



BENEMÉRITA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA ELECTRÓNICA

***SÍNTESIS CONTROLADA DE LAS
NANOPARTÍCULAS DE $CuSbS_2$
PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS***

TESIS PROFESIONAL

**Que para obtener el Título de:
Licenciado en Ingeniería Mecatrónica**

Presenta:

Torres Luna Yessica

Asesores:

**Dra. Mou Pal (IFUAP)
Dr. Umapada Pal (IFUAP)**

ENERO 2016

Título: Síntesis controlada de las nanopartículas de CuSbS_2 para aplicaciones fotovoltaicas

Estudiante: Torres Luna Yessica

COMITÉ

Dra. Cortez Liliana
Presidente

Dr. Davila Pintle José Antonio
Secretario

Dra. Graniel García Beatriz Eugenia
Vocal

Dra. Mou Pal
Asesor

Dr. Umapada Pal
Asesor

Índice

Resumen	X
Introducción.....	XI
Objetivo.....	XIV
Objetivos Particulares.....	XIV
<i>Capítulo I</i>	1
Antecedentes	1
1.1 Síntesis de CuSbS₂	1
1.2 Propiedades Generales de CuSbS₂	2
1.3 Métodos de síntesis	4
1.3.1 Método hidrotermal	5
1.3.2 Método solvotermal	5
<i>Capítulo II</i>	7
Técnicas de Caracterización	7
2.1 Difracción de rayos X	7
2.2 Microscopia Raman	8
2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	10
2.4 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)	11
2.5 Espectroscopia UV-Vis reflectancia difusa	12
2.6 Perfilometría	14
<i>Capítulo III</i>	15
Crecimiento de nanoestructuras de CuSbS ₂ y fabricación de película.....	15
3.1 Crecimiento de nanopartículas de CuSbS₂ por tratamiento hidrotermal. 15	
3.2 Crecimiento de nanopartículas de CuSbS₂ por método solvotermal	18
3.3 Fabricación de película de CuSbS₂	19
<i>Capítulo IV</i>	23
Resultados y Discusiones	23
4.1 Caracterización de las nanopartículas de CuSbS₂ obtenidos por el método hidrotermal	23
4.1.1 Caracterización estructural.	23

4.2	Caracterización de las nanopartículas de CuSbS₂ obtenidas por el método solvotermal.....	28
4.2.1	Caracterización Estructural de las muestras mediante difracción de rayos X (DRX).....	28
4.2.2	Caracterización estructural de las muestras por espectroscopia Raman 35	
4.2.3	Mecanismo de reacción.....	36
4.2.4	Caracterización del tamaño y morfología de las muestras por la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM).....	38
4.2.5	Caracterización de composición química por EDS.....	39
4.2.6	Caracterización Óptica de las muestras por UV-Vis reflectancia difusa	41
4.3	Caracterización de película de CuSbS₂:.....	43
4.3.1	Caracterización estructural.....	43
4.3.2	Caracterización de composición química de la película de CuSbS₂ por EDS 44	
4.3.3	Caracterización morfológica SEM.....	45
4.3.4	Evaluación de espesor de la película por perfilometría.....	45
	Conclusiones.....	48
	Referencias.....	50

Índice de Figuras

Fig. 1.1 Estructura ortorrómbica de CuSbS_2	3
Fig. 2.1 Relación Ley de Bragg.....	8
Fig. 2.2 Dispersiones Stokes y Anti-stokes.....	10
Fig. 2.3 Esquema de un microscopio electrónico de barrido.....	11
Fig. 2.4 Esquema de un espectrofotómetro de reflectancia.....	14
Fig. 3.1 Representación esquemática de la preparación de la solución para la reacción.	16
Fig. 3.2 Secuencia de la adición de los reactivos en etanol (solvente) para preparar la solución precursora bajo agitación magnética; a) se agregó SbCl_3 ; b) en seguida se adiciono CuCl , TA y PVP.	17
Fig. 3.3 Secuencia de la adición de los reactivos en etilendiamina para preparar la solución precursora: a) solución anaranjada al agregar SbCl_3 (5 mmol); b) solución de tono azul oscuro al agregar CuCl (5 mmol) en la solución previa; c) solución con tonalidad verde al agregar S (12.5 mmol)	19
Fig. 3.4 Diagrama esquemático de la técnica “Doctor Blading” [38]	20
Fig. 3.5 Preparación de la pasta de CuSbS_2	21
Fig. 3.6 Secuencia del depósito de las películas de CuSbS_2 por el método de “Doctor Blading” utilizando la pasta elaborado a partir de las nanopartículas.....	22
Fig. 4.1 a) Patrón de difracción de rayos X de la muestra H-1(150°C/24h), b) Ficha PDF# 42-1393 de la fase estibina, c) Ficha PDF# 44-1417 de la fase chalcostibita.	24
Fig. 4.2 a) Patrón de difracción de rayos X, H-2 (150°C/18h), b) Ficha PDF# 42-1393 de la fase estibina, c) Ficha PDF# 44-1417 de la fase chalcostibita.....	25
Fig. 4.3 a) Patrón de difracción de rayos X, H-3 (150°C/24h/1.8mmol SbCl_3), b) Ficha PDF# 42-1393 de la fase estibina, c) Ficha PDF# 44-1417 de la fase chalcostibita.	26
Fig. 4.4 a) Patrón de difracción de rayos X de la muestra H-4 (180°C/24h), b) Ficha PDF# 42-1393 de la fase estibina, c) Ficha PDF# 44-1417 de la fase chalcostibita.	27
Fig. 4.5 a) Patrón de difracción de rayos X de la muestra S-1 (150°C/12h). b) Amplificado de la parte del difractograma (a) marcado por el rectángulo para apreciar claramente las reflexiones de los picos estrechamente espaciados. c) Ficha PDF# 44-1417 de la fase chalcostibita. * Corresponde la fase estibina de Sb_2S_3	29
Fig. 4.6 a) Patrón de difracción de rayos X de la muestra S-2 (150°C/24h). b) Corresponde a la parte del difractograma (a) marcado por el rectángulo en un rango de 2θ de 28-31° para apreciar claramente las reflexiones de los picos estrechamente espaciados. c) Ficha PDF# 44-1417 de la fase chalcostibita.....	31
Fig. 4.7 a) Patrón de difracción de rayos X de la muestra S-3 (180°C/12h). b) Amplificado de la parte del difractograma (a) marcado por el rectángulo en un rango de $2\theta = 28-31^\circ$ para apreciar claramente las reflexiones de los picos estrechamente espaciados. c) Ficha PDF# 44-1417 de la fase chalcostibita.....	32
Fig. 4.8 a) Patrón de difracción de rayos X de la muestra S-4 (150°C/12h-En+ H_2O). b) Amplificado de la parte del difractograma (a) marcado por el rectángulo en un rango de $2\theta=28-31^\circ$ para apreciar claramente las reflexiones de los picos estrechamente espaciados. c) Ficha PDF# 44-1417 de la fase chalcostibita.	35
Fig. 4.9 Espectro de dispersión Raman para las muestras de CuSbS_2 crecidos bajo diferentes condiciones del método solvotermal: a) S-1, b) S-2, c) S-3, y d) S-4.....	37

Fig. 4.10 Esquema de la formación de complejo tipo M^{n+} -En y su posterior descomposición para formar el ternario $CuSbS_2$	38
Fig. 4.11 Imágenes típicas de SEM de las nanoestructuras de $CuSbS_2$ preparadas por el metodo solvotermal a: a) 150°C/12h en En, b) 150°C/24h en En, c) 180°C/12h en En, y d) 150°C/12h en En+H ₂ O.	40
Fig.4.12 Espectro EDS de las nanopartículas $CuSbS_2$, muestra S-1 (150°C/12h).	41
Fig. 4.13 Espectros de reflectancia difusa de los polvos de $CuSbS_2$: a) Muestra S-1 (En/150°C/12h), b) Muestra S-2 (En/150°C/24h), c) Muestra S-4 (150°C/12h-En+H ₂ O).	43
Fig. 4.14 Graficas de Kubelka-Munk para la estimación del valor de banda prohibida de las muestras de $CuSbS_2$ en polvo: a) Muestra S-1 (150°C/12h), b) Muestra S-2 (150°C/24h), c) Muestra S-4 (150°C/12h-En+H ₂ O).	44
Fig. 4.15 a) Patrón de difracción de rayos X de la película de $CuSbS_2$ usando la muestra S-4 (150°C/12h-En+H ₂ O), b) Ficha PDF #44-1417 de la fase chalcostibita.	45
Fig. 4.16 Espectro EDS de la película de $CuSbS_2$, muestra S-4 (150°C/12h-En+H ₂ O)	46
Fig. 4.17 Imágenes típicas de SEM de la película de $CuSbS_2$, a) Amplificación x500, b) Amplificación x1,500.	46
Fig. 4.18 Imagen del sistema DEKTAK 150 utilizado para medición de espesor de la película.....	47
Fig. 4.19 Perfil típico de la película visualizando la rugosidad superficial y el espesor.	48

Índice de Tablas

Tabla 3.1 Reactivos y agente estabilizante usados en la síntesis de $CuSbS_2$ por método hidrotermal.	15
Tabla 3.2 Muestras realizadas por tratamiento hidrotermal	18
Tabla 3.3 Muestras realizadas por método solvotermal.	19
Tabla 4.1 Posición de los picos de DRX (2θ en grados), espacios interplanares (d en Å) y correspondientes índices de Miller (hkl) para la muestra S-1 (150°C/12h).....	29
Tabla 4.2 Posición de los picos de DRX (2θ en grados), espacios interplanares (d en Å) y correspondientes índices de Miller (hkl) para la muestra S-2 (150°C/24h).....	31
Tabla 4.3: Posición de los picos de DRX (2θ en grados), espacios interplanares (d en Å) y correspondientes índices de Miller (hkl) para la muestra S-3 (180°C/12h).....	32
Tabla 4.4 Posición de los picos de DRX (2θ en grados), espacios interplanares (d en Å) y correspondientes índices de Miller (hkl) para la muestra S-4 (150°C/12h-En+H ₂ O).	35
Tabla 4.5 Promedios de %atómico de los elementos para cada una de las muestras.	41

Agradecimientos

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) y a la facultad de Ciencias de la Electrónica por haber sido la columna vertebral de mi formación profesional. Agradezco también al CUVyTT-BUAP por el apoyo económico brindado por medio del proyecto DITCo-2015-38, al proyecto CONACYT IFR-11 No. 163153 y a la SEP por el apoyo brindado por medio del proyecto BUAP-PTC-247 (folio #BUAAP-PTC-427, No. de convenio: DSA/103.5/15/7449) a través del programa PRODEP.

Agradezco al instituto de Física de la Universidad Autónoma de Puebla (IFUAP) por facilitar con sus instalaciones para poder llevar a cabo este trabajo.

Mi profundo agradecimiento a la Dra. Mou Pal y al Dr. Umapada Pal por la dirección, asesoría, compartición de conocimientos, apoyo y compañerismo durante la realización de este proyecto, además sus disposiciones para ayudarme siempre que lo he necesitado.

Agradezco al Dr. Ricardo Agustín Serrano, por las medidas de difracción de rayos X realizadas en CUVyTT en la BUAP, le agradezco al Dr. Rutilo Silva González por haber realizado las mediciones de SEM y EDS; y a la M.C. Laura E. Serrano de la Rosa por la medición de propiedades ópticas y caracterización Raman, en IFUAP. Agradezco al Dr. Julio Villanueva Cab del IFUAP por el tiempo dedicado para enseñarme la técnica de "*Doctor Blading*".

Por último, pero no menos importante, les agradezco a mis compañeros del laboratorio de Nanoestructuras del IFUAP por haberme apoyado cuando lo he necesitado.

Dedicatoria

A ti Dios que me diste la oportunidad de vivir y regalarme una familia maravillosa, y por permitirme llegar hasta este momento tan importante de mi formación profesional.

A mis padres:

Eulogio Torres García y Celestina Luna Peralta

Para las personas más importantes en mi vida, por haberme dado la vida, por todo el amor, apoyo, y confianza que me entregan cada día, por todos esos consejos y ánimos que me hacen seguir adelante a través de este camino, les dedico todo lo que he logrado.

A mis hermanos

Fran, Soni, Abimael y Gabi

A ustedes porque tuve la fortuna de crecer, jugar, ser feliz y llorar a su lado, por estar ahí con una sonrisa o quizás una ligera llamada de atención, por compartir sus experiencias y mostrarme el lado amable de la vida cuando lo necesitaba.

Por último y no menos importante a ti David por todos estos años de conocernos, en los cuales hemos compartido tantas cosas, por estar conmigo en este día tan importante para mí.

Por todo esto y más se los dedico a ustedes.

Resumen

Este trabajo consiste en la fabricación y caracterización estructural y óptica de nanoestructuras de sulfuro de cobre antimonio (CuSbS_2) para aplicación en desarrollo de celdas solares. Las nanopartículas fueron sintetizadas mediante los métodos: hidrotérmico y solvotérmico. Para la caracterización estructural de las nanoestructuras se utilizó las técnicas de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés X-ray difracción) y espectroscopia Raman. Las caracterizaciones morfológicas y composición elemental de las nanoestructuras fueron realizadas utilizando las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés *scanning electron microscopy*) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés *energy dispersive X-ray spectroscopy*), respectivamente. Las propiedades ópticas de las nanoestructuras fueron estudiadas utilizando las técnicas de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS por sus siglas en inglés *diffuse reflectance spectroscopy*). Se escogió la muestra optimizada para la elaboración de la pasta utilizando algunos solventes orgánicos y agua desionizada, la cual fue depositada sobre sustratos de vidrio mediante la técnica de "Doctor Blading". Las propiedades estructurales, morfológicas y de composición química fueron analizadas por XRD, SEM y EDS.

Introducción

Actualmente la mayor parte de la demanda energética mundial (hasta un 90%) se cumple a partir de los combustibles fósiles en forma de carbón, gas natural, productos derivados del petróleo, etc. [1]. Sin embargo, el uso de combustibles fósiles produce gases de efecto invernadero en la combustión, lo que aumenta la temperatura atmosférica. Por lo tanto, la utilización de fuentes de energía renovable (recursos de energía limpia) en el sector energético como alternativa a los combustibles fósiles se ha convertido en una de las tareas más importantes asignadas a la ciencia y la tecnología moderna.

Dentro de la amplia variedad de tecnologías de energías renovables en progreso, la energía fotovoltaica (FV) es la más prometedora como una tecnología generadora de energía [2], ya que, la energía solar es abundante, no contaminante, de menor costo y renovable, y por lo tanto tiene gran potencial para satisfacer la demanda de energía en el futuro. Los dispositivos conocidos como celdas solares o celdas fotovoltaicas (FV) consisten en la conversión de luz solar directamente a electricidad aprovechando las propiedades electrónicas de materiales adecuadas.

Dentro del campo FV, más del 80% del mercado solar está actualmente dominado por la tecnología basada en silicio [3], debido a que dicha tecnología es relativamente madura, la disponibilidad del material es amplia, la estabilidad de los dispositivos es alta y su buena eficiencia de conversión de energía [4]. Sin embargo, el procesamiento de silicio es caro, por lo tanto aumenta el costo global de la producción de los paneles solares. Una solución para reducir este costo, es el desarrollo de celdas solares de película delgada, ya que ahorra materiales y el costo de la producción de celdas. Actualmente, las celdas solares de películas delgadas están surgiendo como una alternativa a las celdas solares basada en silicio.

Actualmente, las celdas solares basadas en películas delgadas utilizan absorbedores calcogenuros como CdTe y Cu (In, Ga) (Se, S)₂ (CIGS) han alcanzado altas eficiencias de conversión de energía del 16.5% y 20.3%, respectivamente [5]. Pero la toxicidad de Cd y la escasez de Te, In, Ga son los principales problemas que limitan la producción masiva y utilización amplia de estos dispositivos [6]. Para la viabilidad a largo plazo, se necesitan materiales alternativos que no sean tóxicos y sean abundantes en la corteza terrestre. Entre los materiales absorbedores que están en curso de investigación, se espera que el sulfuro de cobre antimonio (CuSbS₂), que es un semiconductor tipo p, se convertirá en un material absorbente prometedor debido a su banda prohibida óptima, así como la amplia disponibilidad de sus elementos con baja toxicidad en comparación con los de CdTe y CIGS.

En este trabajo de investigación, se pretenden fabricar nanoestructuras de sulfuro de cobre antimonio (CuSbS₂) en fase cristalina pura por métodos químicos, para su uso como la capa absorbidora en celdas soltares de películas delgadas. Los reactivos y solventes a utilizar no son tóxicos y tampoco presentan algún riesgo para el medio ambiente cumpliendo una serie de normas básicas de laboratorio.

El uso de material absorbedor en fase pura es uno de los prerrequisitos para mejorar la eficiencia energética. Entre las dificultades que comúnmente se presentan para la obtención de las nanoestructuras de CuSbS₂, esta sintetizar el material en fase pura, ya que, es muy común que se formen otras fases binarias como sulfuro de cobre y sulfuro de antimonio. Estas fases secundarias crean interfaces múltiples y centros de recombinación para los portadores, disminuyendo así el fotovoltaje (V_{oc}).

La tesis fue desarrollada de la siguiente manera: en el capítulo I, se presentan antecedentes del trabajo, resumiendo los resultados anteriores en la fabricación de nanoestructuras de CuSbS₂. En el capítulo II, se describen las técnicas utilizadas para caracterizar las nanoestructuras obtenidas en este trabajo. En el capítulo III, se presentan los detalles experimentales asociados a la síntesis

de nanoestructuras de CuSbS_2 , la elaboración de pasta utilizando las nanopartículas de CuSbS_2 y la técnica utilizada para depositar la película de estas nanoestructuras. En el capítulo IV, se presentan los resultados y sus discusiones. Por último, en el capítulo V, se presentan las conclusiones de este trabajo y las propuestas para trabajos futuros.

Objetivo

Sintetizar nanopartículas (NPs) de CuSbS_2 en fase chalcostibita con composición y tamaño controlado, utilizando las técnicas, hidrotermal y solvotermal, y estudiar sus propiedades.

Objetivos Particulares

- Fabricar NPs de CuSbS_2 utilizando el método hidrotermal/solvotermal y optimización del proceso para obtener NPs uniformes de diferentes tamaños.
- Estudiar propiedades estructurales, morfológicas y ópticas, de las NPs sintetizadas.
- Elaborar las pastas basadas en nanopartículas y optimizar las características del producto mediante la dispersión de las NPs en diferentes solventes y aditivos orgánicos.

Capítulo I

Antecedentes

En este capítulo se presentan los antecedentes de síntesis de nanopartículas de CuSbS_2 , además de algunas propiedades comunes del material.

1.1 Síntesis de CuSbS_2

Como fue vislumbrado por Dufton et al., a medida que la demanda de energía fotovoltaica aumenta rápidamente, hay una necesidad para identificar nuevos materiales absorbedores de luz para las celdas solares de película delgada que ofrecen un rendimiento similar a las tecnologías actuales basadas en CdTe y $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$ [7]. El primer informe sobre la aparición chalcostibita vino del Rhar-el-Anz en Marruecos en 1942 como un mineral de color gris oscuro con brillo metálico, con una estructura cristalina ortorrómbica [8]. Los sulfuros metálicos y los sulfuros ternarios CuSbS_2 , son materiales ideales que han despertado mucho interés recientemente para aplicaciones de celdas solares [7].

El compuesto calcogenuro ternario CuSbS_2 en forma de película delgada se considera como uno de los semiconductores importantes con una brecha de banda estrecha adecuada para aplicaciones en diversos dispositivos optoelectrónicos, tales como detectores en infrarrojos y celdas solares. Varias técnicas tales como la deposición por baño químico, evaporación al vacío, pirolisis por pulverización han utilizado previamente para fabricar películas delgadas de CuSbS_2 , J. Diemiruyaye reporta la deposición directa de películas delgadas de CuSbS_2 sobre sustratos de vidrio utilizando la técnica de crecimiento en solución [9].

A Rabhi y sus colaboradores reportan que el calcogenuro ternario CuSbS_2 tiene un considerable potencial tecnológico para fabricar detectores infrarrojos y

dispositivos fotovoltaicos y estudiaron algunas propiedades de películas delgadas de CuSbS_2 fabricadas por evaporación térmica [10]. Utilizando la técnica de “reacción en estado sólido” a 400°C , Rodríguez et al produce películas delgadas de CuSbS_2 en fase chalcostibita. [11]. Por otra parte, Zhou et al. reporto el crecimiento de cristales ternarios como CuSbQ_2 ($Q= \text{S}, \text{Se}$) de dimensiones milimétricas, utilizando el método solvotermal [12]. Por el método “inyección caliente” utilizando un solvente coordinadora, Yan y sus colaboradores sintetizaron nanocristales de CuSbS_2 en fase chalcostibita [13].

Gao et al. reportan la síntesis de nanopartículas de CuSbS_2 por el método “reacción redox” en un ambiente libre de oxígeno [14], Shi y sus colaboradores reportan la alineación de nanocables de CuSbS_2 que fueron sintetizados a través del método solvotermal [15]. Zou et al, reportan la síntesis de nanocristales CuSbS_2 con estructura chalcostibita, mediante el método “síntesis coloidal”; los nanocristales obtenidos por este método muestran morfologías de nanoplacas y nanoladrillos, y la banda prohibida de los nanocristales de CuSbS_2 fue estimado alrededor de 1.59eV [16]. Ikeda y sus colaboradores demuestran la posibilidad de la fabricación de nanocristales homogéneos Cu-Sb-S de varias composiciones en una solución a través del método de inyección caliente [17].

1.2 Propiedades Generales de CuSbS_2

CuSbS_2 (chalcostibita) es un calcogenuro ternario que no ha sido explorado suficientemente, aun cuando tiene un prospecto atractivo para utilizarse como material absorbente en los dispositivos fotovoltaicos. Algunas características de la chalcostibita son:

- El sulfuro de cobre antimonio pertenece a Cu-V-VI_2 semiconductor compuesto.
- La estructura cristalina del compuesto ha sido determinado a partir de una muestra mineral Rhar-el-Anz, como ortorrómbica ($Pnma$; grupo espacial 62) tal como se observa en la Fig. 1.2.

- Simulaciones teóricas e investigaciones experimentales indican que las nanoestructuras de CuSbS_2 tienen una banda prohibida directa entre 1.38 y 1.5 eV dependiendo de las condiciones del crecimiento y tamaño, que caen dentro del rango óptimo para una celda solar [18].
- Tiene un alto coeficiente de absorción óptica ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$) y una máxima eficiencia de conversación de radiación solar del 22.9% (estimado teóricamente) [19].
- Los componentes elementales de CuSbS_2 son de baja toxicidad, abundantes en la tierra y son de bajo costo.
- CuSbS_2 posee una fase estable con un bajo punto de fusión que indica la viabilidad de crecimiento de sus nanopartículas a baja temperatura.

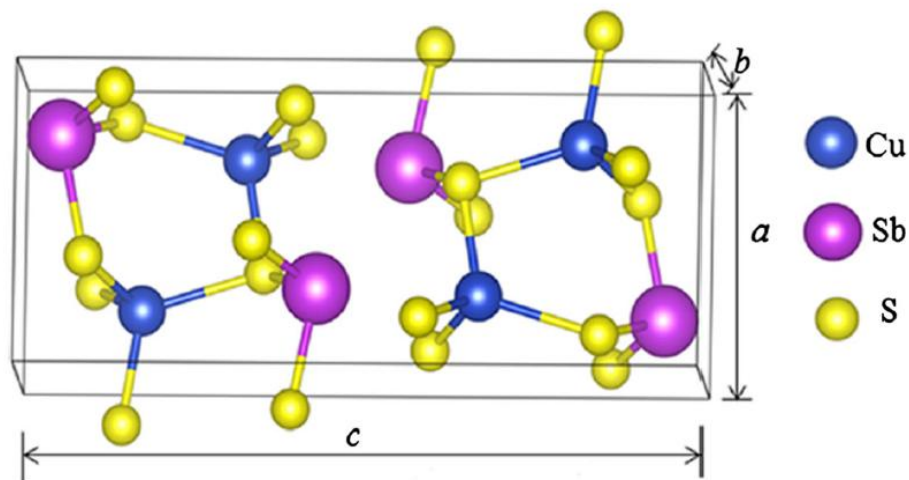


Fig. 1.1 Estructura ortorrómbica de CuSbS_2 .

La celda unitaria chalcostibita contiene un total de 16 átomos, 4 de Cu, 4 de Sb, y 8 átomos de S. La estructura en capas puede tener algunas ventajas, tales como la estabilidad estructural, mejores propiedades de transporte de carga y la capacidad de formar las estructuras de interfaz en comparación con otras formas estructurales [20].

1.3 Métodos de síntesis

Las nanopartículas son particularmente atractivas como piezas/ unidades de construcción, debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas únicas, muchas de las cuales pueden ser moduladas simplemente cambiando su tamaño, forma, o modificación de sus superficies. La manipulación de las condiciones de síntesis permite controlar la morfología de las partículas y provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales durante el proceso de síntesis.

Los nanomateriales se pueden sintetizar por dos procesos generales: *top down* –“de arriba hacia abajo”- (métodos físicos: división mecánica) y *bottom up* – “de abajo hacia arriba”- (métodos químicos, nucleación y crecimiento de átomos). La aproximación “de arriba hacia abajo” requiere de instrumentación compleja y complicada, lo cual los hace costosos, por lo tanto muchas veces se prefieren los métodos de aproximación “de abajo hacia arriba”. En este trabajo se utilizara el proceso “abajo hacia arriba”, donde los átomos o moléculas precursoras reaccionan bajo condiciones químicas o físicas para formar nanomateriales de diferentes (cero, uno, dos y tres) dimensiones [21].

Existen diversos métodos que utilizan el proceso “abajo hacia arriba” para la síntesis de nanopartículas como el método coloidal, reducción fotoquímica y radioquímica, irradiación con microondas, síntesis solvotermal, entre otros. En todos estos métodos en general, se reducen los iones metálicos a átomos metálicos, que agregan de manera controlada para formar nanopartículas. Los métodos químicos son los más convenientes para la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas debido a la posibilidad de controlar la cinética del crecimiento por control de los parámetros de síntesis. Utilizando el método hidrotermal, An y sus colaboradores sintetizaron nanorodillos de CuSbS_2 . De acuerdo a los patrones de difracción de rayos X, los picos obtenidos corresponden a la celda unitaria ortorrómbica con alta cristalinidad, con diámetros entre 50-60nm y largos entre 3-4 μm [22a]. Recientemente, se ha reportado el crecimiento de las partículas de CuSbS_2 en tamaño milimétrico y nanorodillos de CuSbS_2 por las

técnicas solvotermal e hidrotermal, respectivamente [22b, 22c]. Como utilizamos el proceso hidrotermal y solvotermal para crecer nanoestructuras de CuSbS_2 , en la siguiente sección se describe de manera detallada estos procesos, así como sus ventajas para fabricación de nanoestructuras semiconductoras.

1.3.1 Método hidrotermal

La técnica hidrotermal ha sido muy popular suscitando el interés de científicos y tecnólogos de diferentes disciplinas particularmente en los últimos 15 años. El término hidrotermal es de origen puramente geológico. Fue primeramente empleado por el geólogo británico, Sir. Roderick Murchinson para describir la acción del agua a elevada temperatura y presión en los cambios que en la corteza terrestre conducen a la formación de varias rocas y minerales. La técnica hidrotermal se hizo muy popular al tratar de simular las condiciones existentes en la corteza terrestre para realizar síntesis en el laboratorio.

La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en presencia de solventes acuosos o mineralizadores bajo condiciones de presión (1 bar o mayor) y temperaturas altas (por encima de la temperatura de ebullición del solvente) para disolver y recristalizar materiales que son relativamente insolubles bajo condiciones normales. Con el nombre general de síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un líquido en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de “síntesis hidrotermal”; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., y tenemos entonces la síntesis solvotermal [23].

1.3.2 Método solvotermal

El proceso solvotermal se puede describir como una reacción o una transformación de precursores en presencia de un disolvente en un sistema

cerrado y comúnmente a una temperatura superior a la temperatura de ebullición del disolvente.

Frente a las propiedades químicas respectivas del precursor y el solvente, un sistema de este tipo puede ser homogéneo, si los precursores son solubles en las condiciones de temperatura y presión correspondientes, o heterogéneas, si el precursor es parcialmente soluble en tales condiciones. Frecuentemente con el fin de mejorar la solubilidad se utiliza una alta presión.

La reacción solvotermal se rigen por diferentes factores:

- La naturaleza de los precursores, en particular, sus propiedades físico-químicas (solubilidad, estabilidad térmica, etc.).
- La naturaleza de los solventes (composición química, propiedades físico-químicas como polaridad, viscosidad, capacidad para estabilizar algunos complejos).
- Las propiedades termodinámicas utilizadas durante el proceso (presión y temperatura).

Los solventes a través de sus propiedades físico-químicas, desempeña un papel clave en el proceso solvotermal. Cuatro ejemplos pueden ilustrar este papel:

- La orientación de la forma estructural.
- El crecimiento de las nanocristales en una forma específica.
- La formación de compuestos metastables a través de la acción de plantilla
- Las propiedades del disolvente para actuar como agente oxidante/reductor [24].

Capítulo II

Técnicas de Caracterización

En este capítulo se hace una breve descripción de las técnicas que se utilizaron para caracterizar las nanopartículas.

2.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se conserva la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción.

La condición para que las ondas estén en fase es que la diferencia de sus caminos ópticos sea cero o un múltiplo entero n de la longitud de onda. En un cristal, la diferencia en el camino óptico entre átomos situados en posiciones equivalentes en distintas celdas unidad es $2d\sin\theta$ donde d es la distancia entre planos imaginarios que unen los puntos equivalentes de la red cristalina. Es decir, para que se observe interferencia constructiva de rayos X a un ángulo de observación 2θ , se debe cumplir la expresión conocida como Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (1)$$

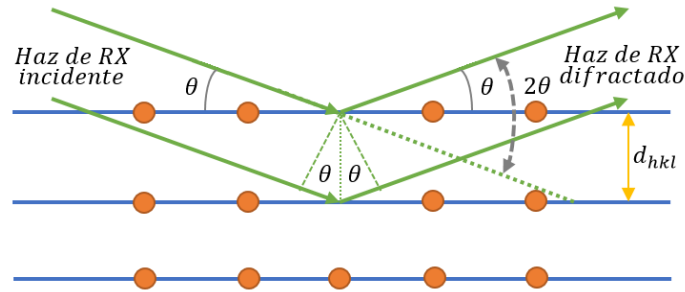


Fig. 2.1 Relación Ley de Bragg.

Esta relación es conocida como la Ley de Bragg. De este modo, sólo para ciertos valores del ángulo de incidencia habrá reflexiones desde los planos paralelos y estando todas ellas en fase tendremos un intenso haz de rayos reflejados en esa dirección particular. Por supuesto, que si todos los planos fueran perfectamente reflectantes, solamente el primer plano reflejaría toda la radiación, y así, para cualquier longitud de onda tendríamos un haz reflejado. Las reflexiones de Bragg pueden ocurrir solamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Esta es la razón de porque no podemos usar luz visible ($400 \leq \lambda \leq 700\text{nm}$) para estudiar cristales en estado sólido [25].

Las estructuras cristalinas pueden identificarse por medio de la aplicación de la técnica DRX. Para llevar a cabo esta caracterización se utilizó en este trabajo un difractómetro modelo D8 Discover de la marca BRUKER.

2.2 Microscopia Raman

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. El efecto Raman se puede entender como una dispersión inelástica de la luz debido a una modulación, que

depende del tiempo, de la susceptibilidad del medio en que se propaga la luz. Esta modulación es causada por cualquier perturbación en el material, en particular estaremos interesados en las perturbaciones debido a las vibraciones atómicas en un cristal.

Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre 90° , con ayuda de un espectrómetro apropiado. Para evitar la fluorescencia, debe de excluir las longitudes de ondas de la excitación que coinciden con las de absorción del analito. Las intensidades de las líneas Raman son no mayores al 0.001% de intensidad del excitación (la fuente) [26].

En la figura 2.2, la muestra es irradiada con un haz monocromático de energía $h\nu_{ex}$. Como la longitud de onda de la excitación está muy lejos de una banda de absorción, se puede considerar que la excitación afecta un estado virtual del nivel energético j , indicando mediante una línea discontinua de la (figura 2.2a). Una molécula en el nivel vibracional fundamental ($\nu = 0$) puede absorber un fotón de energía $h\nu_{ex}$ y volver a emitir un fotón de energía $h(\nu_{ex} - \nu_v)$, como se ilustra a la izquierda de la figura 2.2. Cuando la radiación dispersada es de frecuencia más baja que la radiación de excitación, se denomina dispersión Stokes. Las moléculas en un estado vibracionalmente excitado ($\nu = 1$) pueden dispersar también la radiación de manera inelásticamente y producir una señal Raman de energía $h(\nu_{ex} - \nu_v)$

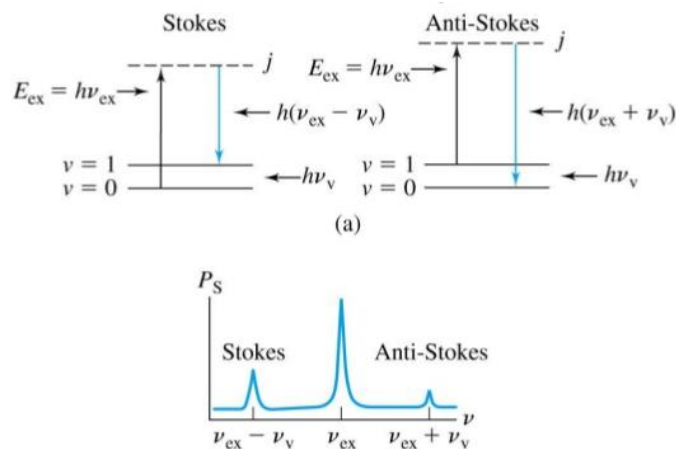


Fig. 2.2 Dispersiones Stokes y Anti-stokes.

2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido, SEM (*Scanning electron microscopy*, por sus siglas en inglés), es un instrumento muy versátil que permite examinar y analizar las características microestructurales de las superficies de objetos sólidos; proporcionando informaciones morfológicas y topográficas de la superficie.

Es una técnica no destructiva que permite el estudio de superficie de alta resolución, consiguiendo una imagen detallado de la capa. Una de las grandes ventajas del SEM es su alta resolución, del orden de 1.6 nm a 1KV y 1 nm a 15KV. Otra característica importante es su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico de la misma magnificación), la cual es responsable de la apariencia tridimensional de la imagen de la muestra.

Con un SEM, el barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo. Una muestra en vacío se bombardea con un haz de electrones, los cuales impactan en la superficie de la muestra distribuyéndose de manera elástica o inelásticamente, uno de los pares desvía el haz en la dirección x a lo largo de la muestra y el otro lo hace en la dirección y, así mediante movimientos rápidos del haz, la superficie de la muestra puede ser irradiada completamente con el haz de electrones. La señal de la muestra puede ser codificada y almacenada, que permite controlar la intensidad en un punto determinado del tubo de rayos catódicos (CRT). De este modo, este método de barrido produce un mapa de la muestra, con lo que se obtiene una información precisa sobre la morfología y estructura de la superficie [27].

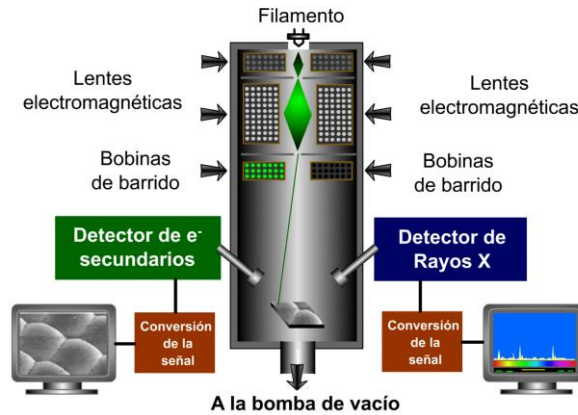


Fig. 2.3 Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

Para este trabajo, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL modelo JSM-7800F FESEM.

2.4 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Con la incorporación del detector de estado sólido de Si (Li) al microscopio electrónico de barrido se abre la posibilidad de realizar análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra por medio de la espectroscopia de energía dispersiva (*Energy dispersive spectroscopy*, por sus siglas en inglés). De esta manera, puede obtenerse información topográfica y composición química de manera rápida, eficiente y simultáneamente de la misma área. La señal que se estudia es la emisión de rayos X de los átomos constituyentes de la muestra. Los rayos x generados por bombardeo electrónico serán utilizados para identificar los elementos presentes en la muestra.

El análisis de los rayos X característicos emitidos por una muestra implica medir muy precisamente sus longitudes de onda o energías y las correspondientes intensidades. Cuando se usa el sistema dispersivo en energías, el detector de rayos X se coloca antes de dicho sistema dispersante a fin de coleccionar mayor cantidad de radiación posible. Así la señal de rayos X proveniente del detector es

analizada por un sistema de análisis de altura de pulsos, donde esta altura está relacionada con la energía del fotón incidente [28].

El detector de rayos X es un detector de energía, que se trata de un diodo de silicio dopado con litio, donde cada fotón que alcanza el diodo, produce un pulso de voltaje de salida proporcional a la energía de este fotón X. El espectro obtenido es un histograma del número de pulsos en función de su altura (la altura es la energía de los fotones X).

2.5 Espectroscopia UV-Vis reflectancia difusa

La técnica de caracterización mediante espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) proporciona información sobre el entorno de las especies metálicas y orgánicas presentes en el material, siempre que éstas presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región UV o visible de la radiación electromagnética. En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas. El principio de la medición consiste en incidir radiación monocromática sobre la muestra. Para esto el espectrofotómetro contiene un monocromador para filtrar luz de longitudes de onda bien definidas. Cuando los fotones inciden la muestra, estos pueden ser reflejados, transmitidos o absorbidos. La energía de los fotones incidentes es tal que favorece la excitación de electrones y se observa un cambio en la respuesta de radiación transmitida en función de la longitud de onda.

La determinación de la brecha de banda por medición de la reflectancia difusa de una muestra de polvo es una técnica estándar. La muestra tiene que ser suficientemente gruesa para que toda la luz incidente sea absorbida o dispersada antes de alcanzar la superficie posterior (porta muestra o sustrato) de la muestra [29].

La teoría que hace posible el uso de DRS fue propuesto por Kubelka-Munk. Mediante los espectros de reflectancia de las muestras y haciendo uso de la ecuación de Kubelka-Munk (eq. 2) y la relación existente entre la energía de la banda prohibida y el coeficiente de absorción en la estructura de bandas parabólica de un semiconductor se puede obtener una relación entre la función cuadrática de Kubelka-Munk y el valor de la banda de energía prohibida E_g de la muestra de la forma [30]:

$$[F(R_\infty)hv]^2 = C(hv - E_g) \quad (2)$$

Donde C representa la fracción de electrones capaces de saltar la banda prohibida E_g cuando incide sobre ellos un fotón de energía hv . El excedente de energía por encima de E_g se transforma en energía cinética del electrón en la banda de conducción, de ahí que la energía desaparezca del canal óptico y se produzca la absorción. A partir de la curva $[F(R)hv]^2$ vs hv experimental se pueden hallar los valores de C y E_g . La intersección entre el ajuste lineal y el eje de energía de fotón da el valor de E_g . Trabajos en propiedades ópticas de materiales usualmente utilizan este tipo de gráficas para hallar la energía de la banda prohibida [31, 32, 33].

El funcionamiento de un espectrofotómetro consiste básicamente en iluminar la muestra con luz blanca y calcular la cantidad de luz que refleja dicha muestra en una serie de intervalos de longitudes de onda. Lo más usual es que los datos se recopilen en 31 intervalos de longitudes de onda. Esto se consigue haciendo pasar la luz a través de un dispositivo monocromático que fracciona la luz en distintos intervalos de longitudes de onda [34].

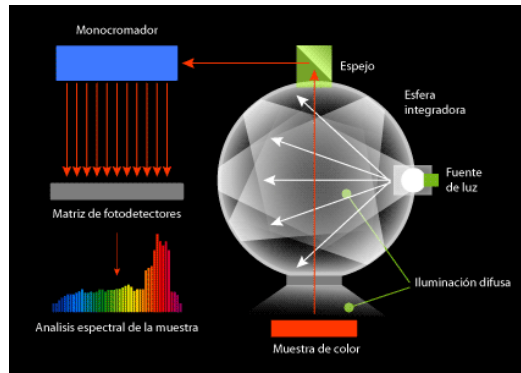


Fig. 2.4 Esquema de un espectrofotómetro de reflectancia.

2.6 Perfilometría

El principio de operación del perfilómetro es muy simple: una punta fina presiona sobre la superficie a medir, realizando un barrido controlado en línea recta. El movimiento vertical de la punta, que es una consecuencia de las irregularidades de la superficie, es convertido en una señal eléctrica que es medida y almacenada. De esta manera se pueden obtener “perfiles” de la superficie en cuestión. Si se deposita sobre una parte de la superficie (se supone suficientemente plana) una película, aparece un “escalón” abrupto sobre la superficie, que se puede utilizar para medir el espesor de la capa. También permite medir la rugosidad superficial [35]. El espesor de películas depositadas se determinó utilizando un perfilómetro Veeco (Bruker) modelo DEKTAK 150.

Capítulo III

Crecimiento de nanoestructuras de CuSbS_2 y fabricación de película

En este capítulo se presentan los detalles de la preparación de las nanopartículas de CuSbS_2 por las técnicas hidrotermal y solvotermal así como la elaboración de pasta utilizando las NPs. A continuación, se presentara una descripción detallada del proceso de fabricación de películas de CuSbS_2 sobre los sustratos de vidrio utilizando la pasta, mediante la técnica “*Doctor Blading*” así como el tratamiento térmico y su respectiva caracterización estructural, óptica y eléctrica.

3.1 Crecimiento de nanopartículas de CuSbS_2 por tratamiento hidrotermal

Para el crecimiento de las nanopartículas de CuSbS_2 por el método hidrotermal [36], los reactivos que se ocuparon se presentan en la tabla 3.1. La síntesis por este método fue realizada en presencia de agentes estabilizantes o surfactantes para controlar el tamaño, morfología y evitar la aglomeración de las estructuras obtenidas. Se utilizó polivinilpirrolidona (PVP) como surfactante.

Tabla 3.1 Reactivos y agente estabilizante usados en la síntesis de CuSbS_2 por método hidrotermal.

	Nombre	Fórmula química	Pureza [%]	Marca
Reactivos	Cloruro de Antimonio (III)	SbCl_3	99.99	Sigma-Aldrich
	Cloruro de Cobre (I)	CuCl	97	Sigma-Aldrich

	Tioacetamida (TA)	C_2H_5NS	99	Sigma- Aldrich
Surfactante	Polivinilpirrolidona (PVP)	(C_6H_9NO)	100	Sigma- Aldrich
Solvente	Agua desionizada	H_2O desionizada		

En el primer paso de la síntesis de $CuSbS_2$ se disolvieron 2 mmol de $SbCl_3$ (456.24 mg) en 50 ml de etanol bajo agitación magnética; después se le agrega 2 mmol de $CuCl$ (204.12 mg), 8 mmol de TA (607.11 mg) y finalmente 400 mg de PVP. La solución se dejó sobre una parrilla eléctrica bajo agitación magnética durante 20 min con flujo de nitrógeno (para mantener nuestra reacción protegida de degradación por oxígeno o humedad), bajo estas condiciones se obtuvo una solución amarilla, como se puede apreciar en la figura 3.2 b).

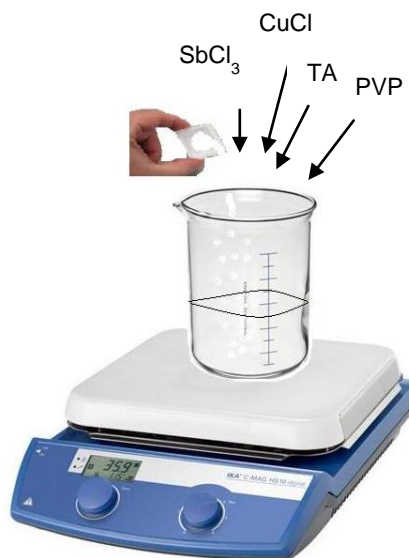


Fig. 3.1 Representación esquemática de la preparación de la solución para la reacción.

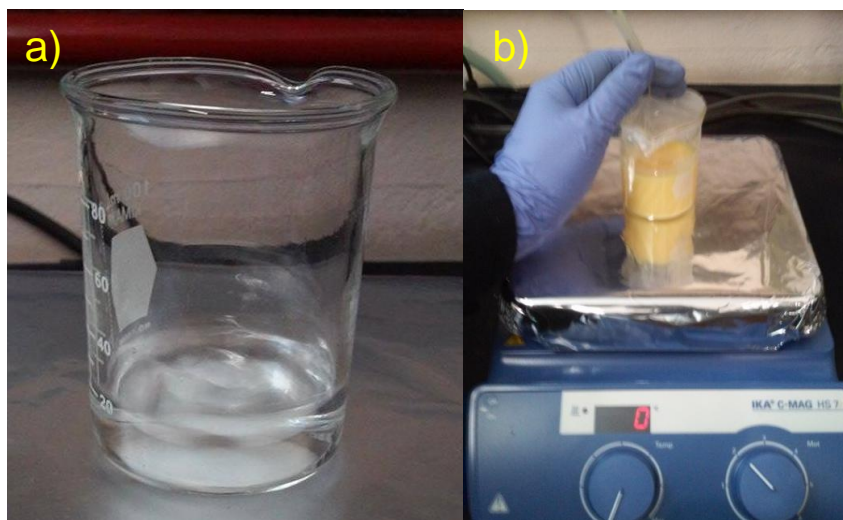


Fig. 3.2 Secuencia de la adición de los reactivos en etanol (solvente) para preparar la solución precursora bajo agitación magnética; a) se agregó SbCl_3 ; b) en seguida se adiciono CuCl , TA y PVP.

Después del periodo de agitación magnética, la solución se sometió a centrifugación (marca Sigma 2-16) a una revolución de 6,000 por minuto durante 5 min. Las partículas amarillas quedaron precipitadas al fondo del tubo de centrifuga. Después de decantar el líquido sobrenadante se disolvió el precipitado en 50 ml de agua desionizada utilizando el baño ultrasónico (marca Elma Sonic P), se dividió el contenido en dos vasos de teflón (cap. 30 ml) cada uno con 25 ml, se colocaron los vasos con su contenido en las autoclaves y se inició el tratamiento hidrotermal dentro de una mufla a una temperatura de 150°C durante 24 horas.

Transcurrido el tiempo de tratamiento, el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente. Los precipitados obtenidos fueron separados por centrifugación (9000rpm por 15 min) y lavados 3 veces con etanol. Finalmente, el precipitado fue secado a temperatura ambiente para obtener un polvo café oscuro.

Las muestras que se realizaron por este método se observan en la tabla 3.2 donde se describen diferentes condiciones experimentales para optimizar el proceso de síntesis:

Tabla 3.2 Muestras realizadas por tratamiento hidrottermal.

MUESTRA	PRECURSORES				CONDICIONES
	SbCl ₃	CuCl	TA	PVP	
H-1	2 mmol	2 mmol	8 mmol	400 mg	150°C/24h
H-2	2 mmol	2 mmol	8 mmol	400 mg	150°C/18h
H-3	1.8 mmol	2 mmol	8 mmol	400 mg	150°C/24h
H-4	2 mmol	2 mmol	8 mmol	400 mg	180°C/24h

3.2 Crecimiento de nanopartículas de CuSbS₂ por método solvotermal

Los reactivos utilizados para este método fueron SbCl₃, H₂O, CuCl y azufre elemental (S). Como solvente se utilizó etilendiamina (En).

Para la obtención de nanopartículas de CuSbS₂ por método solvotermal [37], el procedimiento de síntesis consistió en lo siguiente: en 50 ml de etilendiamina primero se agregaron 5 mmol de SbCl₃ (1.14 g) y 5 mmol de CuCl (0.51 g). Debido a la baja solubilidad de las sales en dicho solvente, se aplicó un ciclo alternado de agitación magnética (4 min) y ultrasonificación (1 min) durante 25 min hasta obtener una solución homogénea de color azul oscuro (Fig. 3.3b). En seguida se agregó 12.5 mmol de S (0.4 g) y se continuó la agitación por otros 10 min obteniéndose una solución verde oscura, como se puede observar en la figura 3.3c). La solución se dividió en dos vasos de teflón cada uno con 25ml de contenido los cuales fueron colocados posteriormente en el reactor de acero inoxidable para iniciar el tratamiento solvotermal, calentando el reactor en una mufla a una temperatura constante de 150°C por 12 horas.

Después del transcurrir el tiempo de proceso solvotermal, se siguió el mismo procedimiento que se llevó a cabo en el método hidrottermal para separar y lavar los precipitados, en este caso se obtuvo un polvo gris oscuro con puntos brillantes.

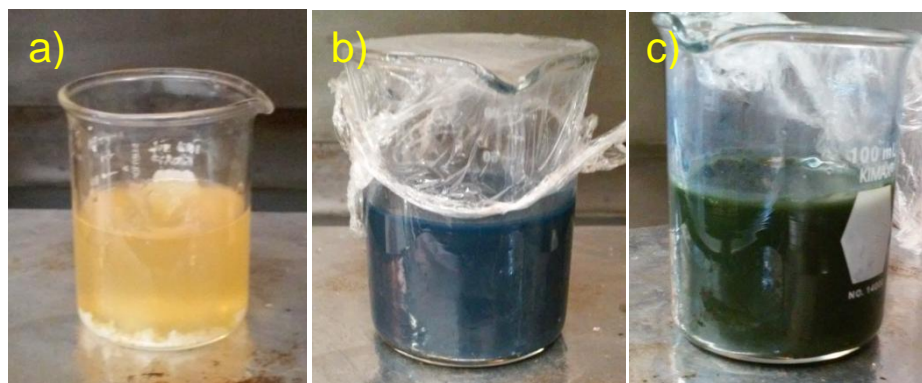


Fig. 3.3 Secuencia de la adición de los reactivos en etilendiamina para preparar la solución precursora: a) solución anaranjada al agregar SbCl_3 (5 mmol); b) solución de tono azul oscuro al agregar CuCl (5 mmol) en la solución previa; c) solución con tonalidad verde al agregar S (12.5 mmol).

Las muestras que se realizaron por el método solvotermal se observan en la tabla 3.2 donde se especifican diferentes condiciones del método solvotermal que se utilizaron para optimizar el proceso.

Tabla 3.3 Muestras realizadas por método solvotermal.

MUESTRA	PRECURSORES			CONDICIONES	SOLVENTE	NPs (g)
	SbCl_3	CuCl	S			
S-1	5 mmol	5 mmol	12.5 mmol	150°C/12h	En (50 ml)	0.893 g
S-2	5 mmol	5 mmol	12.5 mmol	150° C/24h	En (50 ml)	1.02 g
S-3	5 mmol	5 mmol	12.5mmol	180° C/12h	En (50 ml)	0.826 g
S-4	5 mmol	5 mmol	12.5 mmol	150°C/12h	$\text{H}_2\text{O}+\text{En}$ (25 ml+25 ml)	1.11 g

3.3 Fabricación de película de CuSbS_2

Limpieza de sustratos:

El depósito de las películas se realizó sobre sustratos de vidrio marca Corning, cuyas dimensiones son 1 cm de ancho 2.5 cm de largo y 1.0 mm de grosor. Éstos fueron sometidos a un proceso de limpieza el cual consistió en lavarlos utilizando una solución con detergente alcalino, se enjuagaron con suficiente agua y posteriormente con agua destilada. Posteriormente, los sustratos se colocaron en

un vaso de precipitado con el agua desionizada y fueron sometidos a ultrasonificación (Elmasonic P, potencia 100%) a 45°C por 15 min. En seguida, el mismo paso de lavado se repitió colocando los sustratos en etanol utilizando el baño ultrasónico. Hecho esto, los sustratos fueron secados bajo el flujo de nitrógeno y guardados para su uso posterior.

Para fabricar las películas de las nanopartículas de CuSbS_2 sobre los sustratos se utilizó la técnica de “*Doctor Blading*”, que consiste en aplicar la suspensión al sustrato “bordeado” en forma de pintura, la cual es esparcida con una especie de rodillo, de ahí el nombre de la técnica [38]. Después se deja secar a temperatura ambiente durante 2 minutos (Fig. 3.4).



Fig. 3.4 Diagrama esquemático de la técnica “Doctor Blading” [39].

Para la preparación de la pintura, se usaron los siguientes materiales:

- 200 mg de polvo de nanopartículas de CuSbS_2 .
- 60 μL de acetilacetona.
- 600 μL de agua desionizada.
- 2 gotas de tritón.

Estos materiales se mezclaron en un mortero de ágata aplicando la técnica de molienda aproximadamente durante 45 min; la mezcla que se obtuvo se observa en la figura 3.5.



Fig. 3.5 Preparación de la pasta de CuSbS_2 .

Los sustratos para el depósito se fijaron por sus cuatro lados sobre la mesa de trabajo con la ayuda de cinta adhesiva transparente (marca scotch con un grosor de $\sim 60 \mu\text{m}$). Esta cinta controla el espesor obtenido de las películas y también permite la obtención de películas con el área deseada.

- Primero se preparó el área en la que se deseaba depositar, con ayuda de la cinta adhesiva transparente; la cinta fue colocada aproximadamente a 2 mm de cada borde del sustrato.
- La pasta fue colocada en el borde superior de la cinta como se muestra en la figura 3.6a).
- Posteriormente la pasta fue distribuida cuidadosamente con la ayuda de un rodillo como se muestra en la figura 3.6b).
- Las películas depositadas fueron secadas por 10 min a 70°C en una parrilla eléctrica como se observa en la figura 3.6c).
- Finalmente una película típica terminada se muestra en la figura 3.6d)

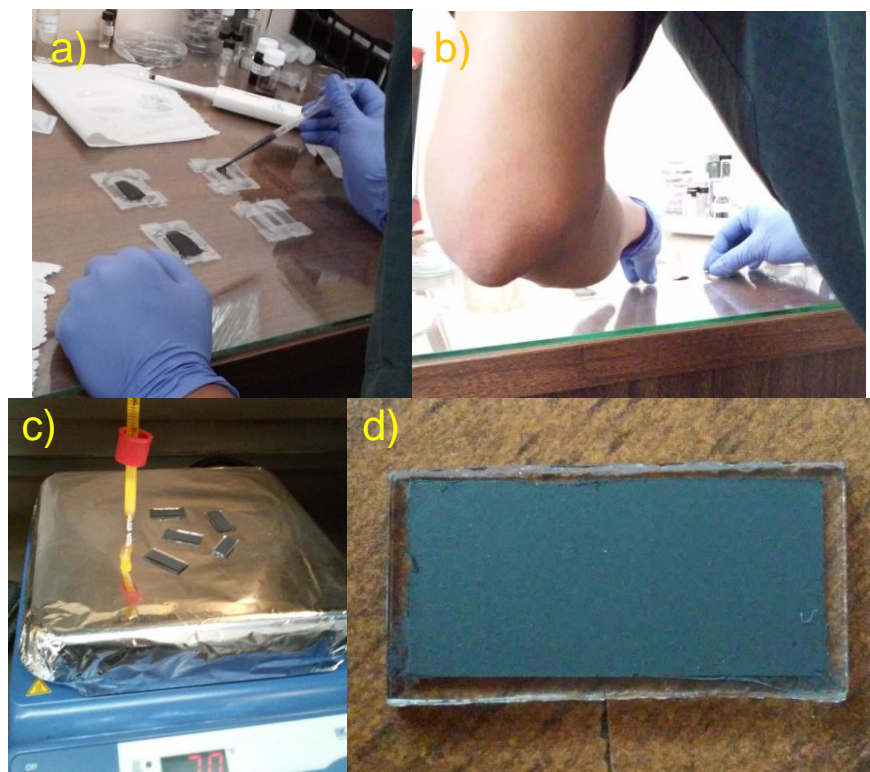


Fig. 3.6 Secuencia del depósito de las películas de CuSbS_2 por el método de “Doctor Blading” utilizando la pasta elaborado a partir de las nanopartículas.

Capítulo IV

Resultados y Discusiones

En este capítulo se presentan los resultados de síntesis y caracterizaciones de las nanoestructuras de CuSbS_2 crecidos por los métodos tanto hidrotérmal como solvotérmal, variando las concentraciones de sales precursoras, temperatura del proceso, tiempo de reacción y tipo de solvente. Además, se presentan los resultados estructurales asociados con las películas depositadas utilizando la pasta de dicho compuesto. El presente trabajo se dividió en tres partes:

1. Caracterización de las nanopartículas de CuSbS_2 obtenidos por tratamiento hidrotérmal.
2. Caracterización de las nanopartículas de CuSbS_2 crecidos por método solvotérmal.
3. Caracterización de la película de CuSbS_2 .

Según sea el caso, se expondrán las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas. Los nombres de las muestras se designan con una letra ("*H*" corresponde a método hidrotérmal y "*S*" indica el proceso solvotérmal) y un número (de acuerdo a condiciones experimentales)

4.1 Caracterización de las nanopartículas de CuSbS_2 obtenidos por el método hidrotérmal

4.1.1 Caracterización estructural.

Uno de los objetivos del presente trabajo es la obtención de nanopartículas de CuSbS_2 en fase chalcostibita. Por lo tanto a continuación se presentan los resultados de caracterización estructural mediante la difracción de rayos X para identificar la estructura cristalina de las muestras obtenidas.

Muestra H-1 (150°C/24h; Cu:Sb:S = 2:2:8):

En la figura 4.1 se muestra el difractograma que se obtuvo de la muestra H-1. Como se puede observar, en el difractograma aparecen varios picos de difracción, indicando la cristalinidad de la muestra. Para indexar los picos, se calculó la distancia interplanar utilizando la Ley de Bragg a partir de los valores de θ , se comparó con las fichas PDF (Powder diffraction file, por sus siglas en inglés) de la posible fase cristalina. Siguiendo este procedimiento se observó que los picos de difracción ubicados en valores de 2θ a 12.05, 19.18, 28.38, 29.62, 39.03, 40.19, 42.58, 49.81, 51.9, y 64.7° corresponden a (200), (210), (111), (020), (501), (610), (321), (521), (131) y (911) planos cristalinos de la fase ortorrómbica de CuSbS_2 respectivamente (PDF# 44-1417). Sin embargo, también se puede observar varios picos de difracción con baja intensidad correspondientes a las fases estibina de Sb_2S_3 (PDF# 42-1393) y yarrowite de Cu_9S_8 (PDF# 36-0379), como se señalan en el difractograma.

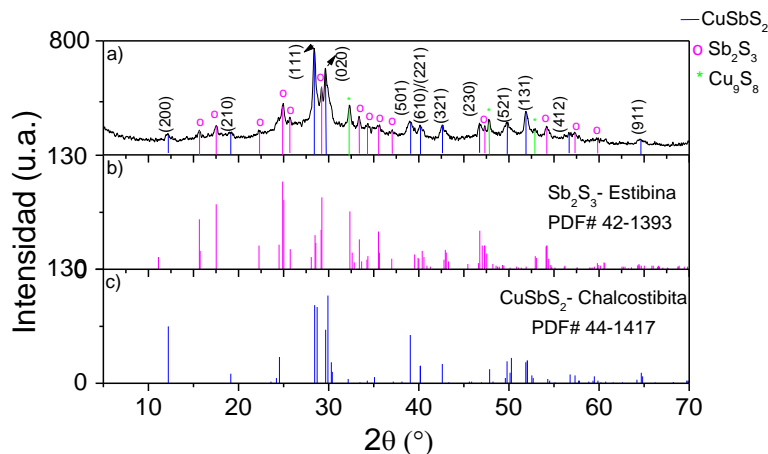


Fig. 4.1 a) Patrón de difracción de rayos X de la muestra H-1(150°C/24h), b) Ficha PDF# 42-1393 de la fase estibina, c) Ficha PDF# 44-1417 de la fase chalcostibita.

Muestra H-2 (150°C/18h; Cu:Sb:S = 2:2:8):

Debido a que en la muestra H-1 no se logró obtener la fase pura de CuSbS_2 en la siguiente síntesis, (muestra H-2), se redujo el tiempo de tratamiento hidrotermal de 24 horas a 18 horas, suponiendo que la fase ternaria posiblemente se estaba descomponiendo en las fases binarias debido a larga duración de reacción. El difractograma obtenido se presenta en la figura 4.2. Los picos revelados corresponden a la fase chalcostibita (PDF# 44-1417) además de la fase estibina de Sb_2S_3 (PDF# 42-1393), pero ya no aparecen los picos correspondientes a la fase yarrowite de Cu_9S_8 . Como se puede observar los picos de difracción no son muy definidos, lo cual indica baja cristalinidad de la muestra. Analizando el difractograma podemos concluir que al reducir el tiempo, la fase yarrowite se eliminó, pero la fase estibina no.

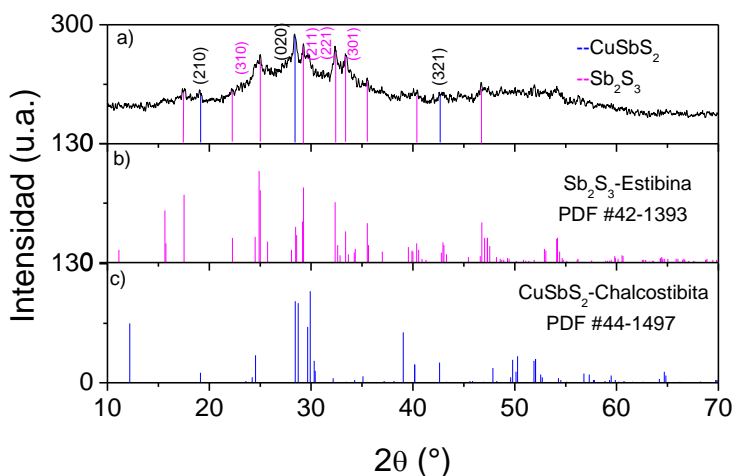


Fig. 4.2 a) Patrón de difracción de rayos X, H-2 (150°C/18h), b) Ficha PDF# 42-1393 de la fase estibina, c) Ficha PDF# 44-1417 de la fase chalcostibita.

Muestra H-3 (150°C/24h; Cu:Sb:S = 2:1.8:8):

Debido a que en la muestra H-2 se encontró Sb_2S_3 como la fase predominante se decidió reducir la concentración del SbCl_3 en el siguiente experimento. Para esta muestra, la concentración de SbCl_3 se redujo de 2.0 mmol

a 1.8 mmol manteniendo fija la temperatura y tiempo de reacción a 150°C y por 24 h respectivamente

En la figura 4.3, se muestra el difractograma correspondiente a la muestra H-3. Como se puede apreciar, las reflexiones con mayores intensidades localizadas en $2\theta = 28.4$ y 29.72° corresponden a los planos cristalinos (111) y (020) de la fase chalcostibita, de acuerdo a su patrón de difracción (PDF# 44-1417) además de aparecer varios planos como (501), (610), (520), (002) y (800) de la misma fase. Sin embargo, es notoria la aparición de varias reflexiones correspondientes a la fase estibina de Sb_2S_3 . Los picos de difracción, en este caso, son bien definidos comparando con las muestras anteriores lo que indica la mejor cristalinidad de la muestra H-3.

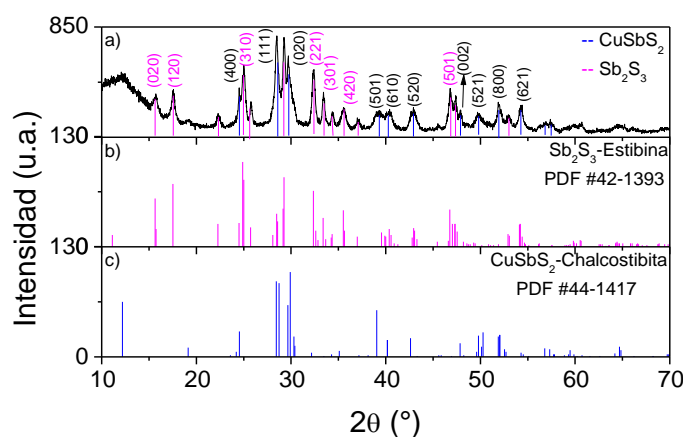


Fig. 4.3 a) Patrón de difracción de rayos X, H-3 (150°C/24h/1.8mmol $SbCl_3$), b) Ficha PDF# 42-1393 de la fase estibina, c) Ficha PDF# 44-1417 de la fase chalcostibita.

Muestra H-4 (180°C/24h; Cu:Sb:S = 2:2:8):

A pesar de que se redujo la cantidad del precursor $SbCl_3$ la fase estibina sigue presente en la muestra H-3. Por lo tanto, en la siguiente síntesis se ha decidido aumentar la temperatura de tratamiento hidrotérmico de 150°C a 180°C manteniendo fijo el resto de los parámetros (tiempo de reacción 24 h y

concentración molar de Cu:Sb:S =2:2:8). En la figura 4.4, se presenta el difractograma correspondiente a la muestra H-4. En este caso, se pueden observar varios picos de difracción correspondiente a los planos cristalinos (400), (111), (020), (501), (610), (520), (002), (521), (800), (621) de la fase chalcostibita de acuerdo a su patrón de difracción estándar (PDF# 44-1417). Además, la coexistencia de la fase estibina de Sb_2S_3 también se puede evidenciar debido a la aparición de varios planos (120), (310), (221), (301), (501) de alta intensidad. En esta ocasión, las reflexiones también fueron muy definidas y de mayores intensidades.

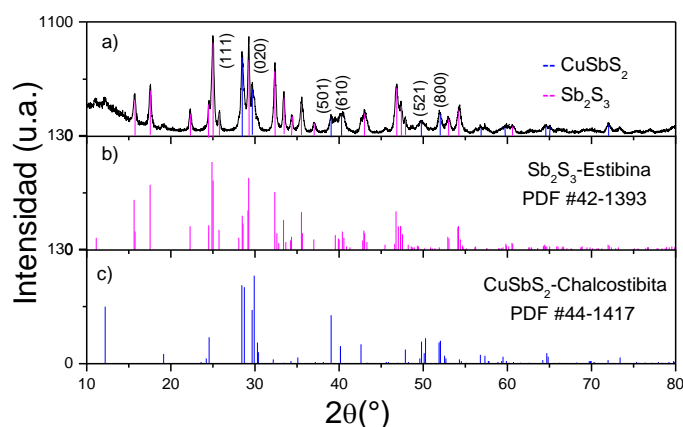


Fig. 4.4 a) Patrón de difracción de rayos X de la muestra H-4 (180°C/24h), b) Ficha PDF# 42-1393 de la fase estibina, c) Ficha PDF# 44-1417 de la fase chalcostibita.

En las secciones anteriores, los resultados de caracterización estructural indican que las condiciones experimentales que se han utilizado para obtener las nanoestructuras de $CuSbS_2$ en fase pura por el método hidrotermal no fueron los óptimos y se iban a necesitar más intentos para sintetizar el $CuSbS_2$ para eliminar la presencia de otras fases secundarias, como Sb_2S_3 . Debido al tiempo planeado para realizar este trabajo, se decidió cambiar el solvente y se utilizó etilendiamina (En) en lugar de agua; de ahí viene el nombre de la técnica “solvotermal”. Por lo

tanto en las siguientes secciones se presentaran los resultados obtenidos con las nanoestructuras de CuSbS_2 sintetizadas por el método solvotermal.

4.2 Caracterización de las nanopartículas de CuSbS_2 obtenidas por el método solvotermal.

4.2.1 Caracterización Estructural de las muestras mediante difracción de rayos X (DRX)

Muestra S-1 (150°C/12h/En; Cu:Sb:S = 5:5:12.5):

El espectro de DRX para la muestra S-1 se muestra en la figura 4.5. El espectro revela varios picos de difracción de alta intensidad demostrando una alta cristalinidad de esta muestra. La mayoría de los picos fueron indexados y corresponden perfectamente con los planos cristalinos de CuSbS_2 con estructura ortorrómbica (PDF# 44-1417). El pico ubicado alrededor de 9.5° no corresponde a alguna fase del sistema de Cu-Sb-S. Además, aparecen algunas reflexiones que corresponden a la fase estibina. Sin embargo, la intensidad de estos picos es muy baja comparada con los picos de la fase chalcostibita, siendo esta la fase predominante en la muestra. Los valores de espacios interplanares fueron calculados utilizando la relación de difracción de Bragg $n\lambda=2d\text{sen}\theta$, (donde d es el espacio interplanar, θ es el ángulo de difracción). Los valores de d , comparados con sus valores estándar (PDF# 44-1417) fueron presentados en la tabla 4.1.

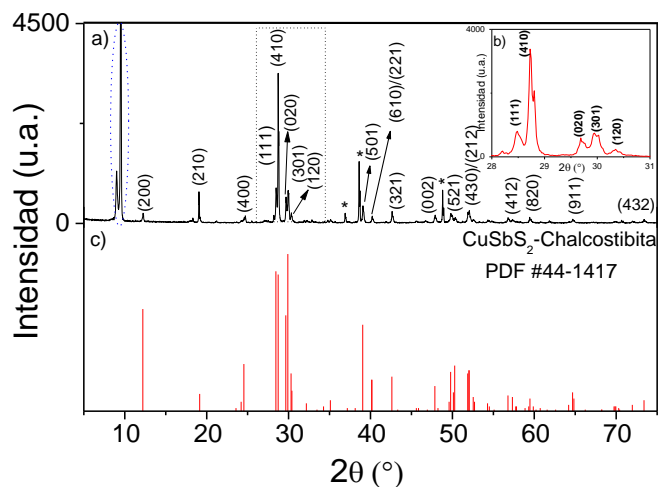


Fig. 4.5 a) Patrón de difracción de rayos X de la muestra S-1 (150° C/12h). En 2θ de $\sim 9.5^\circ$ (señalado con un ovalo) se presenta un pico con alta intensidad, el cual no fue identificado. b) Amplificado de la parte del difractograma (a) marcado por el rectángulo para apreciar claramente las reflexiones de los picos estrechamente espaciados. c) Ficha PDF# 44-1417 de la fase chalcostibita. * Corresponde la fase estibina de Sb_2S_3 .

Tabla 4.1 Posición de los picos de DRX (2θ en grados), espacios interplanares (d en Å) y correspondientes índices de Miller (hkl) para la muestra S-1 (150°C/12h).

2θ (grados)	d (estimado) (Å)	d (estándar) (Å)	Índice de Miller (hkl)
12.24	7.204	7.248	(200)
19.07	4.643	4.633	(210)
24.60	3.619	3.625	(400)
28.46	3.134	3.135	(111)
28.73	3.108	3.105	(410)
29.66	3.011	3.010	(020)
29.96	2.987	2.985	(301)
30.35	2.942	2.947	(120)
39.09	2.301	2.304	(501)
40.19	2.240	2.243	(610)/(221)
42.65	2.118	2.119	(321)
47.90	1.898	1.898	(002)
52.03	1.756	1.756	(430)/(212)
59.45	1.554	1.533	(820)
73.43	1.289	1.289	(432)

Muestra S-2 (150°C/24h/En; Cu:Sb:S = 5:5:12.5):

Debido a que el pico que se presentó en la muestra anterior, S-1, en 2θ de $\sim 9.5^\circ$ no pertenece a la fase chalcostibita, se pensó que tal vez aumentando el tiempo de tratamiento térmico dicho pico no se formaría, por lo tanto se aumentó el tiempo de reacción de 12 horas a 24 horas. En la figura 4.6 se presenta el difractograma de la muestra S-2; como se puede apreciar los picos indexados tienen una alta intensidad demostrando una alta cristalinidad, sin embargo el pico que se desconoce ubicado en 2θ de $\sim 9.5^\circ$ aún presenta una alta intensidad. Se observó que al aumentar el tiempo de reacción las intensidades de los picos correspondientes a la fase secundaria Sb_2S_3 también disminuyó drásticamente comparando con la muestra S-1. De la misma forma que en el caso anterior se calcularon los valores de espacios interplanares, y dichos resultados se presentan en la tabla 4.2.

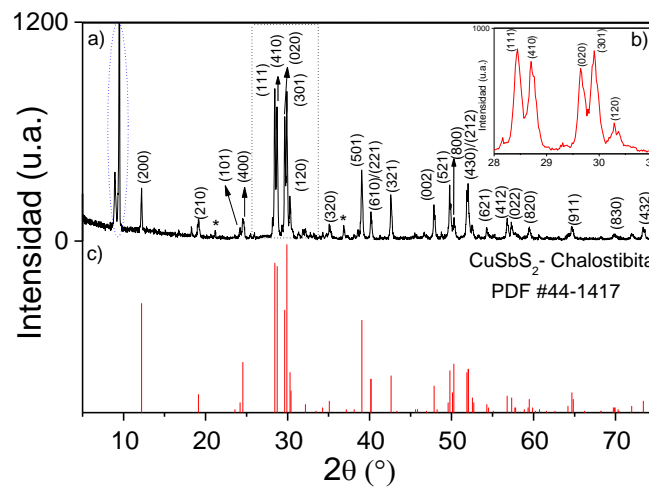


Fig. 4.6 a) Patrón de difracción de rayos X de la muestra S-2 (150°C/24h). En 2θ de $\sim 9.5^\circ$ (señalado con un ovalo) se presenta el pico con alta intensidad como en caso anterior. b) Corresponde a la parte del difractograma (a) marcado por el rectángulo en un rango de 2θ de $28-31^\circ$ para apreciar claramente las reflexiones de los picos estrechamente espaciados. c) Ficha PDF# 44-1417 de la fase chalcostibita. * Corresponde la fase estibina de Sb_2S_3 .

Tabla 4.2 Posición de los picos de DRX (2θ en grados), espacios interplanares (d en Å) y correspondientes índices de Miller (hkl) para la muestra S-2 (150°C/24h).

2θ (grados)	d (estimado) (Å)	d (estándar) (Å)	Índice de Miller (hkl)
12.19	7.272	7.248	(200)
19.15	4.643	4.633	(210)
24.21	3.688	3.673	(101)
24.57	3.619	3.625	(400)
28.45	3.133	3.135	(111)
28.69	3.108	3.105	(410)
29.63	3.011	3.01	(020)
29.94	2.987	2.985	(301)
30.29	2.953	2.947	(120)
35.09	2.561	2.555	(320)
39.06	2.308	2.304	(501)
40.19	2.241	2.243	(610)/(221)
42.62	2.123	2.119	(321)
47.87	1.898	1.898	(002)
49.77	1.831	1.829	(521)
50.30	1.813	1.813	(800)
52.06	1.756	1.756	(430)/(212)
56.80	1.619	1.619	(412)
57.31	1.609	1.606	(022)
59.52	1.554	1.553	(802)
64.67	1.441	1.44	(911)
73.39	1.289	1.289	(432)

Muestra S-3 (180°C/12h/En; Cu:Sb:S = 5:5:12.5):

Debido a que a pesar de que se aumentó el tiempo de reacción, el pico ubicado en $2\theta \approx 9.5^\circ$ aun es de gran intensidad, se decidió aumentar la temperatura de tratamiento térmico de 150°C a 180°C por 12 h. En la figura 4.7 se presenta el difractograma correspondiente a la muestra S-3. Como se puede observar, al subir la temperatura a 180°C la intensidad del pico ubicado en $2\theta \approx 9.5^\circ$ ha disminuido radicalmente. Otra observación muy importante es que ya no

aparecen picos que corresponden a la fase estibina, ni a ninguna otra fase secundaria como en los casos anteriores. Las altas intensidades de las reflexiones indican que la muestra posee una alta cristalinidad. Los valores de espacios interplanares estimados para esta muestra se presentan en la tabla 4.3.

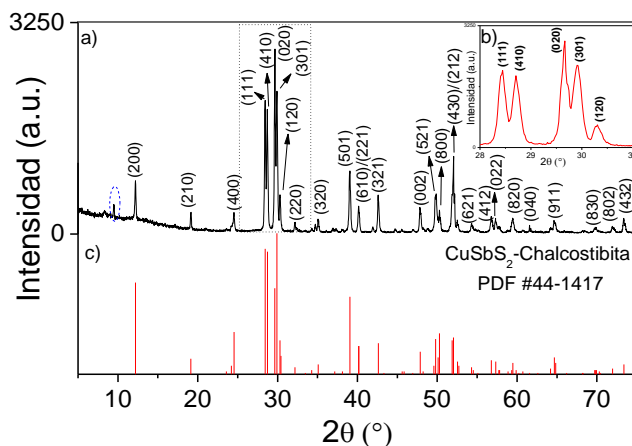


Fig. 4.7 a) Patrón de difracción de rayos X de la muestra S-3 (180°C/12h). Aparece un pico de baja intensidad al $2\theta \approx 9.5^\circ$ (señalado con un ovalo). b) Amplificado de la parte del difractograma (a) marcado por el rectángulo en un rango de $2\theta = 28-31^\circ$ para apreciar claramente las reflexiones de los picos estrechamente espaciados. c) Ficha PDF# 44-1417 de la fase chalcostibita.

Tabla 4.3 Posición de los picos de DRX (2θ en grados), espacios interplanares (d en Å) y correspondientes índices de Miller (hkl) para la muestra S-3 (180°C/12h).

2θ (grados)	d (estimado) (Å)	d (estándar) (Å)	Índice de Miller (hkl)
12.22	7.272	7.248	(200)
19.15	4.643	4.633	(210)
24.57	3.619	3.625	(400)
28.39	3.146	3.135	(111)
28.71	3.108	3.105	(410)
29.67	3.011	3.010	(020)
29.99	2.976	2.985	(301)
30.35	2.942	2.947	(120)
35.09	2.561	2.555	(320)

39.06	2.308	2.304	(501)
40.14	2.247	2.243	(610)/(221)
42.58	2.123	2.119	(321)
47.87	1.898	1.898	(002)
48.89	1.862	1.829	(521)
50.30	1.813	1.813	(800)
52.08	1.756	1.756	(430)/(212)
56.80	1.619	1.619	(412)
57.31	1.609	1.606	(022)
59.43	1.554	1.553	(820)
64.65	1.441	1.440	(911)
73.31	1.291	1.289	(432)

Muestra S-4 (150°C/12h/En+H₂O; Cu:Sb:S = 5:5:12.5):

Considerando la mayor solubilidad de las sales metálicas en el agua, la preparación de la solución precursora para este caso se realizó de la siguiente manera: en 25 ml de H₂O desionizada se disolvió el SbCl₃ y CuCl, y por separado en 25 ml de etilendiamina se disolvió el S (en polvo) bajo agitación magnética ya que el S es insoluble en agua pero altamente soluble en etilendiamina. Posteriormente se juntaron las dos soluciones, para someterlas a tratamiento solvotermal.

Como se puede apreciar en el difractograma (Fig. 4.8) aparecieron varios picos de alta intensidad indicando la buena cristalinidad del material. Es interesante notar que el pico que aparecía en las muestras anteriores alrededor de 9.5° ya no apareció en este caso, aunque el tratamiento fue dado a condiciones moderadas (150°C y 12 h). También no hubo presencia de fases secundarias, como la fase estibina que se presentó en las muestras anteriores, (muestras S-1 y S-2).

Después de analizar el patrón de difracción de rayos X, concluimos que el pico que aparecía en 2θ en ~9.5° debía ser por la formación del complejo entre iones metálicos (Cu⁺, Sb³⁺) y etilendiamina porque en esta muestra S-4 que se

utilizó agua para disolver las sales el pico no aparece. La disminución drástica de la intensidad del pico de DRX indica que dicho complejo se encuentra estable superior a 150°C, pero comienza a perder su estabilidad alrededor de 180°C. Por lo tanto se ha logrado obtener la fase chalcostibita pura de CuSbS_2 por el método solvotermal, optimizando las condiciones experimentales.

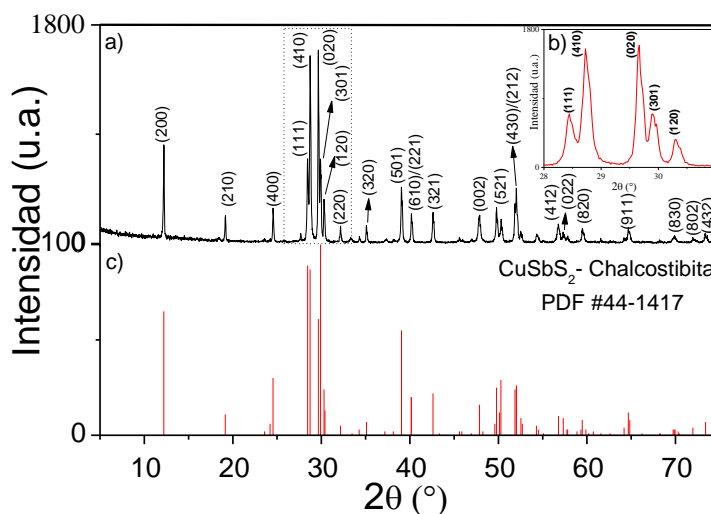


Fig. 4.8 a) Patrón de difracción de rayos X de la muestra S-4 (150°C/12h-En+H₂O). b) Amplificado de la parte del difractograma (a) marcado por el rectángulo en un rango de $2\theta=28-31^\circ$ para apreciar claramente las reflexiones de los picos estrechamente espaciados. c) Ficha PDF# 44-1417 de la fase chalcostibita.

Tabla 4.4 Posición de los picos de DRX (2θ en grados), espacios interplanares (d en Å) y correspondientes índices de Miller (hkl) para la muestra S-4 (150°C/12h-En+H₂O).

2θ (grados)	d (estimado) (Å)	d (estándar) (Å)	Índice de Miller (hkl)
12.23	7.272	7.248	(200)
19.18	4.643	4.633	(210)
24.66	3.619	3.625	(400)
28.44	3.133	3.135	(111)
28.69	3.108	3.105	(410)
29.66	3.011	3.01	(020)
29.86	2.987	2.985	(301)

30.35	2.953	2.947	(120)
32.19	2.783	2.78	(220)
35.13	2.553	2.555	(320)
39.11	2.308	2.304	(501)
40.20	2.241	2.243	(610)/(221)
42.59	2.123	2.119	(321)
47.86	1.898	1.898	(002)
49.77	1.831	1.829	(521)
51.96	1.756	1.756	(430)/(212)
56.76	1.622	1.619	(412)
59.49	1.554	1.553	(820)
64.69	1.441	1.44	(911)

4.2.2 Caracterización estructural de las muestras por espectroscopia Raman

Con el objetivo de obtener informaciones más detalladas sobre la estructura cristalina de las muestras y llevar a cabo un análisis sistemático de las propiedades vibracionales de los compuestos se ha realizado espectroscopia Raman de los polvos a temperatura ambiente utilizando un láser de He-Ne ($\lambda_{\text{exc}} = 632.8 \text{ nm}$). La figura 4.9 muestra los espectros Raman de las muestras de CuSbS_2 crecidos por el método solvotermal bajo diferentes condiciones. Como se aprecia en la figura 4.9 todos los espectros están dominados por varios picos localizados alrededor de 143, 162, 251 y 331 (de más alta intensidad) cm^{-1} . Los picos a 162, 251 y 331 cm^{-1} concuerdan razonablemente bien con los valores de las frecuencias de los picos Raman de este compuesto reportado en [40], mientras que el pico a 143 cm^{-1} podrían atribuirse a antimonio metálico como han reportado por Makreski y sus colaboradores [41]. El espectro de la muestra S-4 (150°C/12h-En+H₂O) demuestra una disminución significativa de la intensidad de este pico (143 cm^{-1}) sugiriendo la presencia de fase antimonio en menor cantidad. Sorprendentemente no se detectaron los picos Raman que correspondan a la fase estibina (Sb_2S_3) en las muestras S-1 y S-2 ya que en el DRX de estas muestras se presenciaba dicha fase. Cabe mencionar que hay escasos reportes de estudios Raman para este compuesto, CuSbS_2 . Además, no hay congruencia entre los

pocos estudios reportados en la literatura. Por ejemplo, Thiruvenkadam y Rajesh reportaron que el pico característico del CuSbS_2 (fase chalcostibita) aparecería en 1102 cm^{-1} [42], mientras que Zhang et al. reportan los picos característicos de la fase chalcostibita están localizados en 152 y 251 cm^{-1} con menores intensidades y a 331 cm^{-1} con alta intensidad [40].

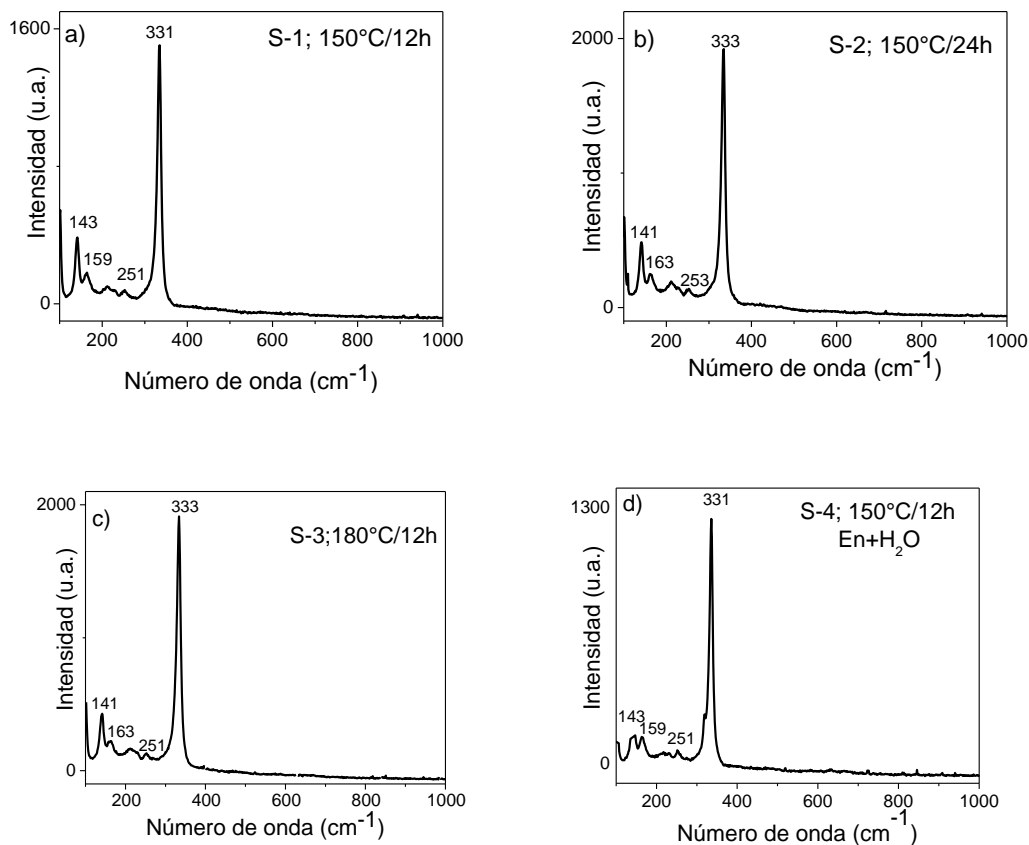


Fig. 4.9 Espectro de dispersión Raman para las muestras de CuSbS_2 crecidos bajo diferentes condiciones del método solvotermal: a) S-1, b) S-2, c) S-3, y d) S-4.

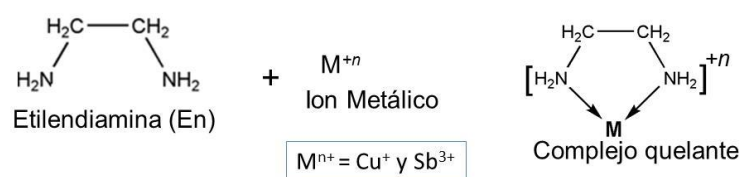
4.2.3 Mecanismo de reacción

Como hemos notado durante el análisis de los resultados XRD de las muestras crecidas por ambas técnicas (hidrotermal y solvotermal), el proceso solvotermal fue más eficiente para la formación de la fase chalcostibita, aún bajo condiciones moderadas. La presencia de la fase estibina, Sb_2S_3 (en muestras S-1

y S-2), se logró eliminar mediante la optimización de los parámetros de reacción hasta llegar a obtener la fase pura tal como se planteó como objetivo del presente trabajo. Por lo tanto, es importante analizar el mecanismo de esta reacción en particular y el rol del solvente etilendiamina en la reacción, que apoyo a obtener CuSbS_2 en fase pura exitosamente.

Etilendiamina (En) juega un papel sumamente importante en la reacción solvotermal ya que no solo funciona como solvente, también es un excelente agente complejante, dado el par de electrones no compartidos del nitrógeno y tiene la capacidad de formar los complejos de coordinación con los metales de transición. Esta propiedad del En es de gran ventaja ya que en nuestra reacción En forma el complejo de coordinación^{1*} con los metales iónicos de Sb y Cu funcionando como el ligando bidentado (cada molécula de En contiene 2 grupos de amina), la cual evita en gran parte la formación de fases binarias y ayuda a controlar la cinética de reacción, asegurando la formación de fase ternaria. Además, el En funciona como el agente reductor y reduce al S elemental a S^{2-} ; el paso que es de suma importancia para formar el compuesto ternario. Por último, se considera que el En es el mejor solvente para disolver el S en polvo [43].

En el esquema posterior (figura 4.10), se muestra la multifuncionalidad de En como agente complejante y agente reductor:



¹ Un complejo de coordinación es el conjunto formado por un átomo o ión metálico central, rodeado por un número de iones, átomos o moléculas, que reciben el nombre de ligando [44].

Reacción Global:

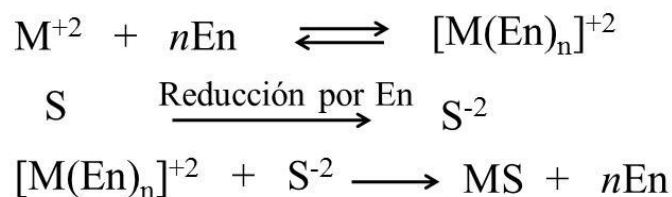


Fig. 4.10 Esquema de la formación de complejo tipo M^{n+} -En y su posterior descomposición para formar el ternario $CuSbS_2$.

4.2.4 Caracterización del tamaño y morfología de las muestras por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la figura 4.11 se presentan las imágenes típicas de SEM de las nanoestructuras de $CuSbS_2$. En el caso (a) que corresponde a la muestra S-1 cuyas condiciones fueron $150^\circ C/12h$ y en el solvente etilendiamina, las estructuras presentan una morfología tipo ladrillos, cuyas dimensiones son: 250-500 nm de largo, 80-120 nm de espesor y 10-15 nm de grosor. Para el caso (b), la imagen corresponde a la muestra S-2 (En/ $150^\circ C/24h$) donde las nanoestructuras presentan tres morfologías: tipo ladrillo, siendo esta morfología la predominante, con dimensiones de 160-200 nm de largo, 40-50 nm de espesor y ~ 10 nm de grosor; tipo esferas alargadas con 130-150nm de diámetro mayor; y cuboides con dimensiones de 150 nm de lado y ~ 15 nm de grosor. En el caso (c), que corresponde a la muestra S-3 ($180^\circ C/12h$) las nanoestructuras tienen forma tipo ladrillos con dimensiones 200-250 nm de largo, 80-100 nm de espesor y ~ 30 nm de grosor. Para el caso de la muestra S-4 (En+ H_2O ; $150^\circ C/12 h$), la imagen se presenta en (d), y en este caso se observan rodillos con alta relación de aspecto (1.0-2.2 μm de largo, 135-150 nm de espesor y 25-35 nm de grosor); además se observa la presencia de nanopartículas esféricas de diámetros entre 80 y 100 nm.

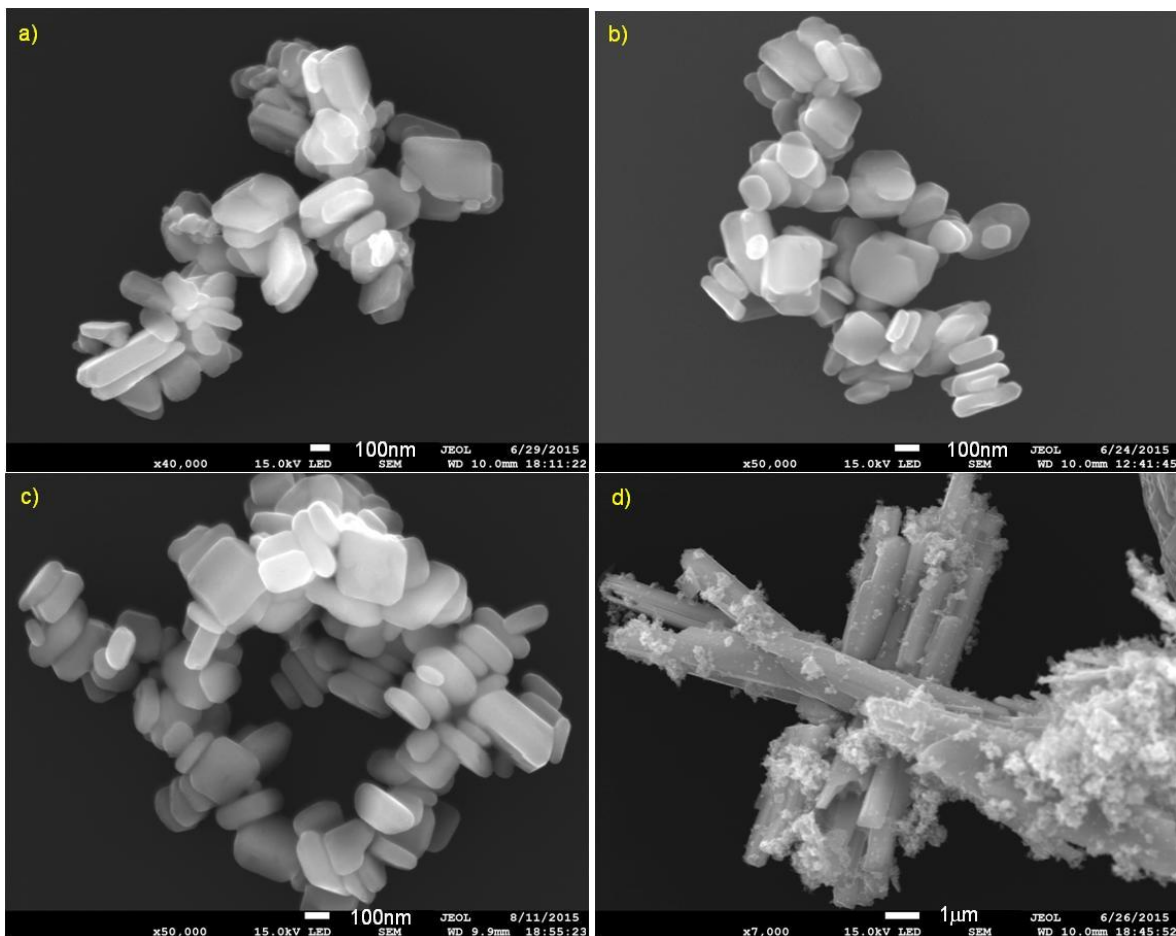


Fig. 4.11 Imágenes típicas de SEM de las nanoestructuras de CuSb_2 preparadas a: a) $150^\circ\text{C}/12\text{h}$ en En, b) $150^\circ\text{C}/24\text{h}$ en En, c) $180^\circ\text{C}/12\text{h}$ en En, y d) $150^\circ\text{C}/12\text{h}$ en $\text{En}+\text{H}_2\text{O}$.

4.2.5 Caracterización de composición química por EDS

Las mediciones de EDS fueron realizadas para evaluar cuantitativamente la composición química de las muestras en porcentajes atómicos. En la figura 4.12, se presenta uno de los espectros típicos de EDS obtenido de las nanopartículas de CuSb_2 de la muestra S-1 crecida por tratamiento solvotermal a 150°C por 12 h. En el espectro se pueden observar los picos de emisión característicos de los elementos Cu, S y Sb, y no se encontró ningún otro elemento que no pertenece a este sistema. Los espectros de EDS correspondientes a las otras muestras (muestras S-2, S-3, S-4) son muy similares.

Para cada muestra se realizaron 7 diferentes mediciones en diferentes regiones de la muestra para revisar la homogeneidad de la composición química de las muestras. En la tabla 4.2.5.1 se presentan los porcentajes atómicos cuantitativos de los elementos de cobre, antimonio y azufre presentes en las muestras. Los valores del porcentaje atómico de cada elemento son el promedio de las siete diferentes mediciones que se realizaron en cada muestra.

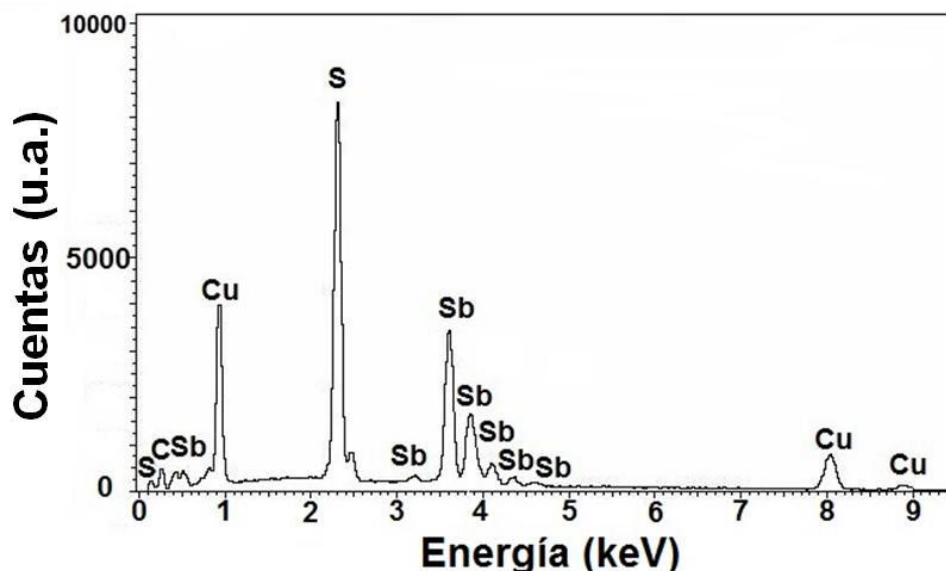


Fig.4.12 Espectro EDS de las nanopartículas CuSbS_2 , muestra S-1 (150°C/12h).

Tabla 4.5 Promedios de %atómico de los elementos para cada una de las muestras.

Muestras	Elementos (atm%)		
	Cu	Sb	S
S1(150°C/12Hr)	29.9	22.5	47.6
S2(150°C/24Hr)	28.4	23.5	48.1
S3(180°C/12Hr)	27.8	24.6	47.6
S4(En+H ₂ O)	30.3	22.50	47.2

Las cantidades en porcentajes atómicos respectivas a Cu, Sb, y S resultan ser coherentes. Para la muestra S-1, se observa una relación estequiométrica del Cu:Sb:S igual a 1.12:0.9:1.9 cuando la relación ideal sería 1:1:2. Para la muestra S-2 la relación es 1.14:0.9:1.9. En el caso de la muestra S-3 la relación es 1.1:0.98:1.9, y por último en el caso de la muestra S-4 la relación es 1.2:0.9:1.9.

Analizando la composición estequiométrica de todas las muestras, de acuerdo a la tabla 4.5 se observó que el %atómico del Cu es mayor que el Sb lo cual se puede atribuir a la alta reactividad del Cu comparando con el Sb. La optimización de la composición química de las muestras para obtener la estequiometría ideal está en proceso.

4.2.6 Caracterización Óptica de las muestras por UV-Vis reflectancia difusa

En la figura 4.13 se presentan los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de las muestras S-1 (150°C/12h), S-2 (150°C/24h) y S-4 (150°C/12h-En+H₂O). Para ser considerado como material absorbente de luz, se espera una fuerte absorción en un amplio rango visible del espectro solar. Aparentemente, la capacidad de absorción de la luz de los tres materiales se extiende aproximadamente en el rango de 700 a 850 nm con la ligera variación en el borde de absorción dependiendo de los materiales, lo que indica su idoneidad como la capa absorbente. Los espectros de reflectancia fueron analizados usando la relación de Kubelka-Munk para convertir la reflectancia en una función Kubelka-Munk (equivalente al coeficiente de absorción), $F(R_\alpha)$, usando la relación:

$$F(R_\alpha) = \frac{(1-R_\alpha)^2}{2R_\alpha} \quad (3)$$

Donde R_α es la reflectancia de la muestra infinitamente gruesa con respecto a una referencia en cada longitud de onda.

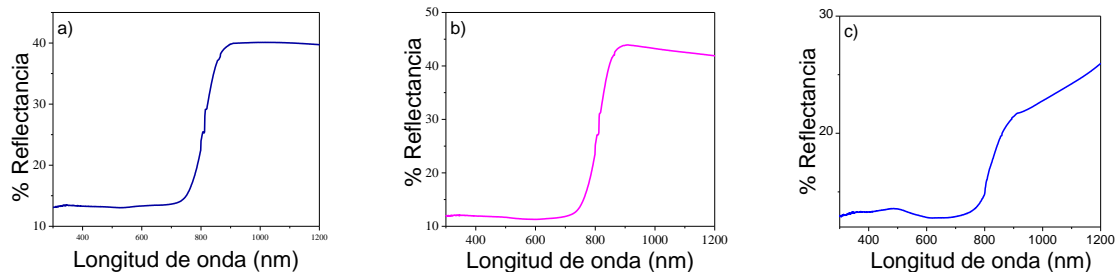


Fig. 4.13 Espectros de reflectancia difusa en el rango de UV-Vis de los polvos de CuSbS_2 : a) Muestra S-1 (En/150°C/12h), b) Muestra S-2 (En/150°C/24h), c) Muestra S-4 (150°C/12h-En+H₂O).

Las energías de banda prohibida de las muestras de CuSbS_2 se estimaron a partir de la variación de la función Kubelka-Munk utilizando la siguiente ecuación asociada con la transición directa:

$$F(R_\alpha)hv = A(hv - E_g)^{1/2} \quad (4)$$

Donde hv es la energía de fotón, A es un constante y E_g es la banda prohibida del semiconductor. La figura 4.14 muestra las gráficas de $[F(R_\alpha)hv]^2$ vs hv de las muestras usadas para determinar la banda prohibida de energía asociada con la transición directa.

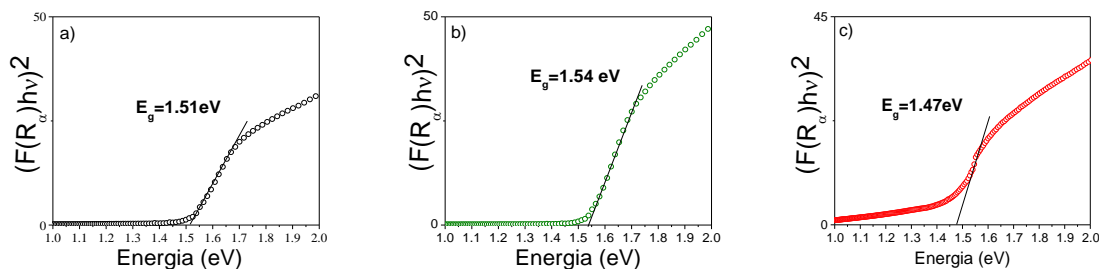


Fig. 4.14 Graficas de Kubelka-Munk para la estimación del valor de banda prohibida de las muestras de CuSbS_2 en polvo: a) Muestra S-1 (150°C/12h), b) Muestra S-2 (150°C/24h), c) Muestra S-4 (150°C/12h-En+H₂O).

Para tener una estimación aproximada de valores del E_g , se realiza la extrapolación del parte lineal de la gráfica al eje de energía ($h\nu$) como se muestra en la figura 4.14. El valor de banda prohibida (E_g) estimado a partir de la gráfica de Kubelka-Munk es de 1.51eV para la muestra S-1, 1.54 eV para la muestra S-2, y 1.42 eV para la muestra S-4.

Como observamos el valor de E_g para la muestra S-4 es menor en comparación con las otras dos muestras debido a su tamaño, ya que para la muestra S-4 una de las dimensiones de las nanoestructuras se encuentra dentro del rango micrométrico (μm), y las muestras S-1 y S-2 en el rango nanométrico (nm).

Los valores de banda prohibida de las muestras de CuSbS_2 estimados a partir de las gráficas de Kubelka-Munk se encuentran alrededor de 1.5 eV cual indica que las propiedades ópticas de las muestras son adecuadas, para considerarse como material absorbedor en celdas fotovoltaicas de películas delgadas.

De acuerdo con la teoría de Shockley y Queisser ha sido posible calcular que la máxima eficiencia esperada para un semiconductor es del orden de 30-31% bajo la radiación solar AM 1.5 siempre y cuando el semiconductor posea un valor de banda prohibida alrededor de 1.5 eV [45].

4.3 Caracterización de película de CuSbS_2 :

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del depósito de película de CuSbS_2 mediante la técnica de “*Doctor Blading*”, a las cuales se les realizó XRD para conocer la estructura cristalina, SEM para conocer su morfología, y EDS para saber su composición química.

4.3.1 Caracterización estructural

En la figura 4.15, se presenta el difractograma obtenido de la película, que se realizó con la muestra S-4 (150°/12 h-En+H₂O) el cual revela varios picos de

difracción de alta intensidad indicando que la película depositada de CuSbS_2 , aun sin tratamiento térmico, es cristalina. Así mismo se observa que los picos coinciden perfectamente con sus posiciones estándares en la fase chalcostibita (PDF# 44-1417). Sólo existen dos picos que corresponden a óxido de estaño SnO_2 , proveniente del sustrato utilizado (vidrio de una película de óxido de indio y estaño).

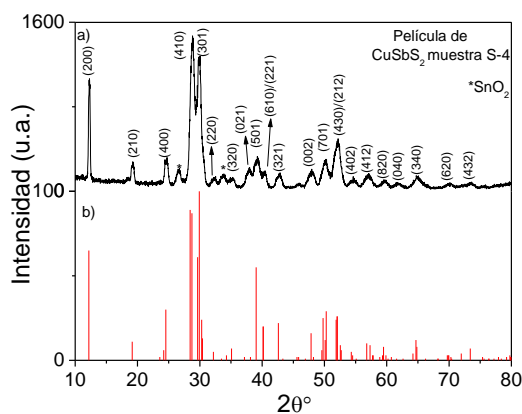


Fig. 4.15 a) Patrón de difracción de rayos X de la película de CuSbS_2 usando la muestra S-4 ($150^\circ\text{C}/12\text{h-En}+\text{H}_2\text{O}$, b) Ficha PDF #44-1417 de la fase chalcostibita.

4.3.2 Caracterización de composición química de la película de CuSbS_2 por EDS

Las mediciones de EDS fueron realizadas para evaluar cuantitativamente la composición química de la película en porcentajes atómicos. En la figura 4.16, se presenta el espectro EDS de la película donde aparecen los picos de emisión correspondientes a los elementos de Cu, Sb y S. Los porcentajes atómicos estimados en las muestras se presentan en la tabla insertada en el mismo espectro. Para la película se obtiene una relación estequiométrica del Cu:Sb:S ideal, el cual es $\sim 1:1:2$.

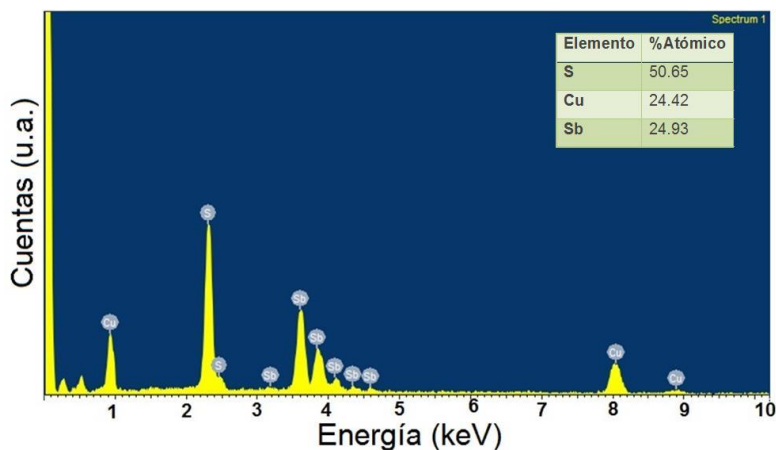


Fig. 4.16 Espectro EDS de la película de CuSbS_2 , muestra S-4 ($150^\circ\text{C}/12\text{h-En}+\text{H}_2\text{O}$)

4.3.3 Caracterización morfológica SEM

En la figura 4.17 se observan las imágenes típicas de la película depositada con la muestra S-4 ($150^\circ\text{C}/12\text{ h}$). Se observa la formación de película uniforme compuesta por estructuras tipo rodillos cuyas longitudes se encuentran en el rango micrométrico. Cabe mencionar que los polvos que se ocuparon para preparar la pasta con fin de depositar la película presentan la misma morfología.

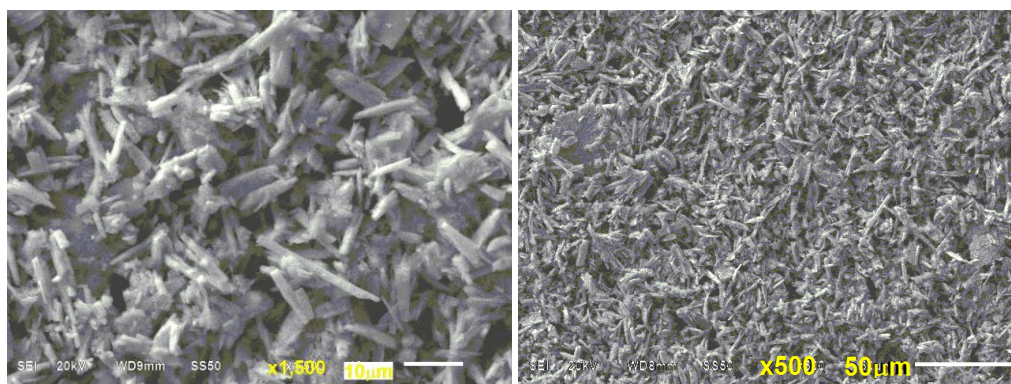


Fig. 4.17 Imágenes típicas de SEM de la película de CuSbS_2 con la muestra S-4 ($150^\circ\text{C}/12\text{ h-En}+\text{H}_2\text{O}$), a) Amplificación $\times 500$, b) Amplificación $\times 1,500$.

4.3.4 Evaluación de espesor de la película por perfilometría

La técnica de perfilometría consiste en barrer la superficie de la película con una punta de diamante soportado sobre un cristal piezoeléctrico. La medición el

espesor de la película depositada con la muestra S-4 (150°C/12 h-En+H₂O) se realizó con un perfilómetro Veeco (Bruker) modelo DEKTAK 150 (Fig. 4.18).

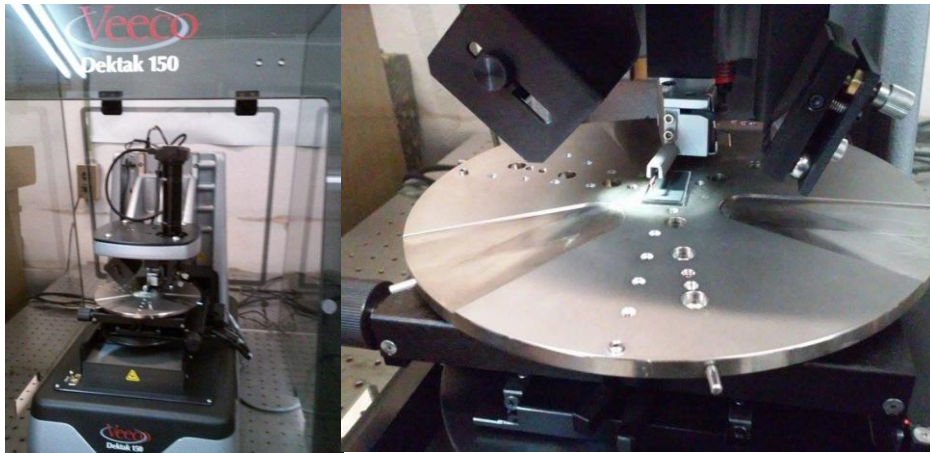


Fig. 4.18 Imagen del sistema DEKTAK 150 utilizado para medición de espesor de la película.

La punta diamante fue rastreado sobre la superficie de la película que fue rallada mecánicamente (con un cortador) para tener un perfil (muestra-sustrato) bien definido. Cuando la punta pasando por la superficie se cae al sustrato se forma un perfil tipo “L”. Cuando midiendo la altura de este perfil se puede estimar el espesor de la película, por medición de las fluctuaciones del perfil sobre la película se puede estimar la rugosidad de la película. En la figura 4.19, se presenta un perfil típico de la película.

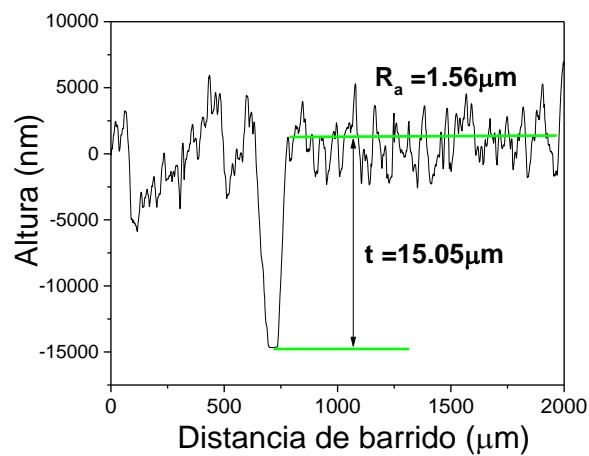


Fig. 4.19 Perfil típico de la película visualizando la rugosidad superficial y el espesor.

Se realizaron varias (por lo menos 3) mediciones de espesor de la película en diferentes posiciones de la punta para estimar el espesor promedio y rugosidad promedio de la película. Cuando el espesor promedio de la película fue estimado de $15.05 \mu\text{m}$, la rugosidad promedio de superficie fue de $1.55 \mu\text{m}$.

Analizando los resultados obtenidos, en general se pudo lograr la fase chalcostibita de CuSbS_2 por el método solvotermal optimizando las condiciones. Se obtuvieron nanoestructuras con morfologías variadas, dependiendo de las condiciones de su crecimiento. Los resultados ópticos son óptimos para su uso en aplicaciones fotovoltaicas. Se logró sintetizar nanoestructuras de CuSbS_2 (muestra S-4) en fase pura de chalcostibita. Utilizando las nanoestructuras, se preparó una pasta y utilizo para fabricar una película suficientemente gruesa de estequiometria deseada, para utilizar como absorbedor eficiente en dispositivos fotovoltaicos.

Conclusiones

De los resultados obtenidos de esta investigación, se puede concluir lo siguiente:

- Utilizar la técnica hidrotermal para obtener nanoestructuras de CuSbS_2 en fase chalcostibita pura es trivial, debido a que se necesita optimizar cada parámetro de síntesis, como la temperatura, concentración de precursores en la solución, tiempo del tratamiento hidrotermal para eliminar otras fases no deseadas y mantener composición estequiométrica de las nanoestructuras.
- Por otra parte, por medio de la técnica solvotermal, utilizando una mezcla de agua y etilendiamina como solvente, se pueden obtener nanoestructuras de CuSbS_2 en fase chalcostibita pura en condiciones moderadas de temperatura y tiempo.
- La adición de agua en la reacción mejora la solubilidad de los precursores metálicos, evitando la formación de complejos metal-En, que aparentemente disocian en altas temperaturas.
- Adición de agua en la reacción solvotermal también mejora la cristalinidad y estaquiometria de las nanoestructuras de CuSbS_2 , aunque las nanoestructuras formadas son ligeramente ricas en cobre.
- Adición de agua en la reacción solvotermal afecta severamente a la morfología de las nanoestructuras.
- Las nanoestructuras de CuSbS_2 crecidas por el método solvotermal absorben fuertemente la luz en el rango visible (300-780 nm) con borde de absorción alrededor de 1.5eV. Estas características de las nanoestructuras son favorables para sus aplicaciones como capas absorbedoras en celdas solares.
- Se puede fabricar películas compactas de CuSbS_2 con buena cristalinidad utilizando la técnica "Doctor Blading" sin cambiar su composición y borde de banda (ancho de banda), para su uso en la fabricación de celdas solares.
- El rendimiento de la reacción por ambos métodos (hidrotermal y solvotermal) de síntesis es alto. Se obtienen nanoestructuras en escala de gramos, lo cual es un punto muy favorable para ser aplicado en grandes escalas para sus aplicaciones industriales.

Trabajo presentado:

- Hydrothermal Synthesis of CuSbS_2 nanocrystals for their application as absorber material in thin film Solar Cells, Yessica Torres Luna, Mou Pal, Umapada Pal, N. R. Mathews, XXIV International Materials Research Congress 2015, Cancún, México, S3B-P024.

Manuscrito bajo preparación:

- Phase controlled synthesis of CuSbS_2 nanostructures: Effect of reaction conditions on phase purity and morphology, Mou Pal, Y. Torres Luna, U. Pal, R. Silva González, N. R. Mathews, será enviado en el marzo de 2016 para su publicación en la revista, "Solar Energy Materials and Solar Cells" o "Materials Letters".

Referencias

- [1] M. Bertoz, J. Michael, J. Bisquert, F. De Angelis, H. Desilvestro, "Dye Sensitized Solar Cells", primera edición, Taylor and Francis Group, editado por K. Kalyanasundaram, Francia, 2010.
- [2] http://www.endesaeduca.com/Endesa_educa/recursos-interactivos/el-uso-de-la-electricidad/xxv.-la-energia-electrica-y-el-medio-ambiente, (Fecha de consulta: Septiembre 2015)
- [3] S. Price and R. Margolis, "2008 Solar Technologies Market Report", Energy Efficiency & Renewable Energy, 1(2010) 30-32.
- [4] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, "Solar cell efficiency tables", Progress in Photovoltaics 19 (2010) 84-92.
- [5] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta; E.D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables", Progress in Photovoltaics 23(2014) 1-9.
- [6] B. Yang, L. Wang, J. Han, Y. Zhou, H. Song, S. Chen J. Zhong, L. Lv, D. Niu, J. Tang, "CuSbS₂ as a Promising Earth-Abundant Photovoltaic Absorber Material: A Combined Theoretical and Experimental Study". American Chemical Society, 26(2014), 3135-3143.
- [7] JTR. Dufton, A. Walsh, P. M. Panchmatia, L. M. Peter, D. Colombara y M. Saiful Islam, "Structural an electronic properties of CuSbS₂ and CuBiS₂: potential absorber materials for thin-film solar cells", Physical Chemistry Chemical Physics, 14(2012), 7229-7233.
- [8] I. Popovici and A. Duta, "Tailoring the Composition and Properties of Sprayed CuSbS₂ thin Films by Using Polymeric Additives", International Journal of Photoenergy, 2011, 1-6.
- [9] J. Diemiruaye, "A Study on the Structural, Optical and Electrical Properties of CuSbS₂ Thin Films and Possible Applications", International Journal of Thin Films Science and Technology, 1(2013), 43-52.

- [10] A. Rabhi, M. Kanzari, B. Rezig, "Optical and structural properties of CuSbS₂ thin films grown by thermal evaporation method", *Thin Solid Films*, 517(2009), 2477-2480.
- [11] Y. Rodríguez, M.T.S Nair, P.K. Nair, "CuSbS₂ thin film formed through annealing chemically deposited Sb₂S₃-CuS thin films", *Journal of crystal growth*, 223(2001), 399-406.
- [12] J. Zhou, G.Q. Bian, Q.Y. Zhu, Y. Zhang, C.Y. Li, J. Dai, "Solvothermal crystal growth of CuSbQ₂ (Q=S, Se) and the correlation between macroscopic morphology and microscopic structure", *Journal of Solid State Chemistry*. 182(2009), 259-264.
- [13] C. Yan, Z. Su, E. Gu, T. Cao, J. Yang, J. Liu, F. Liu, Y. Lai, J. Li and Y. Liu, "Solution-based synthesis of chalcostibite (CuSbS₂) nanobricks for solar energy conversion", *The Royal Society of Chemistry Advances*, 2(2012), 10481-10484
- [14] T. Gao, H. Fang, and Y. Wu, "Synthesis and thermoelectric Properties of CuSbS₂", *The summer undergraduate research fellowship (SURF)*, 131(2014).
- [15] L. Shi, Y. Li, C. Wu, Y. Dai, "Preparation, formation mechanism and photoelectric properties of well-aligned CuSbS₂ nanowires", *Journal of Alloys and Compounds*, 648(2015), 507-511.
- [16] Y. Zou, J. Jiang, "Colloidal synthesis of chalcostibite copper antimony sulfide nanocrystals", *Materials Letters* 123 (2014) 66-69.
- [17] S. Ikeda, S. Sogawa, Y. Tokai, W. Septina, T. Harada and M. Matsumura, "Selective production of CuSbS₂, Cu₃SbS₃, and Cu₃SbS₄ nanoparticles using a hot injection protocol", *The Royal Society of Chemistry Advances*, 4(2014), 40969-40972.
- [18] T. Gao, H. Fang, and Y. Wu, "Synthesis and thermoelectric Properties of CuSbS₂", *The summer undergraduate research fellowship (SURF)*, 131(2014).

[19] B. Yang, L. Wang, J. Han, Y. Zhou, H. Song, S. Chen J. Zhong, L. Lv, D. Niu, J. Tang, "CuSbS₂ as a Promising Earth-Abundant Photovoltaic Absorber Material: A Combined Theoretical and Experimental Study". American Chemical Society, 26(2014), 3135-3143.

[20] R. Zanella, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño", Mundo Nano, 5(2012), 69-81.

[21] Harrys, C.M., Anal Chem, 2003 72-74.

[22] a) C. An, Q. Liu, K. Tang, Q. Yang, X. Chen, J. Liu, Y. Qian, "The influences of surfactant concentration on the quality of chalcostibite nanorods", Journal of Crystal Growth, 256(2003), 128-133. b) J. Zhou, G.Q. Bian, Q.Y. Zhu, Y. Zhang, C.Y. Li, J. Dai, "Solvothermal crystal growth of CuSbQ₂ (Q=S, Se) and the correlation between macroscopic morphology and microscopic structure", Journal of Solid State Chemistry. 182(2009), 259-264. c) C.H. An, Q.C. Liu, K.B. Tang, Q. Yang, X.Y. Chen, J.W. Liu and Y.T. Qian, J. Crys. Growth. 256(2003), 128-133.

[23] J.L. Mesa, "Síntesis y Procesado de Materiales Híbridos", Tema 3 "Síntesis Hidrotermal", 2006.

[24] G. Demazeau, "Solvothermal processes: new trends in Materials Chemistry", Journal of Physics: Conference Series 121(2008) 1-5.

[25] Laboratorio de Difracción de Rayos X, Facultad de Física, Pontificia Universidad Católica de Chile, <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html>, (Fecha de consulta: Septiembre 2015).

[26] J.I. Goldstein, H. Yakowitz, D.E. Newbury, E. Lifshin, J.W. Colby, J.R. Coleman, "Practical Scanning Electron Microscopy: Electron and Ion microprobe Analysis". Editado por J.I. Goldstein, H. Yakowitz, New York: Plenum Press, 1977.

[27] O.C. Wells, Scanning Electron Microscopy. New York: McGraw-Hill, 1974.

[28] S. Ebraheem, A. El-Saied, "Band Gap Determination from Diffuse Refelctance Measurements of Irradiated Lead Borate Glass System Doped with

TiO₂ by using diffuse Reflectance technique”, *Materials Sciences and Applications*, 4(2013), 324-329.

[29] R. A. Smith, “Semiconductors”, Cambridge University Press. Cambridge. UK, 2^a Edición, 1978, 94-102.

[30] P. Parhi, V. Manivannan. “Novel microwave initiated solid-state metathesis synthesis and characterization of lanthanide phosphates and vanadates”. *Solid State Sciences*. 10(2008), 1012-1019.

[31] N. Kislov, S.S. Srinivasan, Y. Emirov, E.F. Stefanakos, “Optical absorption red and blue shifts in ZnFe₂O₄ nanoparticles”. *Materials Science and Engineering B*, 153(2008), 70-77.

[32] V. Manivannan, P. Parhi, J. Howard. “Mechanochemical methathesis synthesis and characterization of nano- structured MnV₂O₆-xH₂O (x=2.4)”. *Journal of Crystal Growth*, 310(2008), 2793-2799.

[33] Z. Zhang, Y. Fu, C. Zhou, and Y. Lai, “Facile Synthesis of CuSbS₂ blocks, and their lithium ion storage Performance”, *Journal of Electronic Materials* 4(2015), 1-6.

[34] http://www.gusgsm.com/funciona_espectrofotometro_reflectancia, (Fecha de consulta: Noviembre 2015).

[35] J.M. Albella, “Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones”, Editorial CSIC, Madrid 2003 346-347.

[36] H. Zhang, M. Ge, L. Yang, Z. Zhou, W. Chen, Q. Li, and L. Liu, “Synthesis and Catalytic Properties of Sb₂S₃ Nanowire Bundles as Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells”, *The Journal Physical Chemistry*, 117(2013), 10285-10290.

[37] H. Su, Y. Xie, S. Wan, B. Li, Y. Qian, “A novel one-step solvothermal route to nanocrystalline CuSbS₂ and Ag₃SbS₃”, *Solid State Ionics*, 123(1999), 319-324.

[38] M. Pérez, “Películas orgánicas delgadas preparadas mediante diversos métodos: propiedades ópticas, morfológicas y eléctricas”, Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Universidad de Córdoba, 2006.

[39] A. de Kergommeaux, A. Fiore, J. Vincent, A. Pron and P. Reiss, "Colloidal CuInSe₂ nanocrystals thin films of low surface roughness", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4(2013), 1-6.

[40] Z. Zhang, Y. Fu, C. Zhou and Y. Lai, "Facile Synthesis of CuSbS₂ Blocks, and Their Lithium Ion Storage Performance", *Journal of Electronica Materials*, 44(2014), 1-6.

[41] P. Makreski, G. Petrushevski, S. Ugarkovic, G. Jovanovski, "Laser-induced transformation of stibnite (Sb₂S₃) and other structurally related salts", *Vibrational Spectroscopy*, 68(2013), 177-182.

[42] *International Journal of Scientific & Technology Research*, issue 2, 3(2014)

[43] M. Pal, N.R. Mathews, R. Silva, X. Mathew, "Synthesis of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals by solvothermal method", *Thin Solid Films*, 535(2013), 78-82.

[44] http://www.joseluismesarueda.com/documents/TEMA_9_003.pdf, (Fecha de consulta: Octubre 2015)

[45] W. Shockley and H.J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells", *Journal of Applied Physics*, 32 N°3 (1961), 510.