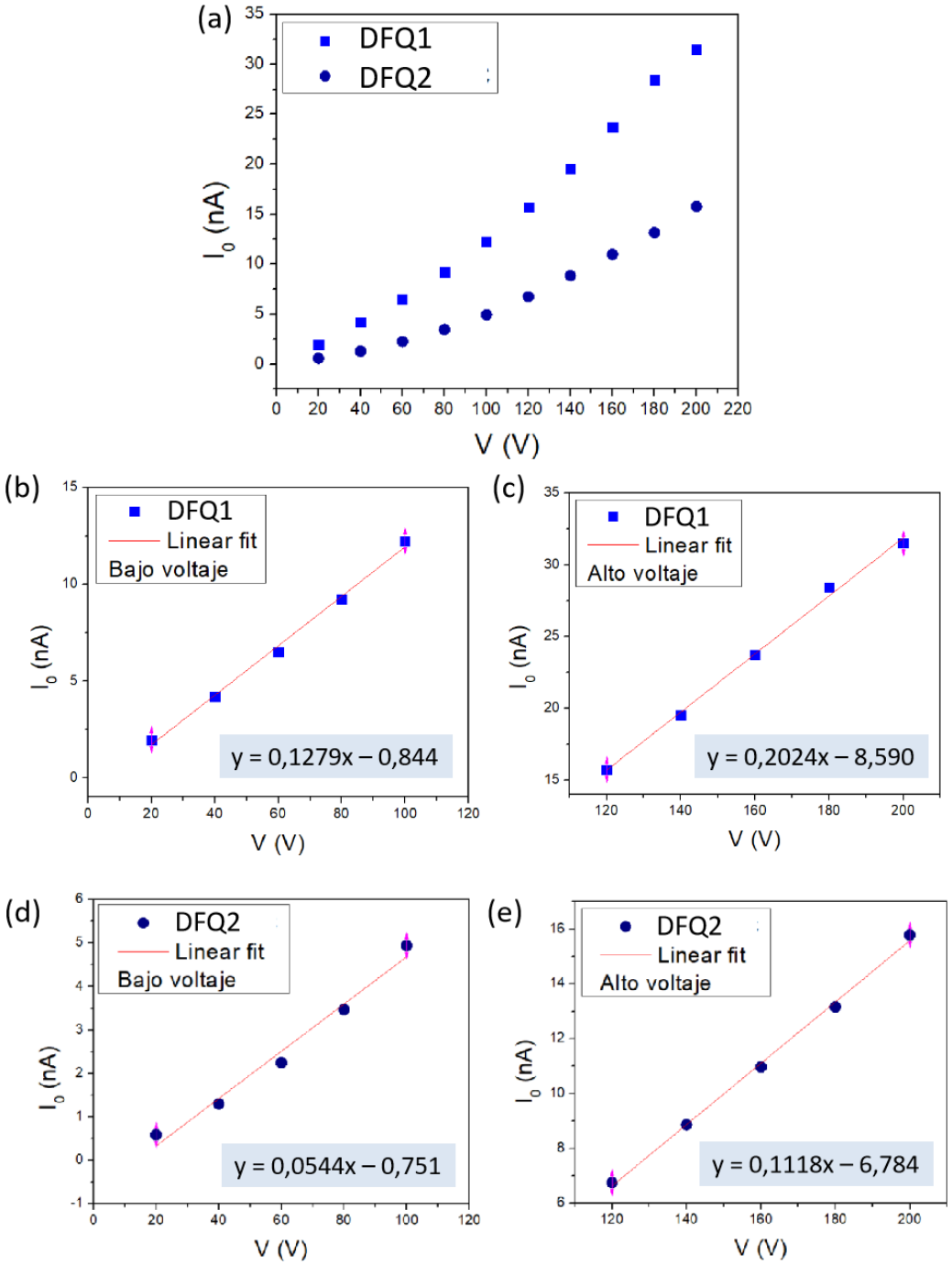


Figura AIV-8. (a) Curvas I-V de corriente oscura para los detectores DFQ1 y DFQ2 hasta 200 V. (b) Ajuste lineal para la curva I-V de corriente oscura hasta 100 V de DFQ1. (b) Ajuste lineal para la curva I-V de corriente oscura de 120 hasta 200 V de DFQ1. (c) Ajuste lineal para la curva I-V de corriente oscura hasta 100 V de DFQ2. (e) Ajuste lineal para la curva I-V de corriente oscura desde 120 hasta 200 V de DFQ2.

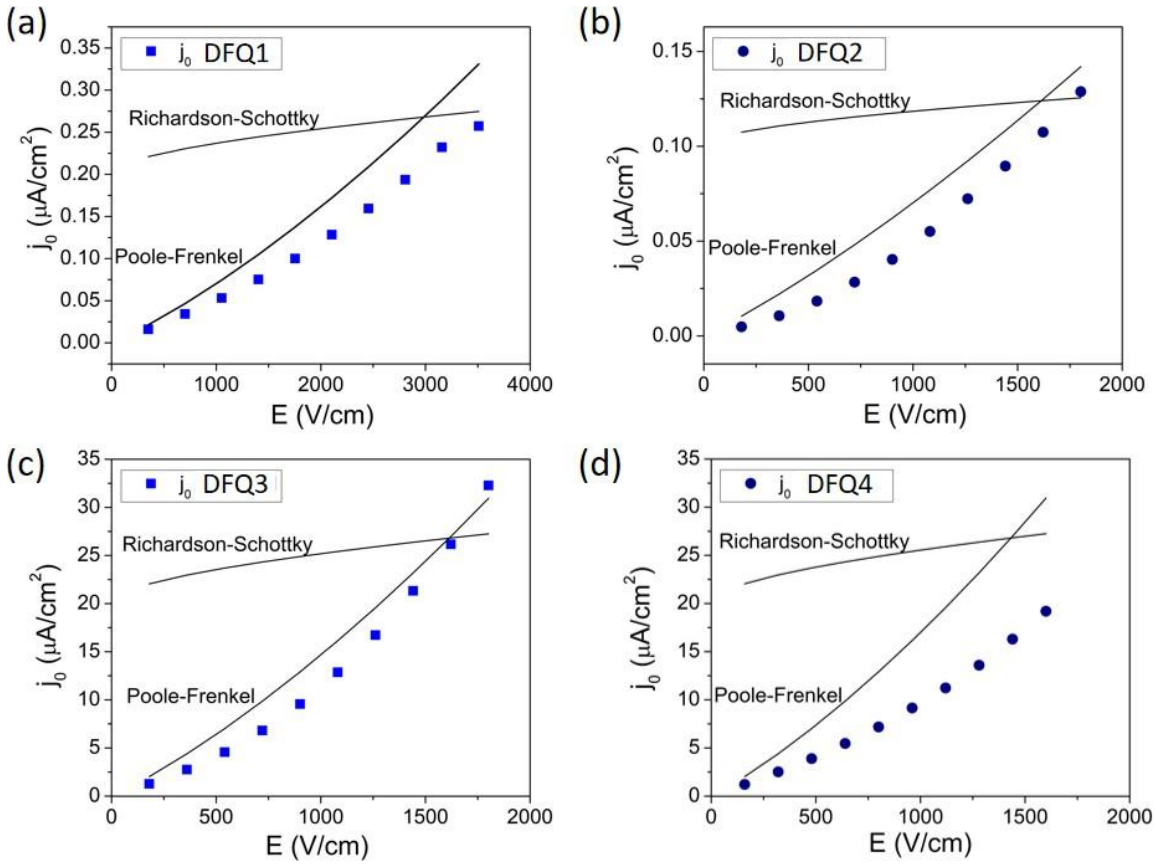


Figura AIV-9. Ajustes según los modelos de Poole-Frenkel y Richardson-Schottky para las curvas de densidad de corriente oscura versus campo eléctrico aplicado para (a) DFQ1, (b) DFQ2, (c) DFQ3, (d) DFQ4.

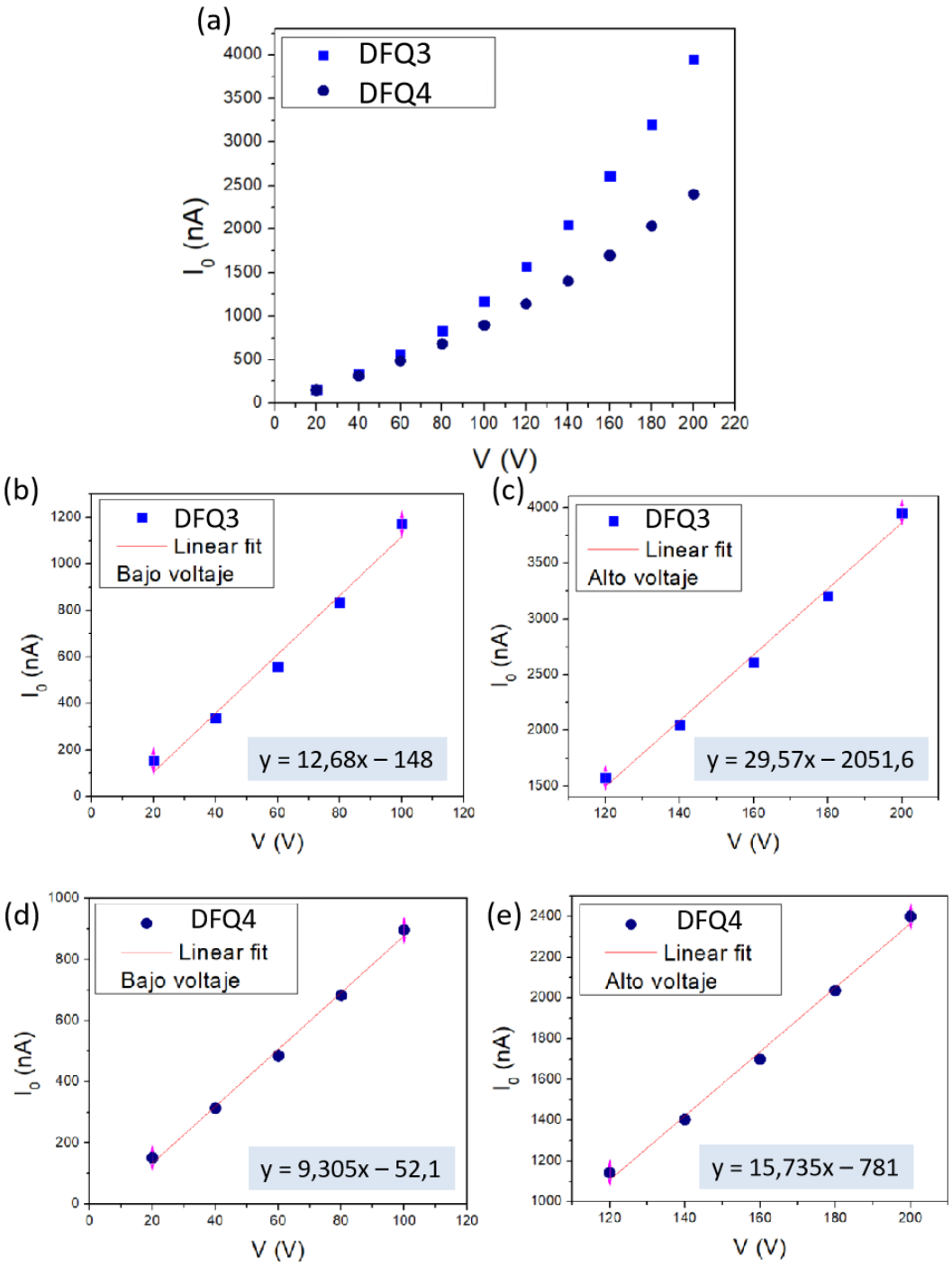


Figura AIV-10. (a) Curvas I-V de corriente oscura para los detectores DFQ3 y DFQ4 hasta 200 V. (b) Ajuste lineal para la curva I-V de corriente oscura hasta 100 V de DFQ3. (b) Ajuste lineal para la curva I-V de corriente oscura de 120 hasta 200 V de DFQ3. (c) Ajuste lineal para la curva I-V de corriente oscura hasta 100 V de DFQ4. (e) Ajuste lineal para la curva I-V de corriente oscura desde 120 hasta 200 V de DFQ4.

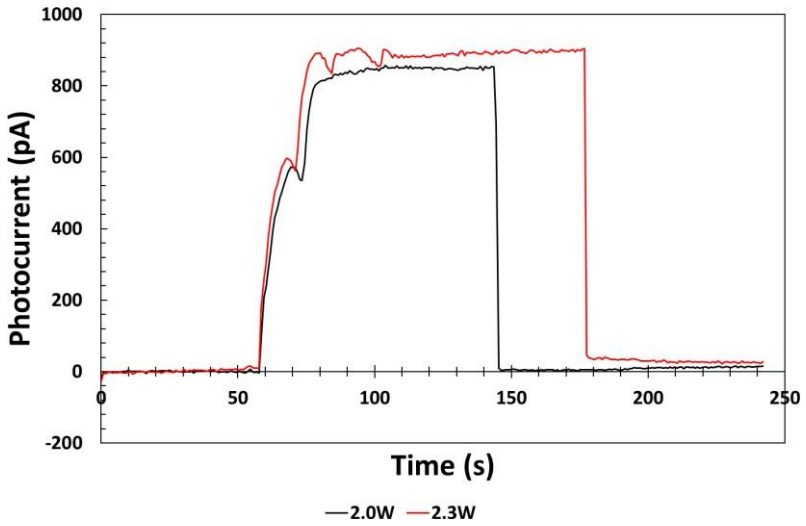


Figura AIV-11. Medidas de un sensor de Si a potencias de 2.0 W y 2.3 W en la misma configuración que los detectores DOX2 y DOX4. Imagen proporcionada por Matthew Veale del Science and Technology Facility Centre.

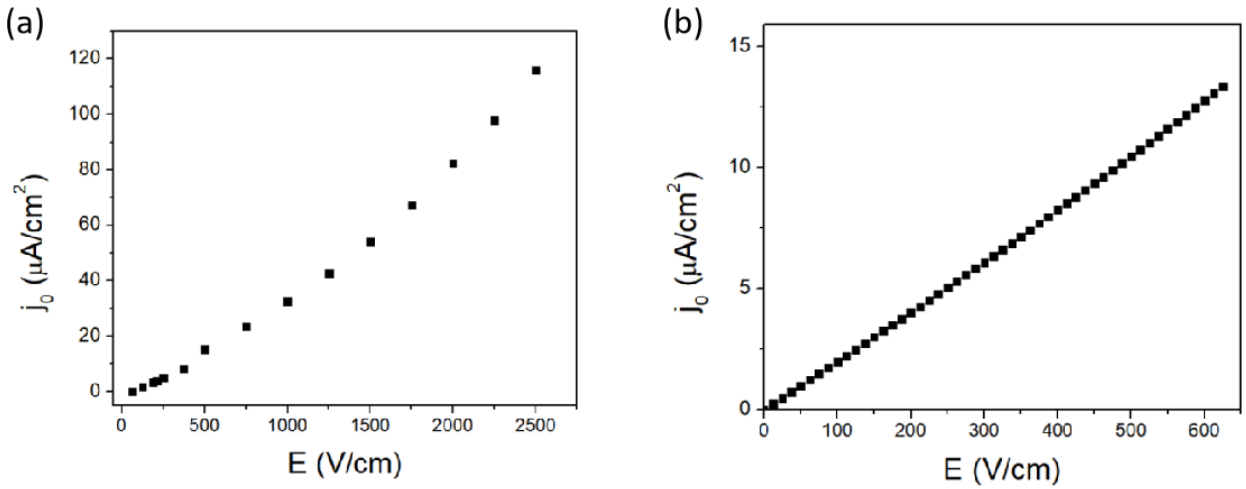


Figura AIV-12. (a) Gráfica j_0 vs E a partir de promedios de medidas I-t a diferentes voltajes fijos de 10 a 200 V. Medida realizada en julio de 2023 (b) Gráfica j_0 vs E a partir de medidas I- V hasta un voltaje de 50 V. Medida realizada en marzo de 2024.

ARTÍCULOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS A PARTIR DE ESTA TESIS

"Green solution synthesis of $Bi_{19}S_{27}I_3$ nanostructures - engineering morphology through polyethylene glycol and photocatalytic reduction of Cr(VI)", Maia Mombrú-Frutos; Martina Viera; Carolina Grosso; Mauricio Rodriguez; Laura Fornaro; María Eugenia Perez Barthaburu; Ivana Aguiar, J. Mater. Chem. C, 12, 16843-16853, 2024.

DOI 10.1039/D4TC01480D

"Understanding the Crystal Growth of Bismuth Chalcohalide Nanorods through a Self-Sacrificing Template Process: A Comprehensive Study" Maia Mombrú Frutos; Carolina Grosso; Álvaro Olivera; Heinkel Bentos Pereira; Laura Fornaro; Ivana Aguiar, *Inorg. Chem.*, 61, 24, 9231–9241, 2022.

DOI 10.1021/acs.inorgchem.2c00846

"Bismuth chalcohalide-based nanocomposite for application in ionizing radiation detectors", Maia Mombrú Frutos; María Eugenia Pérez Barthaburu; Laura Fornaro; Ivana Aguiar, *Nanotechnology* IOP, Vol 31, 22, pp 225710, 2020.

DOI 10.1088/1361-6528/ab7675