



## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{CuInS}_2$ (CIS-TYPE) PRODUCED BY THE METHOD SOLVOTHERMAL

Vanessa Grace Aliaga Condori<sup>1</sup>, Mario Blanco Cazas<sup>2</sup>, Eduardo Palenque Vidaurre<sup>3</sup>, Saúl Cabrera Medina<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Laboratorio de Ciencia de Materiales, Catálisis y Petroquímica, Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Campus Universitario, P.O.Box 303, Calle Andrés Bello s/n, Cota-Cota, Phone 59122793392, 59122795878, La Paz, Bolivia

<sup>2</sup>Department of Geology, Laboratorio de Caracterización Estructural de Minerales, Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente IIGMA, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Campus Universitario, Calle Andrés Bello s/n, Cota-Cota, Phone, 59122793392, La Paz, Bolivia

<sup>3</sup>Department of Physics, Laboratorio de Materia Condensada, Instituto de Investigaciones Físicas IIF, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Campus Universitario, P.O. Box 303, Calle Andrés Bello s/n, Ciudad Universitaria Cota Cota, Phone 59122792238, La Paz, Bolivia, joseabravo@outlook.com

**Keywords:** *Semiconductor, CIS, Fotovoltaicos*

### ABSTRACT

The  $\text{CuInS}_2$  (CIS) spherical particles were synthesized by the solvothermal method. The  $\text{CuInS}_2$  have high micro crystalline domains of the CIS type phase at high temperatures (180°C) and long times (6h). In the solvothermal process, the crystallinity increases vs. a decrease of the spherical shape, resulting in a cluster of smaller crystalline particles. The UV-visible spectrophotometry and electric characterization show semiconductors properties in these materials with band gap in the order of 1.4 eV. *Spanish title: Síntesis y caracterización de  $\text{CuInS}_2$  (tipo cis) producido por el método solvothermal.*

\*Corresponding author: [saulcabreram@hotmail.com](mailto:saulcabreram@hotmail.com)

### RESUMEN

Se sintetizaron partículas esféricas de  $\text{CuInS}_2$  (CIS) mediante el método solvotermal. Las partículas esféricas de  $\text{CuInS}_2$  presentan un alto micro dominios cristalinos de la fase tipo CIS a temperaturas (180°C) y tiempos (6h) mayores en el proceso solvotermal, en decremento de la forma esférica, produciéndose apiñamiento de partículas cristalinas de menor tamaño. Los resultados de espectrofotometría UV-Visible, y la caracterización eléctrica muestra que son materiales semiconductores con banda prohibida en el orden de 1,4 eV.

### INTRODUCCION

El desarrollo de nuevos materiales de interés energético ha generado en las últimas décadas intensos estudios orientados a la mejora de sus métodos de síntesis. El  $\text{CuInS}_2$  es un material que cumple la función de absorbente en celdas solares, presente una banda prohibida directa de 1.5 eV, se ha convertido en una alternativa interesante para la producción de capas absorbentes fotovoltaicas, frente a otras opciones más consolidadas en el mercado, tales como el  $\alpha$ -Si o el  $\text{CuInSe}_2$  [1]. La sustitución de Selenio por Azufre es la que permite este incremento en su banda prohibida de 1,1 eV a 1,5 eV, incrementando la tensión de circuito abierto de la célula. Su síntesis es realizada por varios métodos, sin embargo el método solvotermal es un método muy versátil para el control del tamaño, la forma, la morfología y la cristalinidad de materiales, el control de estos es dependiente de ciertos parámetros experimentales, tales como temperatura de reacción, tiempo de reacción, tipo de disolvente o mezclas de disolventes, el tipo de



surfactante, y el tipo de precursor en un sistema solvotermal [2]. Adicionalmente permite evaluar procesos de deposición del material en láminas delgadas de vidrio.

## EXPERIMENTAL

### *Síntesis Solvotermal de CuInS<sub>2</sub>*

Las condiciones de síntesis fueron elegidas de experimentos previos que se hicieron, y los reportes realizados por Jiamin Feng, Jianjun Han, y Xiujian Zhao [3]. La síntesis de CuInS<sub>2</sub> consiste en formar una solución de concentraciones estequiometría de los precursores en etanol al 97%, previamente redistilado. Luego la solución fue colocada en el teflón de la autoclave. La reacción en la autoclave se llevó a cabo bajo diferentes temperaturas y tiempos de reacción, el precipitado negro que se obtuvo fue lavado con etanol varias veces utilizando un centrifugador y secado a 60°C durante 12 horas. Los productos obtenidos fueron nombrados CIS 2-150, CIS 4-150, CIS 6-150, CIS 8-150, CIS 6-180, CIS 8-180, en función al tiempo en horas y a la temperatura de tratamiento hidrotérmal respectivamente.

### *Evaluación de los precursores en la síntesis Solvotermal de CuInS<sub>2</sub>*

Se realizaron pruebas preliminares para observar el comportamiento de las sales inorgánicas y la tiourea en un medio etanólico respecto al pH antes de la reacción en la autoclave, para evitar la formación de polímeros y clusters. Por otro lado, se realizaron pruebas preliminares de espectrofotometría UV-Vis a las soluciones de los diferentes precursores en medio etanólico (tiourea, cloruro de cobre, cloruro de indio, tiourea con cloruro de indio, tiourea con cloruro de cobre, y la mezcla total de tiourea-cloruro de cobre-cloruro de indio), para verificar, el efecto del pH<sub>etanólico</sub> y la no existencia de reacciones complementarias que podrían ocurrir antes del tratamiento hidrotérmal.

### *Caracterización*

#### *Difracción de Rayos X (DRX)*

Se obtuvo información de la estructura cristalina del material sintetizado CuInS<sub>2</sub> utilizando difracción de rayos X. El material sintetizado se preparó en forma de polvo muy fino utilizando un mortero de ágata. Para ello se utilizó un difractor de marca Rigaku-Geiger Mex, con Cu (K $\alpha$ 1 = 1.5418 Å). El espectro de difracción fue leído en el rango de 3° a 60° con un incremento de 0.010° en 2 $\theta$ , Tubo de Cobre (K $\alpha$ 1), Energía R-X 30 KV – 10 mA, Goniómetro 2 $\theta$  = 3° a 60°, Velocidad 2°/7min, Slits 1° - 03 mm - 1° y Registro 4000 CPS.

#### *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)*

La microscopía electrónica de barrido, SEM, se ha utilizado para el estudio de la morfología de las partículas formadas de CuInS<sub>2</sub>. Para el estudio de la superficie de las muestras se utilizó el SEM, PHILIPS/FEI XL-30. El voltaje de aceleración de los electrones fue de 10.0 kV consiguiendo imágenes de entre 200 y 10000 aumentos.

#### *Caracterización de las propiedades eléctricas*

Los productos fueron caracterizados a través de medidas de la absorbancia espectral. Para ello se utilizó el equipo Thermo Scientific™ GENESYS 10S UV-Vis, este espectrofotómetro utiliza una alta intensidad de la lámpara de xenón que nos proporciona una iluminación fuerte de la radiación UV hasta IR cercano. La resistividad del material sintetizado fue desarrollada por el método de cuatro puntas, variando la temperatura.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### *Evaluación de los precursores*

Las pruebas preliminares muestran que el orden de adición de los reactivos es importante. De hecho, la mezcla inicial de las dos sales (CuCl y InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O), y posterior adición de la tiourea (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S), conducen a la formación de especies tipo clúster generando una solución de color blanco, en base a una reacción de polimerización de la tiourea con

contraiones ( $\text{In}^{3+}$  - tiourea -  $\text{Cu}^{+1}$  - tiourea...), favorecida por la presencia de  $\text{H}^+$  generados por la reacción de alcoholisis de los iones metálicos [4, 5], la adición secuencial, primero de la solución de tiourea en la de  $\text{In}^{3+}$ , produce ataques nucleofílicos de los pares de azufre sobre el  $\text{In}^{3+}$  que llegan a concretizar la formación de complejos  $\text{In}^{3+}$  - tiourea (Reacción 1), estabilizándose el complejo,  $\text{In}^{3+}$  - tiourea en medio alcohólico (transición de transferencia de carga del complejo  $\text{In}$  - thiourea, Figura N°1), convirtiéndose al complejo en una especie altamente estable, así mismo, la adición de la solución de  $\text{Cu}^{+1}$ , promociona a formación de complejos  $\text{Cu}^{+1}$  - tiourea (espectro UV-Vis, figura N°1), existiendo las dos especies complejas evitando la formación de clúster [5].

### Reacción 1

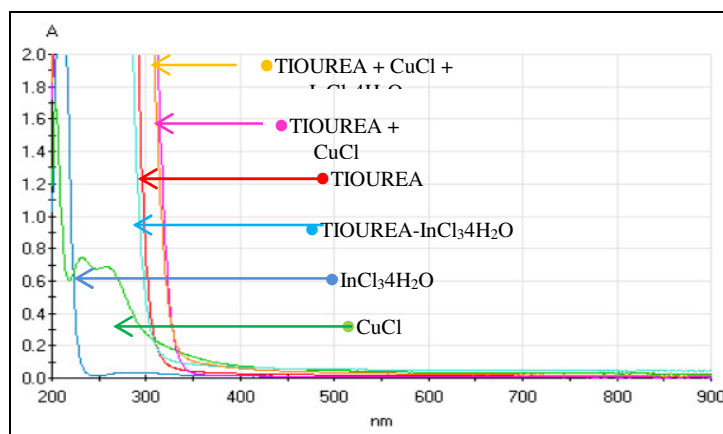
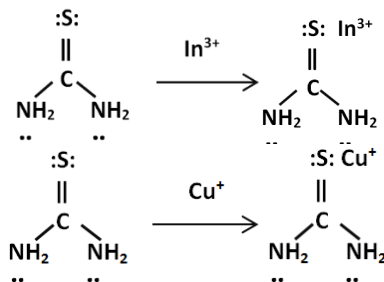
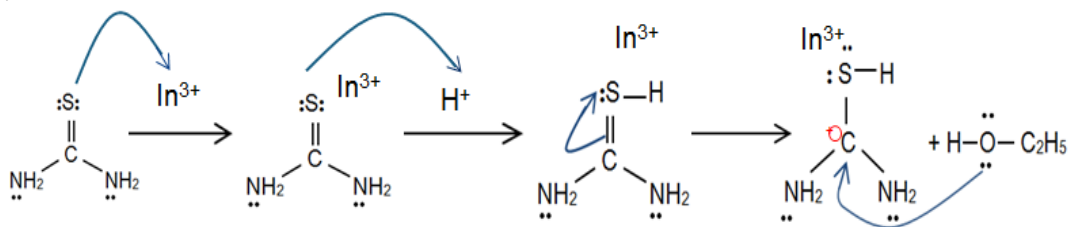


Figura N° 1. Espectrofotometría UV-Vis, complejos (M- tiourea) en solución etanólica, tiourea sola y precursores metálicos en medio acohólico.

### Mecanismo de reacción durante el proceso Solvotermal

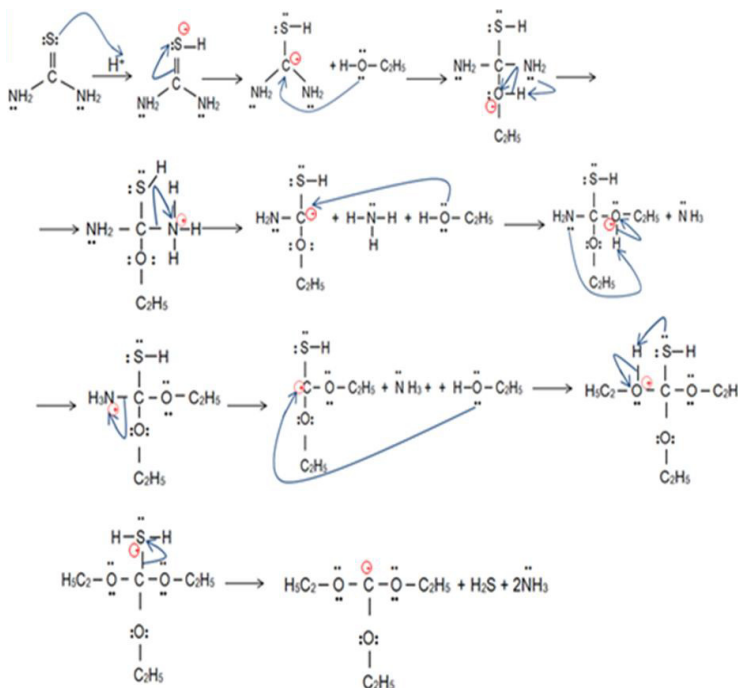
En el proceso solvotermal la presencia de los complejos metálicos de coordinación M-tiourea, en la solución etanólica, que promociona la formación de protones por una reacción de alcoholisis favorecen la descomposición de la tiourea (Reacción 2).

### Reacción 2



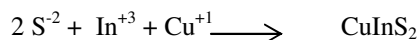
La descomposición de la tiourea por alcoholisis comienza a medida de que se aumenta la temperatura dentro de la autoclave a una temperatura entre 70-80°C, para el aporte de los iones  $\text{S}^{2-}$  (Reacción 3) [5].

Reacción 3



Finalmente una reacción concertada entre los iones  $\text{In}^{+3}$  y  $\text{Cu}^{+1}$  con los iones  $\text{S}^{2-}$ , que se liberaron a partir de la alcoholisis de urea dentro de la autoclave, promocionan la formar el disulfuro de indio y cobre ( $\text{CuInS}_2$ ).

Reacción 4



Caracterización del proceso de síntesis vs. estructura en función del tiempo

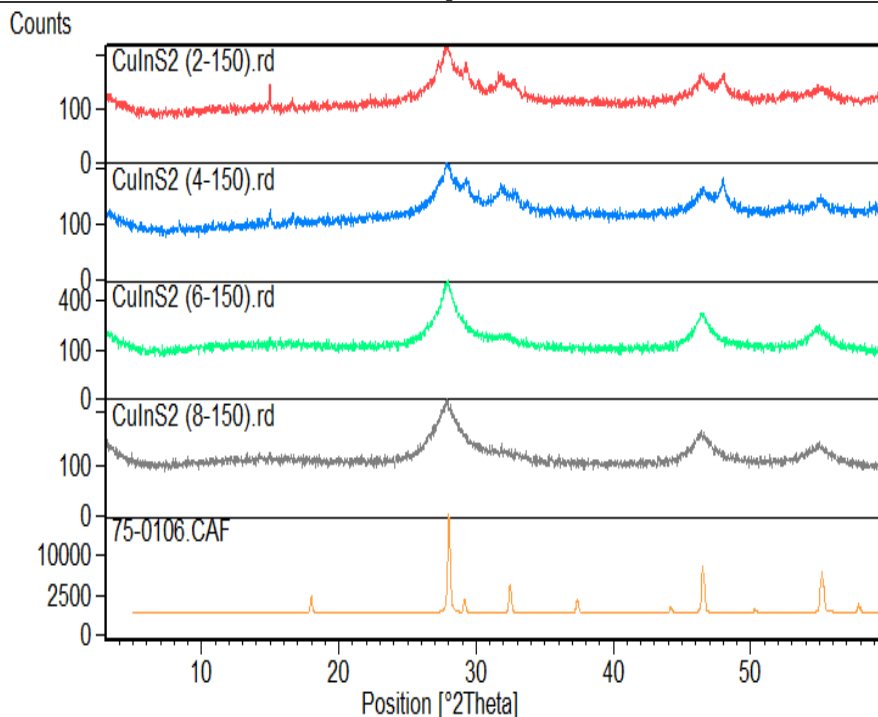
Optimización en función del tiempo de síntesis de  $\text{CuInS}_2$

Estudios de Difracción de rayos X (DRX)

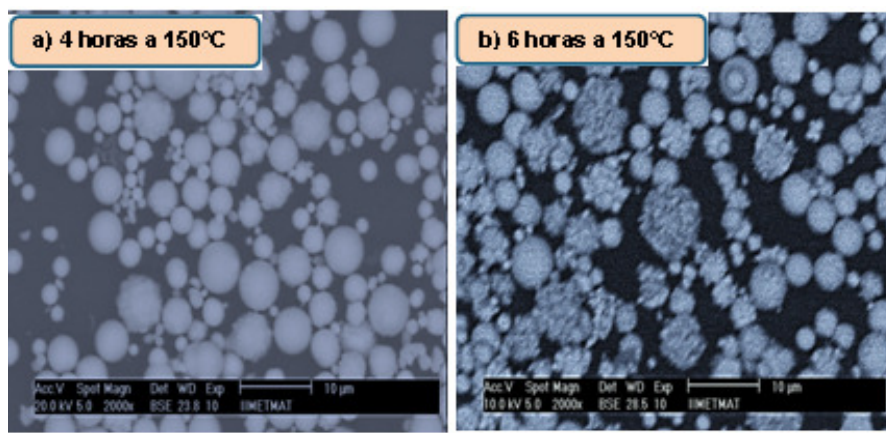
Los espectros de difracción de rayos X (Figura N° 2) muestran que tanto su pureza, como su cristalinidad del materia semiconductor  $\text{CuInS}_2$  mejoran en función del tiempo de síntesis hidrotérmal, así a  $150^\circ\text{C}$ , las síntesis desarrolladas a 2 y 4 horas muestra varios picos de impurezas correspondientes a  $\text{CuS}$ , a tiempo de síntesis de 6 y 8 horas la cristalinidad y pureza en  $\text{CuInS}_2$  se optimiza.

Estudios de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las imágenes SEM de los productos optimizadas de  $\text{CuInS}_2$  en forma de polvo, muestra una morfología esféricas de las partículas, constituidas por partículas de menor tamaño. Se identifica alta regularidad de los tipos, tamaños y morfologías de las partículas obtenidas. La morfología de microesferas, a tiempos cortos (4 horas), es favorecida por la baja cristalinidad del material y el sistema solvotermal que promociona un isotencial homogéneo en la superficie de las partículas en crecimiento, observándose que las partículas presentan tamaños de 1,0 a 5,5  $\mu\text{m}$ , a tiempos mayores (6 y 8 horas) el incremento de la cristalinidad y mejora de la pureza, hace que la simetría esférica se rompa, identificándose agregados de orden de 2,0 a 7,0  $\mu\text{m}$  constituidos por partículas más pequeñas de orden de 0,1 a 0,2  $\mu\text{m}$ .



**Figura 2.** Comparación de los espectros de difracción de Rayos X de los productos obtenidos de  $\text{CuInS}_2$  a  $150^\circ\text{C}$  por diferentes tiempos (2, 4, 6, 8 horas) comparados al espectro del patrón 75-0106.

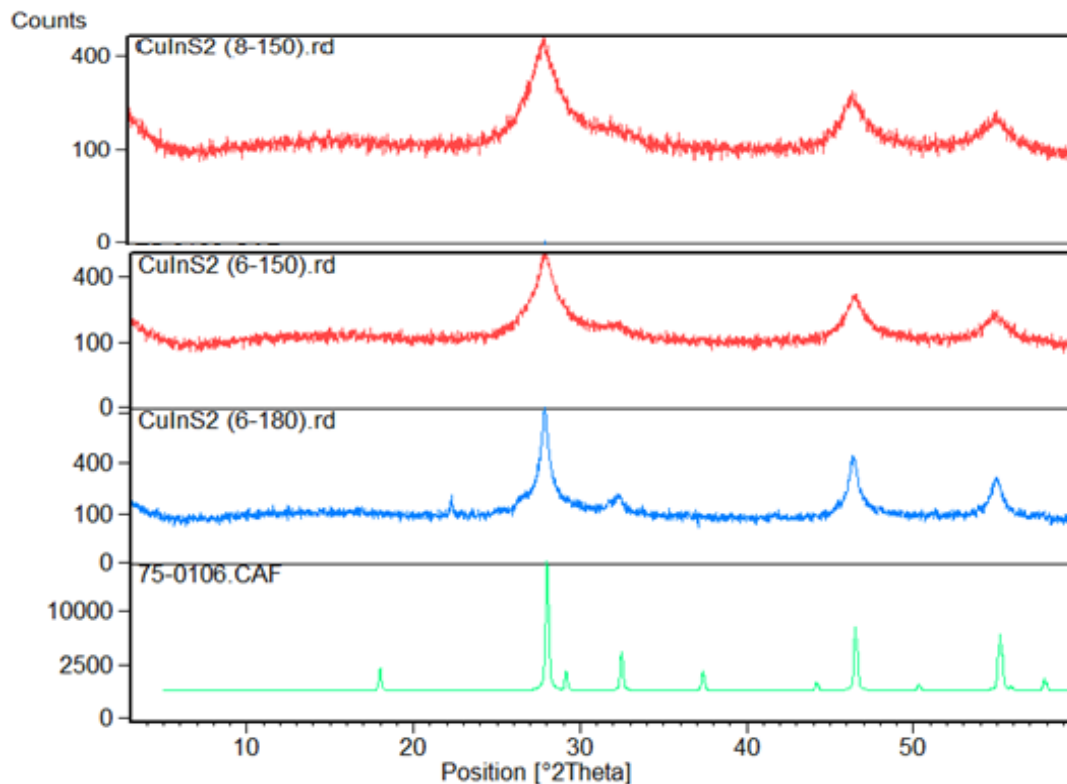


**Figura N°3.** a) 4 horas a  $150^\circ\text{C}$  con diámetros de partícula de  $(1-5,5) \mu\text{m}$ ,  
b) 6 horas a  $150^\circ\text{C}$  con diámetros de agregado de  $(2-7) \mu\text{m}$ .

### Optimización en función de la temperatura de síntesis de $\text{CuInS}_2$

#### Estudios de Difracción de rayos X (DRX)

Los espectrogramas de DRX de los productos en función de la temperatura muestran picos que son propios del  $\text{CuInS}_2$ , el producto a  $180^\circ\text{C}$  por 6 horas muestra la mayor cristalinidad, comparados con el espectro de la base de datos 75-0106 tetragonal, donde no se identifican impurezas, este producto presenta mejor cristalinidad que el obtenido a  $150^\circ\text{C}$  a mayor tiempo (8 horas).



**Figura N°4.** Comparación de los espectros de difracción de Rayos X de los productos obtenidos de  $\text{CuInS}_2$  a diferentes temperaturas por 6 horas (150-180°C) y por 8 horas a 150°C.

#### Estudios de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de los productos obtenidos de  $\text{CuInS}_2$  en forma de polvo muestran que a mayor temperatura de reacción, la síntesis es favorecida aumentando su cristalinidad (temperatura 180°C tiempo de 6 horas), además de favorecer también mayor hábito cristalino que produce la ruptura de la esfericidad de las partículas (Figura N° 5), este producto presenta mayor cristalinidad que e obtenido a 150°C por 8 horas.

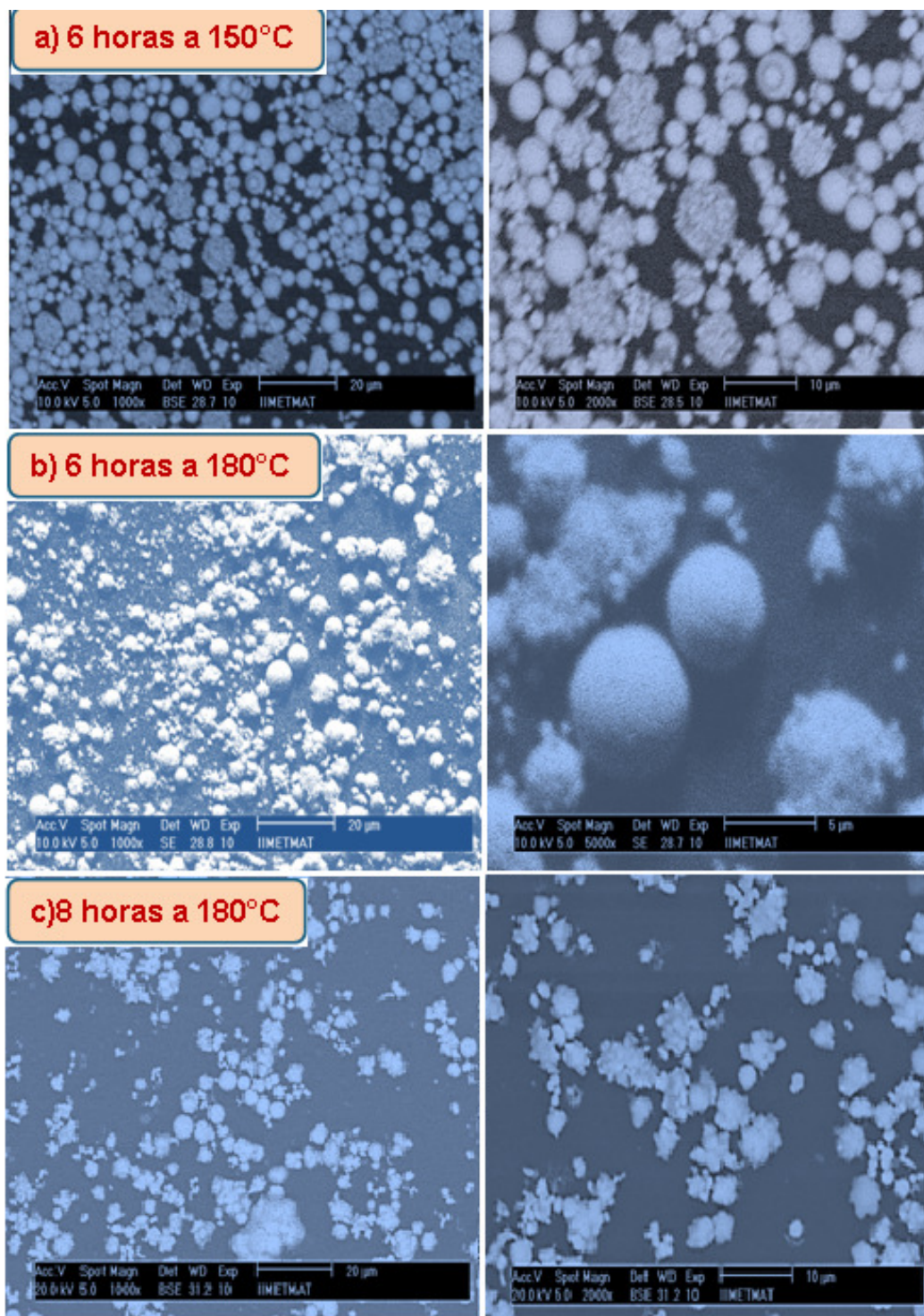
#### Caracterización de la Microestructura Cristalina - Microdominio cristalino

Cálculos de los microdominios cristalinos mediante la ecuación de Scherrer, donde se puede observar que a tiempos mayores y temperaturas altas va mejorando la cristalinidad del  $\text{CuInS}_2$  (Tabla N° 1). No obstante, este incremento de cristalinidad va asociado a un cambio notorio de morfología, donde as partículas con simetría esférica, se rompe mostrándose apiñamiento de partículas pequeñas (Figura N° 6)

#### Caracterización eléctrica del Disulfuro de Indio y Cobre ( $\text{CuInS}_2$ )

#### Espectrofotometría UV-Vis y conductividad en los materiales

La longitud de onda de la absorción UV – Visibe de los productos  $\text{CuInS}_2$  depositadas sobre vidrio, están en un rango de longitud de onda de 200 a 800 nm, identiicandose que para el producto optimizado a tiempos de 6 horas y 180°C, presenta una banda prohibida a 1.4 eV, consistente con materiales cristalinos de  $\text{CuInS}_2$ . Asi mismo, as pruebas de conductividad permiten reportar que los materiales obtenidos son semiconductores.



**Figura N° 5.** a) 6 horas a 150°C con diámetros de partícula de (2-7) μm, b) 6 horas a 180°C, con diámetros de partícula de (1,3-5) μm, y c) 8 horas a 180°C con diámetros de partícula de (1-5) μm.

Tabla N°1. Microdominios cristalinos

CIS 2 horas: 150°C	0,01µm
CIS 4 horas: 150°C	0,02µm
CIS 6 horas: 150°C	0,02µm
CIS 8 horas: 150°C	0,03µm
CIS 6 horas: 180°C	0,04µm
CIS 8 horas: 180°C	0,04 µm

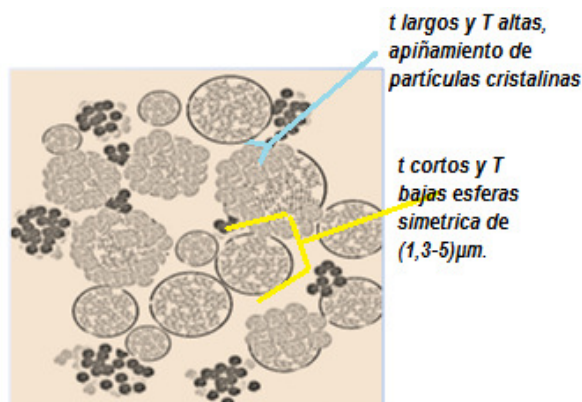


Figura N° 6. Descripción del tamaño de Microdominio Cristalino.

## CONCLUSIONES

Se sintetizó y caracterizó el material semiconductor de segunda generación tipo (CIS)  $\text{CuInS}_2$  mediante el método solvotermal. El disulfuro de indio y cobre ( $\text{CuInS}_2$ ) fue sintetizado por el método solvotermal aplicando bajas temperaturas, este método nos permitió mejorar el tamaño de las partículas y la estructura cristalina del material. Se observó que la morfología, la cristalinidad y el tamaño de la partícula cambian con las variaciones de tiempo y temperatura de la síntesis.

Se realizó la caracterización estructural del semiconductor sintetizado  $\text{CuInS}_2$  mediante el método de difracción de rayos X (DRX), donde la prueba CIS (6 horas, 180°C) es la que presenta mejor cristalinidad y mayor microdominio de 0.04 µm, y la caracterización morfológica y el cálculo promedio del tamaño de partícula mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), donde el tamaño de partícula disminuye (CIS 6 horas 180°C) obteniéndose partículas de (0,9-5,7) µm.

## RECONOCIMIENTOS

El presente trabajo a sido desarrollado en el marco de proyecto Energía e Hidrocarburos para el Desarrollo Sostenible, financiado con fondos ASDI – UMSA.

## REFERENCIAS

1. Aldrin, Antony. Preparation and characterisation of certain II-VI, I-III-VI<sub>2</sub> semiconductor thin films and transparent conducting oxides. Ph.D thesis in the field of material science. Department of Physics- Cochin University of Science and Technology/ Cochin-682 022, Kerala, India, **2004**.
2. Barcones B., Álvarez J., Calvo L., A. Pérez-Rodríguez, Romano A., J. R. Morante, Scheer R., Klenk R., Pletzker CH., **2004**. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 43, 348.
3. Feng, J., Han, J., Zhao, X. **2009**. *Progress in Organic Coatings*, 64, 268.
4. Hurtado M., Mikel Fernando. 2010. Síntesis de películas delgadas de  $\text{ZnS}$  por el método CBD y uso como capa buffer en celdas solares basadas en  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ . Tesis de Maestría. **2010**, Bogotá.
5. Golovnev, A.A. Leshok, G.V. Novikova, A.I. Petrov. **2010**, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 55, 130.
6. Oyola V., Sofia, J., Desarrollo de celdas solares con estructura  $\text{Mo/CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ . Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de Colombia. **2012**, Bogotá.





7. Sujoy K. Das and Enrico Marsili, Bioinspired Metal Nanoparticle: Synthesis, Properties and Application, Nanomaterials, Prof. Mohammed Rahman (Ed.), **2011**.
8. Vahidshad Y., Ghasemzadeh R., Irajizad A., Mirkazemi S. M. **2013**, *Journal of Nanostructures*, 3, 145.
9. Yahmadi, B. **2005**, *Thin Solid Films*, 201.
10. Hu, Y., Gu, H., Wang, Z. Fundamental Research, Dr. Abbas Hashim (Ed.), **2011**.