



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA  
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA ELECTRÓNICA

TESIS PROFESIONAL  
PARA OBTENER EL GRADO DE  
LICENCIATURA EN INGENIERÍA EN ENERGÍAS RENOVABLES

---

“SÍNTESIS DE PLATA ANTIMONIO AZUFRE ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) POR  
SOLVOTERMAL Y SU CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, ÓPTICA Y  
MORFOLÓGICA PARA FUTURAS APLICACIONES FOTOVOLTAICAS”

---

PRESENTA:

**MARÍA FERNANDA CABRERA MÁRQUEZ**

ASESORES:

DRA. MOU PAL

DR. ISRAEL VIVALDO DE LA CRUZ

PUEBLA, PUE.

ENERO 2020

**Dr. Emilio Miguel Soto García**

Secretario Académico de la Facultad de Ciencias de la Electrónica

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

P R E S E N T E

Por medio de la presente hago constar que la **C. María Fernanda Cabrera Márquez** estudiante de la carrera en Ing. en Energías Renovables de la Facultad de Ciencias de la Electrónica con matrícula **201320307** entregó la tesis de licenciatura que lleva por título: ***“Síntesis de plata antimonio azufre (Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>) por solvotermal y su caracterización estructural, óptica y morfológica para futuras aplicaciones fotovoltaicas”*** en formato digital PDF para su evaluación.

ATENTAMENTE

Puebla, Pue. a 09 de enero de 2020

---

**Dra. Sandra Jiménez Xochimitl**

PRESIDENTE

---

**María Fernanda Cabrera Márquez**

ESTUDIANTE

---

**Dr. Roberto Carlos Ambrosio Lázaro**

SECRETARIO

---

**Dra. Mou Pal**

ASESORA

---

**Dra. Ana Lilia González Ronquillo**

VOCAL

---

**Dr. Israel Vivaldo de la Cruz**

ASESOR

# ----- *Agradecimientos*

Te agradezco Dios por guiar mis pasos todos los días, por tu fidelidad y tu infinito amor. Gracias por darme la fortaleza en momentos de debilidad, por tus cuidados, y por darme una vida llena de bendiciones, aprendizajes y oportunidades. Gracias por permitirme llegar hasta este momento tan importante de mi vida y poder compartirlo con mi familia, sin Ti, nada de esto sería posible.

Agradezco profundamente a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por ser mi alma máter, y a la Facultad de Ciencias de la Electrónica por haber sido mi segundo hogar durante seis años, convirtiéndose en una parte fundamental en mi formación como profesionista. Los retos que enfrenté día con día, me hicieron superarme como persona y llegar hasta este momento.

Agradezco al Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (IFUAP) por permitirme hacer uso de sus instalaciones y brindarme un espacio digno y cómodo en donde pude llevar a cabo mi trabajo de investigación.

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento a la Dra. Mou Pal por su invaluable disposición para instruirme, enseñarme, apoyarme y por haberme compartido no sólo sus conocimientos, sino también su experiencia durante los meses que estuve realizando este trabajo de investigación, sin ella, este trabajo no habría sido posible, ya que su ejemplo y motivación ha sido crucial para mi formación.

Le agradezco al Dr. Israel Vivaldo de la Cruz, por depositar su confianza en mí y por el apoyo brindado a lo largo de la carrera y en la elaboración de la tesis, quien compartió sus valiosos conocimientos en temas de energía solar y celdas fotovoltaicas, los cuales me impulsaron a desarrollarme como profesionista.

Reconozco a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) por el apoyo brindado por medio del proyecto 100468355-VIEP2019 a lo largo de la elaboración de este trabajo de investigación.

Les agradezco a los investigadores que me ayudaron a realizar mis caracterizaciones, como es el Dr. Ulises Salazar Kuri, quien fue de gran ayuda para determinar propiedades estructurales de mi material facilitando el laboratorio de difracción de Rayos-X, Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa quien me apoyó con la medición del espectro Raman de mis muestras y me explicó el funcionamiento del equipo del laboratorio central y el Dr. Rutilo Silva González quien contribuyó para determinar las características morfológicas con el equipo SEM. Del mismo modo al Dr. Alfredo Bentiez Lara del Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) quien facilitó el laboratorio para determinar SEM y EDS de mis muestras.

Por último y no menos importante, les agradezco a mis compañeros de laboratorio David Mora, Andrés Guzmán y Denisse Loeza por haberme apoyado siempre que lo requerí.

---

# *Dedicatoria*

## **A mis padres:**

*Para las personas más importantes en mi vida.*

Mami y papi, este trabajo lo hice pensando en ustedes, pues son mi principal motivación para enfrentar los retos que se presentan. No hay palabras que alcancen para agradecerles todo lo que han hecho por mí. Gracias por sus esfuerzos y sacrificios, que sé nunca les podré pagar. Les agradezco su amor y apoyo incondicional.

## **A mis hermanos:**

*Para mis compañeros de vida.*

Rafa y Rodri, también les dedico este trabajo a ustedes, porque he tenido la gran bendición de tenerlos como compañeros, de crecer, jugar y aprender con ustedes, gracias por lo que han hecho por mí, por las experiencias que hemos tenido y por qué sé que siempre estarán ahí para mí.

## **A mi abuelita:**

*Para mi ejemplo a seguir.*

Yayita, muchas gracias por ser parte de este caminar, gracias porque siempre tienes sabias palabras y consejos, gracias por ser mi ejemplo de fortaleza y de mujer fiel a Dios. Este trabajo es para ti también porque eres muy importante en mi vida y una pieza fundamental para que hoy sea la mujer que soy.

## **A Daniel:**

*Para mi cómplice.*

Daniel, este trabajo va para ti también, tu apoyo ha sido fundamental en este proceso. Agradezco profundamente todo lo que has hecho por mí, pues con tu ayuda he logrado muchas cosas. Sabes que significas mucho en vida y que me hace muy feliz poder compartir este momento contigo pues tú eres una parte importante de esto.

Estoy muy feliz de que puedan ser parte de este logro, tenerlos a ustedes, es una gran dicha.

# Índice

Resumen .....	XI
Introducción .....	XII
Objetivos.....	XVIII
Objetivo General .....	XVIII
Objetivos Específicos .....	XVIII
CAPÍTULO I.....	1
Antecedentes .....	1
1.1 Introducción a $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ .....	1
1.2 Síntesis de $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ .....	2
1.3 Métodos de síntesis.....	4
1.3.1 Método Solvotermal.....	5
CAPITULO II.....	7
Técnicas de Caracterización .....	7
2.1 Espectroscopía Raman .....	7
2.2 Difracción de Rayos-X.....	10
2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	12
2.4 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) .....	13
2.5 Espectroscopia Uv-Vis Reflectancia Difusa .....	14
CAPÍTULO III.....	16
Síntesis de partículas de $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ .....	16
3.1 Síntesis solvotermal con etilendiamina como solvente .....	18
3.1.1 Síntesis de AgSbS-1 .....	18
3.1.2 Síntesis AgSbS-2 .....	22
3.1.3 Síntesis de AgSbS-3 .....	25
3.2 Método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal en etilenglicol como solvente .....	27
3.2.1 Síntesis de AgSbS-a .....	27
3.3 Observaciones .....	30
CAPÍTULO IV .....	32
Resultados y Discusiones .....	32

4.1 Caracterización Estructural Mediante Espectroscopía Raman .....	32
4.1.1 Caracterizaciones Raman para las muestras sintetizadas por método solvotermal utilizando etilendiamina como solvente. ....	33
4.1.2 Caracterización Raman para la muestra AgSbS-a sintetizada por método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal utilizando etilenglicol como solvente.....	35
4.2 Caracterización Estructural Mediante Difracción de Rayos-X.....	37
4.2.1 Caracterizaciones de difracción de Rayos-X para las muestras sintetizadas por método solvotermal utilizando etilendiamina como solvente.....	39
4.2.2 Caracterización DRX para la muestra AgSbS-1 .....	39
4.2.3 Caracterización DRX para la muestra AgSbS-2 .....	44
4.2.4 Caracterización DRX para la muestra AgSbS-3 .....	47
4.2.1.1 Caracterización de difracción de Rayos-X para la muestra sintetizada por método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal, utilizando etilenglicol como solvente. ....	50
4.3.2 Caracterización DRX para la muestra AgSbS-a .....	50
4.3 Caracterización Óptica Mediante UV-Vis Reflectancia Difusa .....	53
4.3.1 Caracterización DRS para las muestras sintetizadas por método solvotermal AgSbS-1 y AgSbS-2 utilizando etilendiamina como solvente. ....	54
4.3.2 Caracterización DRS para la muestra sintetizada por método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal AgSbS-a utilizando etilenglicol como solvente. ....	55
4.4 Caracterización Morfológica mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .	57
4.4.1 Caracterización SEM para la muestra AgSbS-2 sintetizada por método solvotermal utilizando etilendiamina como solvente a 140°C.....	58
4.4.2 Caracterización SEM para la muestra AgSbS-3 sintetizada por método solvotermal utilizando etilendiamina como solvente a 180°C.....	59
4.4.3 Caracterización SEM para la muestra AgSbS-a sintetizada por método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal utilizando etilenglicol como solvente.....	60
4.5 Caracterización de composición Química Mediante EDS .....	63
4.5.1 Caracterización EDS para la muestra sintetizada por método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal AgSbS-a utilizando etilenglicol como solvente. ....	63
CAPÍTULO IV .....	65
Conclusiones.....	65
Trabajos a futuro .....	66
Referencias.....	67

# Índice de Figuras

<b>Figura I.</b> Recopilación de las cuatro generaciones de celdas fotovoltaicas.....	XIII
<b>Figura II.</b> Estructura básica de películas delgadas. ....	XIV
<b>Figura III.</b> Desventajas de materiales de CdTe y CIGS. ....	XV
<b>Figura 2. 1.</b> Diagrama energético de estados vibracionales y transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia [32].8	
<b>Figura 2. 2.</b> Espectrómetro Raman.....	9
<b>Figura 2. 3.</b> Diferentes estructuras cristalinas.....	10
<b>Figura 3. 1.</b> (a) Nitrato de plata con cloruro de antimonio disueltos en EDA. (b) Al momento de añadir el azufre a la solución previa, se volvió de color negro, se observa una mancha de color plateado en el fondo del vaso de precipitado. ....	19
<b>Figura 3. 2</b> (a) Solución vertida en el vaso de teflón. (b) Vaso de teflón dentro de la autoclave lista para iniciar el proceso solvotermal.....	19
<b>Figura 3. 3.</b> Solución resultante.....	20
<b>Figura 3. 4.</b> Partículas de $Ag_3SbS_3$ obtenidas después de ser lavadas tres veces con etanol.....	21
<b>Figura 3. 5.</b> Material resultante de $Ag_3SbS_3$ depositado en un tubo vial. ....	21
<b>Figura 3. 6.</b> (a) Nitrato de plata con acetato de antimonio disueltos en etilendiamina. (b) Posteriormente, se le añadió el azufre precipitado, y la solución se volvió de color negro. En esta ocasión, no se observó la mancha de color plateado.....	23
<b>Figura 3. 7.</b> Solución resultante después de ser retirado de la mufla.....	23
<b>Figura 3. 8.</b> Material $Ag_3SbS_3$ listo para ser caracterizado.....	24
<b>Figura 3. 9.</b> Solución resultante después de haber sido retirado de la mufla.....	26
<b>Figura 3. 10.</b> Solución precursora sometida a baño térmico por 60 minutos.....	28
<b>Figura 3. 11.</b> Solución precursora resultante después de haber sido sacada del baño térmico.....	29
<b>Figura 3. 12.</b> Partículas de AgSbS-a resultantes del método combinatorio.....	30
<b>Figura 4. 1.</b> Espectro Raman de $Ag_3SbS_3$ que reporta el artículo “Soft chemical synthesis of $Ag_3SbS_3$ with efficient and recyclable visible light photocatalytic properties” [24]. 33	
<b>Figura 4. 2.</b> Muestras del material $Ag_3SbS_3$ sintetizadas por el método solvotermal depositadas en sustratos de vidrio, para realizar caracterización Raman. a) AgSbS-1 ( $SbCl_3/EDA/140^\circ C/12\ h$ ); b) AgSbS-2 ( $Sb(CH_3CO_2)_3/ EDA/140^\circ C/12\ h$ ); c) AgSbS-3 ( $Sb(CH_3CO_2)_3/ EDA/180^\circ C/12\ h$ ). ....	34
<b>Figura 4. 3.</b> Espectros Raman de las muestras AgSbS-1 ( $SbCl_3/EDA/140^\circ C/12\ h$ ); AgSbS-2 ( $Sb(CH_3CO_2)_3/ EDA/140^\circ C/12\ h$ ) y AgSbS-3 ( $Sb(CH_3CO_2)_3/ EDA/180^\circ C/12\ h$ ). 34	
<b>Figura 4. 4.</b> Muestra AgSbS-a sintetizada por el método combinatorio de precipitación química con $SbCl_3$ a $160^\circ C$ por 1 h y post-solvotermal a $180^\circ C$ por 6 h, utilizando EG	

como solvente, depositada en un sustrato de vidrio, para realizar caracterización Raman.	36
<b>Figura 4. 5.</b> Espectro Raman de la muestra AgSbS-a sintetizada por el método combinatorio de precipitación química con $\text{SbCl}_3$ a $160^\circ\text{C}$ por 1 hora y post-solvothermal a $180^\circ\text{C}$ por 6 h, utilizando EG como solvente.	36
<b>Figura 4. 6.</b> Difractogramas de Rayos-x. a) AgSbS-1 ( $\text{SbCl}_3/\text{EDA}/140^\circ\text{C}/12$ h); b) AgSbS-2 ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3/\text{EDA}/140^\circ\text{C}/12$ h); c) AgSbS-3 ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3/\text{EDA}/180^\circ\text{C}/12$ h); d) AgSbS-a (metodo combinatorio). Comparando con las fichas PDFs ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ PDF#00-021-1173 y $\text{Sb}_2\text{S}_3$ #42-1393). Los (*) indican fase perteneciente al $\text{Sb}_2\text{S}_3$ y los (•) indican fases no identificadas.	38
<b>Figura 4. 7.</b> Espectros de reflectancia difusa en el rango UV-Vis de las partículas de $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ : a) Muestra AgSbS-1 ( $\text{SbCl}_3/\text{EDA}/140^\circ\text{C}/12$ h), b) muestra AgSbS-2 ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3/\text{EDA}/140^\circ\text{C}/12$ h).	54
<b>Figura 4. 8.</b> Graficas Kubelka-Munk para la estimación del valor de banda prohibida de las muestras $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ : a) Muestra AgSbS-1 ( $\text{SbCl}_3/\text{EDA}/140^\circ\text{C}/12$ h), b) muestra AgSbS-2 ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3/\text{EDA}/140^\circ\text{C}/12$ h).	55
<b>Figura 4. 9.</b> Espectro de reflectancia difusa en el rango UV-Vis de las partículas de $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ de la muestra AgSbS-a sintetizada por el método combinatorio de precipitación química con $\text{SbCl}_3$ a $160^\circ\text{C}$ por 1 h y post-solvothermal a $180^\circ\text{C}$ por 6 h, utilizando EG como solvente.	56
<b>Figura 4. 10.</b> Gráfica Kubelka-Munk para la estimación del valor de banda prohibida de las partículas de $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ de la muestra AgSbS-a sintetizada por el método combinatorio de precipitación química con $\text{SbCl}_3$ a $160^\circ\text{C}$ por 1 h y post-solvothermal a $180^\circ\text{C}$ por 6 h, utilizando EG como solvente.	57
<b>Figura 4. 11.</b> Imágenes típicas SEM de las partículas de $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ de la muestra AgSbS-2 ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3/\text{EDA}/140^\circ\text{C}/12$ h) en diferentes ampliaciones a) x5, 500; b) x14, 000...	59
<b>Figura 4. 12.</b> Histograma de distribución de tamaño de partículas de $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , de la muestra AgSbS-2. a) longitud promedio de los rodillos. b) ancho promedio de los rodillos.	59
<b>Figura 4. 13.</b> Imágenes típicas SEM de las partículas de $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ de la muestra AgSbS-3 ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3/\text{EDA}/180^\circ\text{C}/12$ h), tomada diferentes ampliaciones. a) x2,700; b) x9,000.	60
<b>Figura 4. 14.</b> Histograma de distribución de tamaño de partículas de $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , de la muestra AgSbS-3. a) longitud promedio de los rodillos. b) ancho promedio de los rodillos.	60
<b>Figura 4. 15.</b> Imágenes típicas SEM de las partículas de $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ de la muestra AgSbS-a. a) x3,000; b) a x10,000.	61
<b>Figura 4. 16.</b> Histograma de distribución de tamaño de partículas de $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , de la muestra AgSbS-a, sintetizada por el método combinatorio de precipitación química con $\text{SbCl}_3$ a $160^\circ\text{C}$ por 1 h y post-solvothermal a $180^\circ\text{C}$ por 6 h, utilizando EG como solvente. a) Tamaño de las quasi-esferas, b) longitud promedio de los rodillos, c) ancho promedio de los rodillos.	61
<b>Figura 4. 17.</b> Espectro EDS de las partículas de $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ de la muestra AgSbS-a	64

# Índice de Tablas

<b>Tabla 3. 1.</b> Esquema de las metodologías implementadas para la síntesis de partículas. ....	17
<b>Tabla 3. 2.</b> Concentración en número de moles y peso calculado de los precursores (AgNO <sub>3</sub> , SbCl <sub>3</sub> y S) para la síntesis de AgSbS-1. ....	18
<b>Tabla 3. 3.</b> Concentración en número de moles y peso calculado de los precursores (AgNO <sub>3</sub> , Sb(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> y S) para la síntesis de AgSbS-2. ....	22
<b>Tabla 3. 4.</b> Concentración molar y peso calculado calculado de los precursores (AgNO <sub>3</sub> , Sb(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> y S) para la síntesis de AgSbS-3. ....	25
<b>Tabla 3. 5.</b> Resumen de la cantidad de material obtenido de las muestras AgSbS-1, AgSbS-2 y AgSbS-3 del material Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub> . ....	26
<b>Tabla 3. 6.</b> Peso y número de moles calculados calculado de los precursores (AgNO <sub>3</sub> , SbCl <sub>3</sub> y S) para la síntesis de AgSbS-a. ....	27
<b>Tabla 4. 1.</b> Posición de los picos DRX resultantes del difractograma (2θ Experimental), distancia interplanar calculada (d (A°) Experimental), ángulo de difracción y distancia interplanar reportada en el PDF # 00-021-1173 e índices de Miller (hkl) correspondientes para la muestra AgSbS-1. *Fase que no corresponde al PDF# 00-021-1173. ....	39
<b>Tabla 4. 2.</b> Picos coincidentes del PDF del sulfuro de antimonio (PDF# 42-1393) con la muestra AgSbS-1 sintetizada por método solvotermal utilizando etilendiamina como solvente a 140°C. ....	42
<b>Tabla 4. 3.</b> Picos del difractograma de la muestra AgSbS-1 (SbCl <sub>3</sub> /EDA/140°C/12 h), que no pertenecen a la fase Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub> ni Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . ....	42
<b>Tabla 4. 4.</b> Diferentes fichas PDF que fueron analizadas para identificar coincidencias del difractograma de la muestra AgSbS-1. ....	43
<b>Tabla 4. 5.</b> Posición de los picos DRX resultantes del difractograma (2θ Experimental), distancia interplanar calculada (d (A°) Experimental), ángulo de difracción y distancia interplanar reportada en el PDF # 00-021-1173 e índices de Miller (hkl) correspondientes para la muestra AgSbS-2. *Fase que no corresponde al PDF# 00-021-1173. ....	44
<b>Tabla 4. 6.</b> Picos coincidentes del PDF del sulfuro de antimonio (PDF# 42-1393) con la muestra AgSbS-2 (Sb(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> / EDA/140°C/12 h). ....	46
<b>Tabla 4. 7.</b> Picos del difractograma de la muestra AgSbS-2 sintetizada por método solvotermal (Sb(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> / EDA/140°C/12 h), que no pertenecen a la fase Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub> ni Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . ....	46
<b>Tabla 4. 8.</b> Posición de los picos DRX resultantes del difractograma (2θ Experimental), distancia interplanar calculada (d (A°) Experimental), ángulo de difracción y distancia interplanar reportada en el PDF # 00-021-1173 e índices de Miller (hkl) correspondientes para la muestra AgSbS-3. *Fase que no corresponde al PDF# 00-021-1173. ....	47
<b>Tabla 4. 9.</b> Picos coincidentes del PDF del sulfuro de antimonio (PDF# 42-1393) con la muestra AgSbS-3 (Sb(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> / EDA/180°C/12 h). ....	49

<b>Tabla 4. 10.</b> Picos del difractograma de la muestra AgSbS-3 sintetizada por método solvotermal ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ / EDA/180°C/12 h), que no pertenecen a la fase $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ni $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . .....	49
<b>Tabla 4. 11.</b> Posición de los picos DRX resultantes del difractograma ( $2\theta$ Experimental), distancia interplanar calculada ( $d$ (Å) Experimental), ángulo de difracción y distancia interplanar reportada en el PDF # 00-021-1173 e índices de Miller (hkl) correspondientes para la muestra AgSbS-a. *Fase que no corresponde al PDF# 00-021-1173. ....	51
<b>Tabla 4. 12.</b> Picos coincidentes del PDF del sulfuro de antimonio (PDF# 42-1393) con la muestra AgSbS-a sintetizada por método combinatorio y post- solvotermal utilizando EG como solvente a 180° C, por 6 horas. ....	52
<b>Tabla 4. 13.</b> Resumen del tamaño de las morfologías de las muestras AgSbS-2, AgSbS-3 y AgSbS-a. ....	62
<b>Tabla 4. 14.</b> Promedio de porcentaje (%) atómico de la muestra AgSbS-a. ....	64

# Resumen

En el presente trabajo de investigación, se desarrolla la síntesis y caracterización de un material a base de plata antimonio azufre ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ), el cual es descrito como un sulfuro de metal ternario con propiedades fotovoltaicas, para su futura aplicación en desarrollo de celdas solares de película delgada de segunda generación. El método de síntesis que se siguió para la preparación de las partículas fue el solvotermal. Este método, es un proceso para el desarrollo de materiales semiconductores. Durante la síntesis, el solvente (etilendiamina y etilenglicol) en conjunto con los precursores se calientan en un sistema cerrado a una temperatura que sobrepase el punto de ebullición del solvente, esto va a provocar una interacción entre el solvente y precursores, dando como resultado la formación de fases cristalinas.

Las partículas fueron sintetizadas mediante las reacciones de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), cloruro de antimonio ( $\text{SbCl}_3$ ), acetato de antimonio ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ ), azufre (S) y tioacetamida (TAA o  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ ), disueltos en etilendiamina y etilenglicol. Éstas fueron caracterizadas por distintos métodos, como lo fueron: Espectroscopía Raman y Difracción de Rayos-X (DRX) para identificar las estructuras cristalinas, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para identificar la morfología y el tamaño de las partículas, Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) para analizar la composición química y por último, Espectroscopía Ultra Violeta – visible (UV-vis) para analizar las propiedades ópticas de las partículas. Las propiedades ópticas de las estructuras fueron estudiadas utilizando la espectroscopía UV-vis en modo de reflectancia difusa (DRS).

Debido a las caracterizaciones, se pudieron evaluar las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas para su aplicación en áreas fotovoltaicas.

# Introducción

Desde tiempos remotos, la humanidad siempre ha tenido la necesidad de contar con fuentes de energía para satisfacer sus necesidades, conforme la civilización evoluciona se crean nuevas necesidades energéticas. Dadas las circunstancias globales que existen actualmente, es primordial promover el consumo energético de manera mesurada, y lo más importante desarrollar tecnologías para la generación de energía limpia mediante el aprovechamiento de los recursos naturales que se tienen disponibles, el uso de estos debe ser de forma sostenible para no afectar a las futuras generaciones y mantener un ecosistema estable y en armonía.

En años recientes, México ha tenido la iniciativa de impulsar de forma significativa el desarrollo de tecnologías para promover la generación de energía mediante fuentes renovables, pues el país cuenta con los recursos naturales óptimos para abastecer la demanda energética. De acuerdo con la SENER, las energías que tuvieron más desarrollo en el cierre del 2018, fueron la energía solar fotovoltaica, eólica y cogeneración (energía eléctrica que se produce conjuntamente con vapor u otro tipo de energía térmica secundaria) [1].

La Asociación Mexicana de Energía Solar (ASOLMEX), informó que el sector fotovoltaico está en constante desarrollo, teniendo hasta junio de 2019, una generación que alcanza los 4,057 MW [2], reflejando un sólido crecimiento a nivel nacional.

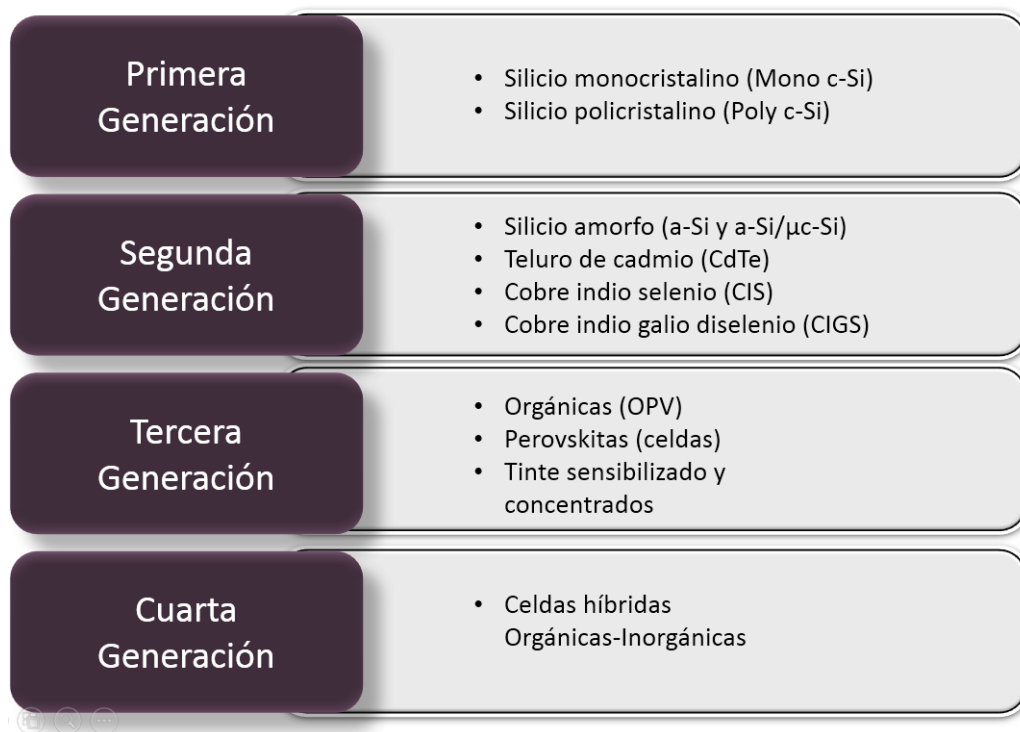
En el mes de diciembre del año 2018, el país contaba con 38 centrales solares en operación ubicadas en 11 estados, después de cinco meses, en el mes de mayo de 2019, estarían operando 44 parques solares en 14 entidades federativas con una capacidad instalada de 3,364 MW, representando un crecimiento del 34% en generación a gran escala. [2]

La energía solar, es el recurso energético más prometedor ya que es abundante, inagotable y está al alcance de todos. En tan solo un año, la radiación que incide en la superficie terrestre es de aproximadamente 3, 400,000 EJ [3].

De acuerdo a la Prospectiva de Energías Renovables (2012-2026), la posición geográfica de México es de gran ventaja para el aprovechamiento del recurso solar, pues la irradiación global media que llega a territorio mexicano es de aproximadamente 5.5 KWh/m<sup>2</sup> [4]. Por ello, es indispensable aprovechar este recurso lo más posible.

El mecanismo que se utiliza para el aprovechamiento de la energía solar, es por medio de dispositivos que son capaces de captar los rayos solares y transformarlos de forma directa en energía eléctrica, estos dispositivos son descritos como celdas solares. Esto se realiza mediante un proceso en donde la luz incide sobre una unión P-N o heterounión compuesta por los semiconductores tipo-n (exceso de electrones libres) y tipo-p (exceso de huecos libres), generando portadores de carga en exceso, lo cual produce una diferencia de voltaje (fotovoltaje) entre ambas capas. El fotovoltaje producido, es capaz de hacer circular una corriente a través de un circuito externo de tal modo que se pueda producir un trabajo útil.

Existen cuatro generaciones de celdas solares, éstas son clasificadas según el material básico utilizado, el nivel de madurez comercial y configuración de sus celdas. Hoy en día, existen reportes de investigación de las cuatro generaciones [5-9], en la figura I, se presenta una recopilación de las cuatro generaciones de celdas.



*Figura I. Recopilación de las cuatro generaciones de celdas fotovoltaicas*

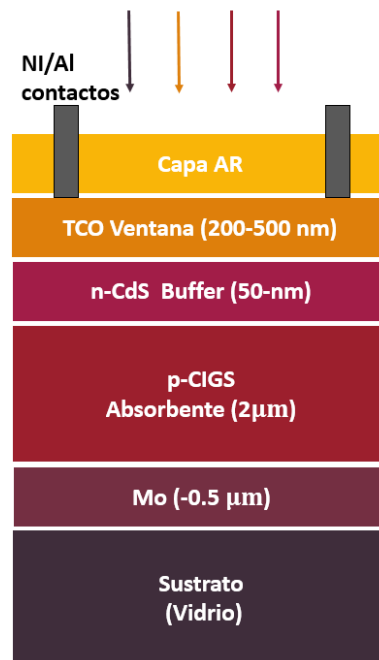
En este trabajo de investigación, el material que se va a sintetizar está proyectado para ser utilizado como capa absorbente del semiconductor tipo-p en celdas solares de segunda generación, por lo que más adelante se dará una breve descripción de esta generación de celdas.

Las celdas solares de segunda generación, también se conocen como celdas solares de película delgada, el término de “película delgada” describe la técnica utilizada para la deposición de la película sobre un sustrato, ya sea de vidrio o sustratos flexibles tales como plástico, láminas de metal, acero inoxidable, entre otros.

Las celdas solares de película delgada consisten en varias capas de diferentes materiales apiladas una encima de la otra, tal y como se puede observar en la figura II, y son descritas de la siguiente manera:

- Capa anti reflejante.
- TCO (óxido conductor transparente).
- Capa buffer del semiconductor tipo n el cual tiene un espesor de 50-80 nm [6].
- Capa absorbente del semiconductor tipo p que mide 1-2 $\mu$ m [6].
- Capa de contacto de metal.
- Sustrato.

Los materiales que componen a las celdas de película delgada, poseen propiedades físicas y químicas, que contribuyen al rendimiento óptimo general del dispositivo fotovoltaico.



*Figura II. Estructura básica de películas delgadas.*

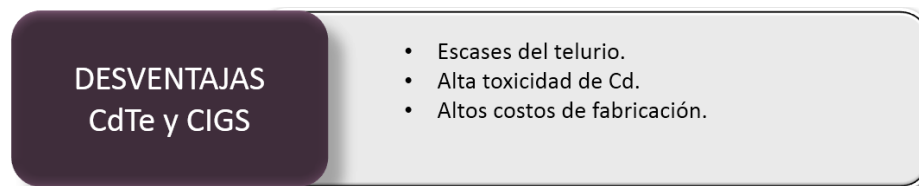
Una de las capas de suma importancia en esta configuración, es la capa absorbente o capa tipo-p.

Las principales propiedades que deben tener los materiales absorbentes son:

- I. Conductividad intrínseca tipo-p.
- II. Alto coeficiente de absorción ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) [10].
- III. Valor de banda prohibida en el rango  $\sim 1.0\text{-}1.5 \text{ eV}$ .

Las principales tecnologías fotovoltaicas de película delgada que predominan en esta clasificación de celdas, se basan en silicio amorfo, materiales a base de telurio de cadmio (CdTe) y seleniuro de cobre-indio-galio (CIGS). Las celdas de CdTe y CIGS han logrado obtener eficiencias comparables con el silicio, alcanzando hasta el 20.3% a nivel laboratorio [5], teniendo valores de banda prohibida de 1.45 eV [11] y 1.0-1.65 eV [12], respectivamente y altos coeficientes de absorción [13]. Estos materiales son unos de los más destacados por sus características optoelectrónicas en configuración de celdas fotovoltaicas.

A pesar de poseer propiedades que favorecen el desarrollo y manufactura de las celdas de película delgada, estos materiales tienen ciertas desventajas como las que se muestran en la siguiente figura III.



*Figura III. Desventajas de materiales de CdTe y CIGS.*

Al encontrarse con estos inconvenientes, la comunidad científica ha estado trabajando con materiales novedosos, con propiedades absorbentes tipo-p basados en metales, elementos que no sean tóxicos y que sean abundantes, los más destacados son:

- **Cobre antimonio azufre ( $\text{CuSbS}_2$ ):**

El compuesto ternario de sulfuro de cobre antimonio ( $\text{CuSbS}_2$ ) ha traído mucha atención debido a sus aplicaciones en celdas solares. Su valor de banda prohibida oscila entre 1.38-1.50 eV, lo cual permite ser utilizado como capa absorbente en celdas solares. Así mismo el  $\text{CuSbS}_2$  tiene un alto coeficiente de absorción de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Todas estas características,

permiten al  $\text{CuSbS}_2$ , ser un buen material absorbente para aplicación en celdas de película delgada [14-15].

- **Cobre zinc estaño azufre ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ )**

En años recientes el  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , ha atraído mucha atención para ser utilizado como material absorbente en celdas solares, dada su disponibilidad, su baja toxicidad y su bajo costo. El  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  es un semiconductor cuaternario del grupo I, II, III, IV. Su valor de banda prohibida es de aproximadamente 1.50 eV con un alto coeficiente de absorción que supera los  $10^4\text{cm}^{-1}$  y una conductividad tipo-p intrínseca [16].

- **Trisulfuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )**

El trisulfuro de antimonio, es un semiconductor con alta fotosensibilidad y alta capacidad termoeléctrica. Su valor de banda prohibida es de aproximadamente (1.78-2.5 eV) lo cual cubre el rango visible e infrarrojo del espectro solar y en conjunto con su fotoconductividad, éste ha recibido atención como candidato potencial en la conversión de energía solar [17].

- **Sulfuro de estaño ( $\text{SnS}$ )**

El sulfuro de estaño es un semiconductor el cual está compuesto por elementos abundantes en la corteza terrestre, es un material bajo en toxicidad. Estudios demuestran que este material tiene el potencial de ser utilizado como capa activa en una celda solar de película delgada ya que presenta un alto coeficiente de absorción mayor a  $10^4\text{cm}^{-1}$  y una energía de banda prohibida de 1.1-1.7 eV [18].

La propuesta de este trabajo de tesis es la síntesis de un material a base de plata antimonio y azufre ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ), teniendo una amplia disponibilidad de sus elementos, presentando características absorbentes, una banda prohibida óptima, así como una baja toxicidad en comparación a CdTe y CIGS.

El  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , será sintetizado en fase cristalina pura por medio de métodos químicos, para su futura aplicación como capa absorbente en celdas solares de película delgada.

El uso de materiales absorbentes en fase pura, es una de las condiciones para mejorar la eficiencia energética. El inconveniente que comúnmente se presenta en la obtención de partículas de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , como material ternario, es la formación de fases secundarias como los sulfuros binarios, tales como sulfuro de antimonio y sulfuro de plata, estas fases

secundarias crean interfaces múltiples y centros de recombinación para los portadores, disminuyendo el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ).

Sin duda alguna, la ciencia de materiales, apunta a ser una de las mejores opciones para el desarrollo eficiente de la industria fotovoltaica, ya que existen materiales como el  $Ag_3SbS_3$ , que están atrayendo mayor atención por sus aplicaciones potenciales en la generación de energía.

El trabajo de tesis tiene la siguiente estructura: en el capítulo I, se presentarán las propiedades del material estudiado, trabajos antecedentes y descripción de la técnica que se empleará para realizar la síntesis de partículas. En el capítulo II, se expondrán los fundamentos teóricos de las técnicas que se emplearán para caracterizar las partículas. En el capítulo III, se describirán los detalles experimentales asociados con la síntesis de partículas de  $Ag_3SbS_3$  mediante la técnica solvotermal y método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal. En el capítulo IV, se discutirán los resultados obtenidos. Y por último, en el capítulo V, se darán conclusiones de este trabajo, así como las propuestas para trabajos futuros.

# Objetivos

## Objetivo General

Sintetizar  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  utilizando la técnica solvotermal y analizar sus propiedades ópticas, estructurales y morfológicas para su futura aplicación en celdas fotovoltaicas de película delgada.

## Objetivos Específicos

- Sintetizar  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  en fase pirargirita por el método solvotermal.
- Analizar el efecto de diferentes sales precursoras del antimonio sobre la fase cristalina del  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ .
- Optimizar las condiciones experimentales de síntesis para obtener tamaños uniformes y fase deseada.
- Caracterizar el material para estudiar sus propiedades estructurales, ópticas y morfológicas.
- Correlacionar parámetros de síntesis e información estructural, óptica y morfológica para establecer las condiciones experimentales óptimas que conduzcan a la síntesis de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  con propiedades adecuadas para la obtención de un material cristalino y en fase pura.

# CAPÍTULO I

## Antecedentes

En este capítulo se mencionan las propiedades básicas del  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , de igual manera, se presentan algunos de los trabajos de investigación que, con el paso de los años, la comunidad científica ha desarrollado acerca de la síntesis de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , y también se describirá la técnica solvotermal para la síntesis de este importante material.

### 1.1 Introducción a $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

Año tras año, las celdas solares han ganado suma importancia, puesto que con ellas se reducen significativamente las emisiones de  $\text{CO}_2$  producidas por la generación de energía eléctrica por medio de combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo). Actualmente, las celdas solares monocristalinas brindan eficiencias altas, sin embargo, una de sus principales desventajas es que son muy costosas para su aplicación a gran escala. Por otro lado, las celdas solares de película delgada, son una opción viable ya que son más económicas dado a que la cantidad de materiales requeridos para su fabricación son menores. Hoy en día, el mercado de las celdas solares de película delgada es dominado por tecnologías basadas en semiconductores como lo son el CdTe y CIGS.

La comunidad científica ha estado en constante búsqueda y desarrollo de nuevos materiales semiconductores con la propiedad de ser buenos absorbentes de luz, además deben ser no tóxicos para el medio ambiente, ambas características son muy importantes para el desarrollo óptimo de la tecnología fotovoltaica.

Actualmente, existen algunos metales calcogenuros que cumplen con los requerimientos de bajo costo, abundancia en la corteza terrestre y baja toxicidad, éstos han adquirido gran interés por los científicos en el área de materiales, debido a que poseen propiedades adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas [19].

Entre los sulfuros metálicos, los sulfuros binarios tales como  $\text{PbS}$  y  $\text{Ag}_2\text{S}$  han sido empleados como absorbentes de luz en las celdas solares, sin embargo, los sulfuros

metálicos ternarios no han tenido una amplia investigación, y he aquí la contribución de este trabajo.

El  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , también conocido como pirargirita, es un material que tiene aplicaciones en las áreas de óptica y fotocatalisis. Su valor de banda prohibida está en el rango de 1.5-1.8 eV [20], el cual está muy cercano al valor óptimo para un absorbente solar, su coeficiente de absorción está dentro de  $10^4$ - $10^5$   $\text{cm}^{-1}$  [21], éstas propiedades son características muy atractivas para que éste desempeñe el trabajo como absorbente solar, por lo que se estima que el  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  podría ser un material activo con un gran potencial en campo fotovoltaico.

Hasta ahora, se han reportado pocas investigaciones de las aplicaciones del  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  en el área de celdas solares puesto que este tipo de semiconductores ternarios son más complejos de sintetizar.

El  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , ha sido desarrollado y sintetizado en forma de nanocristales, nanopartículas, nanorodillos, sintetizados por técnicas tales como, precipitación química suave, asistido por biomoléculas, deposición laser, métodos hidrotermales, solvotermales, entre otros [22-26].

## 1.2 Síntesis de $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

A continuación, se presentan algunos de los trabajos de investigación que se han desarrollado hasta ahora de este interesante metal ternario.

Los métodos solvotermales son adecuados para la preparación de nanomateriales con buena cristalinidad, por ello, en 1999 H. Su en conjunto con sus colaboradores describieron la síntesis por el método solvotermal el cual fue exitosamente desarrollado para la preparación de nanocristales para sulfuros metálicos ternarios, en este caso, el  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  con las reacciones de  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  y S disueltos en solvente etilendiamina. Del mismo modo, realizaron pruebas de Rayos-X, y microscopía electrónica de transmisión (TEM) para determinar la fase, el tamaño del cristal, la morfología, la pureza del material, obteniendo nanocristales formados homogéneamente. La etilendiamina desempeñó un papel importante en la formación del sulfuro ternario. Gracias al método solvotermal, las reacciones se pudieron dar de manera constante ya que es muy controlable, de ésta manera, se abrió una nueva puerta a la síntesis de este material [22].

Por el otro lado, en 2010 Zhong et al, reportaron la síntesis asistida por biomoléculas para la preparación de nanorodillos de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . Del mismo modo, la síntesis fue mediante reacciones de  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  con l-cistina en etilenglicol, en donde la l-cistina fue utilizada como fuente de sulfuros y agente complejante. La fase cristalina, morfología, tamaño de grano, y composición química de los productos fueron caracterizados a detalle por difracción de Rayos-X (DRX), espectroscopía de energía dispersiva (EDS), espectroscopía de fotoelectrones de rayos -X (XPS), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), entre otros; los resultados revelaron que los nanorodillos de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  sintetizados tenían diámetros que varían de 150nm-200nm y longitudes de varios micrómetros. Los resultados experimentales mostraron que el tiempo de reacción jugó un papel importante en la formación del material  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  nanocristalino [23].

El  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , fue obtenido a través de la síntesis química suave, la cual implica una reacción rápida entre complejos de metal-tiourea en un medio de etilenglicol el cual fue utilizado como fotocatalizador de luz visible para la degradación de soluciones colorantes. En 2014, Gusain y coautores, confirmaron la formación de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , por difracción de Rayos-X de alta resolución, pero no se obtuvieron patrones ni morfología definidos de acuerdo a las imágenes tomadas del SEM. En las mediciones de espectroscopía UV- vis, se determinó un valor de banda prohibida de 1.77 eV de este material. Del mismo modo, se comprobó que para  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , existe una cinética de degradación rápida, esto fue observado una vez que se le agregó azul de metileno, naranja de metileno, verde malaquita y soluciones de colorantes de rodamina 6G bajo radiación visible. Todos estos procesos siguieron una pseudo cinética de primer orden. La síntesis de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  fue correlacionada en actividad catalítica [24].

Tubtimtae en conjunto con otros investigadores reportaron en 2016, el crecimiento de películas delgadas hechas del compuesto ternario  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , dicho proceso involucró dos pasos fundamentales: el primero, la síntesis de las nanopartículas por el método hidrotermal, y posteriormente, un proceso térmico que crece las películas delgadas de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  sobre un sustrato de vidrio de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Las películas delgadas que fueron preparadas, presentaron una superficie lisa y uniforme, con características optoelectrónicas adecuadas para su aplicación en celdas solares. A comparación de otros métodos, éste presentó un costo más reducido, dado que el

crecimiento de las películas es más simple y es capaz de producir películas de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , de muy alta calidad [25].

En 2018, Xu y sus colaboradores, reportaron la preparación de nanoesferas de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  mediante la técnica de precipitación detenida, las cuales después fueron depositadas por el método de “*drop coating*” en un sustrato de cristal para formar una película delgada [26].

Recientemente en 2019, Daniel et al, realizaron la síntesis de películas delgadas mediante la técnica de evaporación térmica al vacío, variando el tiempo de evaporación. Se realizó la caracterización de DRX, microscopía de fuerza atómica, espectroscopía de reflectancia difusa para determinar las propiedades estructurales, morfológicas y opto estructurales; obteniéndose películas en estructura monoclinica pura, para su aplicación como material absorbente en dispositivos fotovoltaicos y celdas foto electroquímicas [27].

### 1.3 Métodos de síntesis

Las partículas son los constituyentes elementales de la materia, presentan tamaños comúnmente en el orden de nanómetros (nm) a micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) para aplicaciones tecnológicas. La investigación de éstas actualmente es muy atractiva, debido a su amplia variedad de aplicaciones en áreas como lo son la óptica, electrónica y biomedicina.

Éstas son de gran interés científico ya que son el puente entre materiales en bulto y estructuras atómicas moleculares, éstas pueden ser moduladas cambiando su forma, tamaño o haciendo modificaciones a su superficie. Es importante tener condiciones óptimas de síntesis, ya que así se controla la morfología y el tamaño de las partículas proveyendo el medio necesario para hacer adaptaciones en las propiedades de los materiales durante el proceso de la síntesis.

Actualmente existen dos procesos generales para sintetizar materiales, el primero se denomina *top—down approach* (“de arriba a abajo”) el cual consiste en utilizar estructuras iniciales más grandes (macroscópicas), que se pueden controlar externamente en el proceso de nanoestructuras, utilizando métodos físicos: división mecánica. El segundo, *bottom-up approach* (“de abajo a arriba”) que miniaturizan los componentes de los materiales llegando hasta un nivel atómico con procesos químicos, nucleación y crecimiento de átomos [28].

La instrumentación para realizar el *top-down*, es compleja, por lo que eleva los costos de síntesis, por lo tanto, se prefiere utilizar los métodos de aproximación *bottom-up*. En este trabajo se propone el proceso *bottom-up*, en donde los átomos y moléculas precursoras van a reaccionar bajo condiciones químicas o físicas para formar materiales de diferentes dimensiones.

Actualmente existen diversos métodos de síntesis que utilizan el proceso *bottom-up* para las partículas, entre ellos se encuentran la síntesis solvotermal, método coloidal, irradiación por microondas, reducción fotoquímica y radioquímica, entre otros; el principio general de estos métodos es reducir los iones metálicos a átomos metálicos para formar partículas en el orden de nanómetros (nm) y micrómetros ( $\mu\text{m}$ ). Los métodos químicos son los más convenientes para la formación de partículas uniformes, puesto que se puede controlar la cinética del crecimiento por control de los parámetros de síntesis.

### **1.3.1 Método Solvotermal**

En este trabajo de tesis, se propone hacer la síntesis por el método solvotermal, a continuación, se describe su fundamento teórico, la técnica para realizarla, las ventajas, entre otras.

La técnica solvotermal, es una técnica eficiente para la producción de materiales, la cual consiste en la interacción de sustancias que reaccionan en un recipiente herméticamente sellado (autoclave) a temperaturas altas (arriba del punto de ebullición del solvente) y bajo presión autógena [29]. El objetivo principal de la técnica solvotermal, es hacer reaccionar compuestos que en condiciones normales, son muy poco solubles. Entre ellos se encuentran los sulfuros. Al tratarse de un sistema sellado, la presión al interior de la autoclave excede la presión atmosférica local puesto que los solventes son llevados muy por encima de sus puntos de ebullición, facilitando la formación de un estado de fluido crítico, en el cual ciertas reacciones químicas que no se producen en condiciones habituales pueden llevarse a cabo, mientras que en el proceso de relajación, donde la solución alcanza la temperatura ambiente, se obtienen estructuras en fase cristalina.

Las ventajas que este método posee con relación a las otras, es que el consumo energético es menor, se obtiene una estequiometría controlada, consiste en el mezclado homogéneo de precursores con los solventes calentados por encima de su punto de ebullición, se obtiene una morfología cristalina uniforme y del mismo modo, se tiene un mejor control en ésta.

Dada su simplicidad, esta técnica se ha empleado exitosamente para realizar la síntesis de una gran variedad de compuestos de interés para la investigación científica y la producción industrial, sin embargo, es en la síntesis de materiales donde la técnica ha destacado gracias a la capacidad de ofrecer un mayor control en la calidad de los productos. Por esta razón, se ha vuelto una técnica muy atractiva por el control de parámetros que ofrece, ya que es un requisito indispensable para la miniaturización.

# CAPITULO II

## Técnicas de Caracterización

En este capítulo, se describen las técnicas que fueron empleadas para caracterizar el  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ .

### 2.1 Espectroscopía Raman

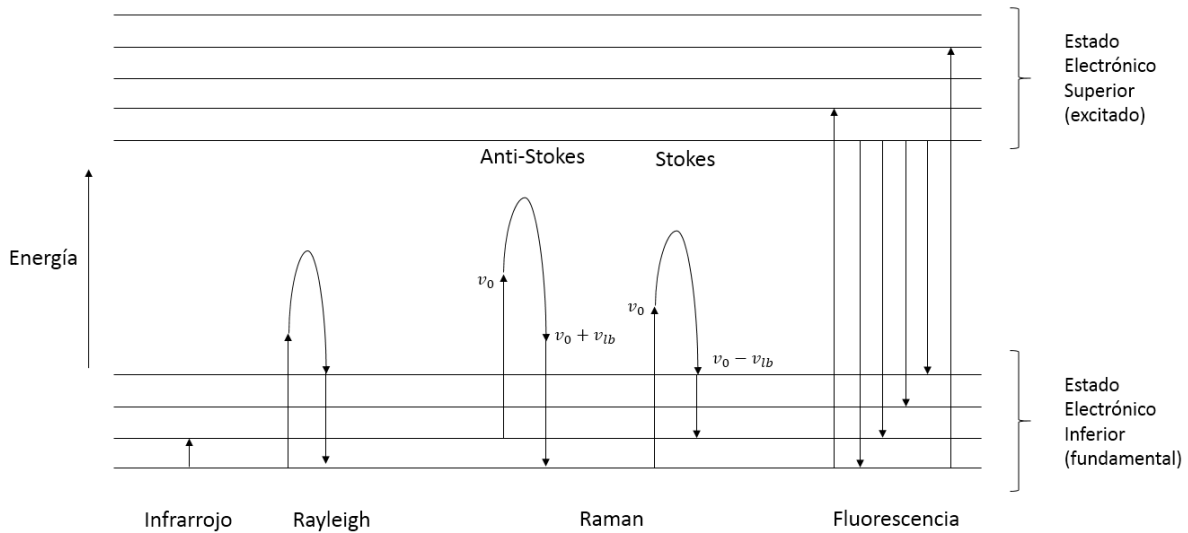
En este trabajo de tesis, se propone determinar las propiedades estructurales mediante la espectroscopía Raman para la caracterización del material.

En el año 1928, el físico Chandrasekhara Venkata Raman, describió el fenómeno conocido como efecto Raman, éste científico le dio el nombre al resultado inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares.

La espectroscopía Raman, es una técnica fonónica, la cual es utilizada para obtener información química y estructural de cualquier material. El análisis por espectroscopía Raman, se basa en la medición de la luz dispersada por un material sobre el cual se hace incidir un haz monocromático (láser). La luz dispersada presenta cambios en la longitud de onda respecto al haz incidente dependiendo de la estructura química de la muestra. Esto también permite detectar vibraciones en moléculas y caracterizar fases puras. Es una técnica de análisis que se realiza directamente sobre una pequeña porción del material, esto no conlleva ninguna alteración a la superficie sobre la que se realiza en análisis, es decir, es una técnica no-destructiva [30].

Los cambios de frecuencia que se observan en el fenómeno de dispersión Raman son equivalentes a cambios en la energía. Los iones y átomos que están químicamente enlazados, forman redes cristalinas que están sometidas en una constante actividad vibracional y rotacional, estas oscilaciones se realizan a frecuencias en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos rotacionales de la molécula le va a corresponder cierto valor determinado de la energía molecular [31].

En la figura 2.1, se presenta un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa por una línea horizontal.



**Figura 2. 1.** Diagrama energético de estados vibracionales y transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia [32].

Se puede observar en la figura 2.1, las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y se muestran las transiciones (líneas verticales) entre los estados energéticos para diferentes interacciones de luz-materia [32].

En el momento en que los fotones de la luz incidente con energía  $h\nu_0$  ( $h$  es la constante de Planck) son mayores a la diferencia de energía entre los niveles vibracionales de la molécula, se produce una colisión y la mayor parte logra atravesar ésta, pero una fracción es dispersada. La dispersión se refiere a que el fotón incidente traslada a la molécula a un nivel de energía vibracional o rotacional superior no permitido, e inmediatamente lo abandona para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fonón. El salto realizado por la molécula determina la frecuencia a la cual es liberado ese fonón [33].

Se pueden presentar dos posibles casos:

- **Choque elástico:** Cuando el resultado de la interacción fotón-molécula es un fonón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente; ya que éste ni la molécula sufren variaciones en su estado energético.
- **Choque inelástico:** Cuando el resultado de la interacción fotón-molécula es un fonón dispersado a una frecuencia distinta a la del incidente. En este caso se pueden presentar dos fenómenos:
  1. **Raman Stokes:** El fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente.

**2. Raman anti-Stokes:** El fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente.

Cada material tiene un conjunto de valores característicos en su estructura poliatómica y enlaces químicos únicos que lo forman, para poder determinar sus modos vibracionales o espectro Raman, el material es colocado en el espectrómetro como el que se observa en la figura 2.2, el cual contiene las siguientes componentes:

- Fuente de excitación de luz.
- Sistema óptico.
- Microscopio óptico.
- Espectrofotómetro.
- Detector.
- Unidad de adquisición de datos.



*Figura 2. 2. Espectrómetro Raman.*

La fuente de excitación es un láser que generalmente es monocromático. El microscopio óptico se utiliza para hacer incidir la luz del láser sobre la muestra, recolectar la luz retrodispersada y mandarla al espectrofotómetro. El espectrofotómetro separa la luz dispersada Rayleigh de la señal Raman, garantizando la colección de líneas Stokes y anti-Stokes; y también el espectrofotómetro analiza la señal óptica colectada, la cual se lleva a cabo por la dispersión de luz incidente de acuerdo a su longitud de onda. El detector multicanal es sensible a la luz y registra una amplia gama de longitudes de onda y tienen la capacidad de identificar los fotones impactantes de la luz colectada

La unidad de adquisición de datos, es una computadora que se encarga de la obtención, registro y manipulación de los espectros Raman.

En resumen, la espectroscopía Raman proporciona información clave sobre la composición química y la estructura del material. El efecto Raman resulta de la interacción de la luz láser con las vibraciones moleculares dentro de la muestra, y es altamente sensible a pequeños cambios en la química y el entorno molecular [34].

## 2.2 Difracción de Rayos-X

Otra de las técnicas de caracterización que se utilizó fue la de difracción de Rayos-X (DRX), para determinar la estructura cristalina del material ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) e identificar la fase cristalina.

Como bien se sabe, las propiedades de los materiales están condicionadas, no sólo por la naturaleza de los átomos que los componen, sino también por la manera en que estos átomos se unen unos con otros. La tendencia es que los átomos se unan buscando una máxima estabilidad y siguiendo la configuración con la energía más baja posible. Esto hace que muchos materiales poseen una determinada organización repetitiva de sus átomos, los cuales son llamados materiales cristalinos. Existen 7 diferentes estructuras cristalinas en los materiales, como se pueden observar en la figura 2.3.

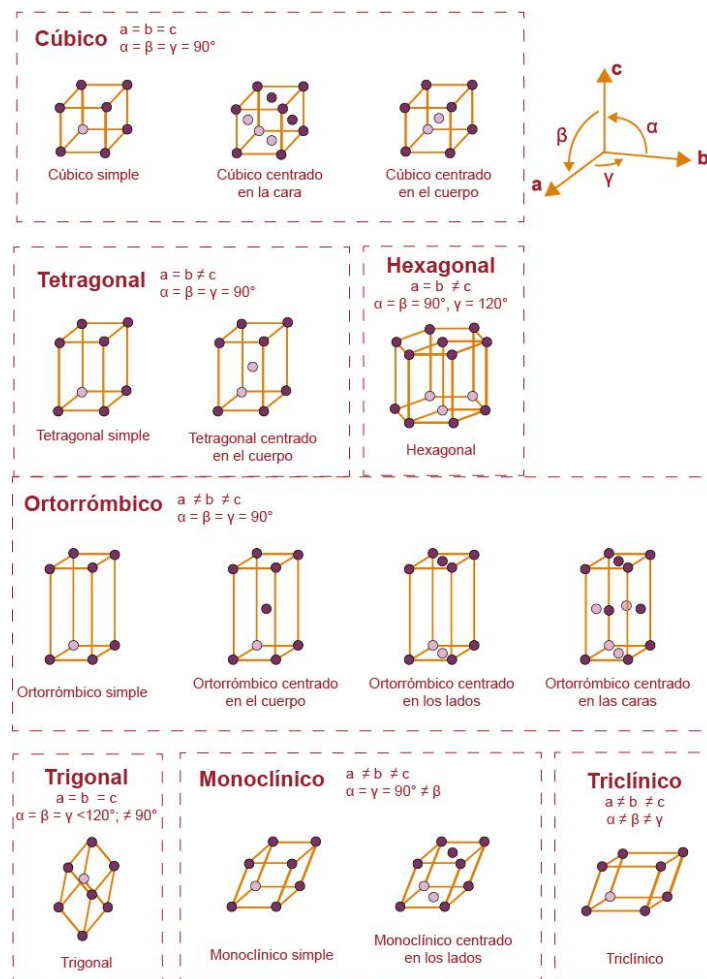


Figura 2. 3. Diferentes estructuras cristalinas.

En la actualidad, se han determinado solo siete poliedros o sistemas cristalinos únicos, que son: cubico, tetragonal, ortorrómbico, trigonal, hexagonal, monoclinico y triclinico [35]. Aunque existen esos siete tipos de arreglos cristalinos, hay un total de catorce arreglos distintos de puntos de red, los cuales son denominados como redes de Bravais, estos asocian una serie de puntos no sólo en los vértices sino también en los centros del poliedro o en el centro de las caras.

La difracción de rayos X, es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético, es un fenómeno que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con un material cristalino produciendo una serie de interfaces ópticas constructivas dispersadas en determinadas direcciones del espacio. Con la Ley de Bragg, se pueden determinar los ángulos de las ondas electromagnéticas difractadas por un cristal y la distancia que separa a sus átomos. La fórmula que describe ésta ley es la siguiente [36]:

$$\lambda n = 2 d \sin \theta$$

Las longitudes de onda de los rayos X se miden en Angstroms y son similares a las distancias entre los átomos de las redes cristalinas, es decir, se eligen de manera que la onda incidente sea la adecuada para la estructura del material que se quiere analizar.

La técnica experimental consiste en la emisión de un haz de rayos X, y la recepción de los rayos difractados por un detector a la vez que se va variando el ángulo de incidencia para calcular la simetría del cristal y posteriormente asignar las distancias obteniendo las fases cristalinas de la muestra.

El patrón de difracción consiste en el eje vertical (Y) la intensidad de los rayos X difractados en función de la suma del ángulo de incidencia y la posición de los picos de difracción ( $2\theta$ ) en el eje horizontal X. Los picos corresponden a los planos que producen difracción y se pueden relacionar con sus respectivos índices Miller. A partir de este diagrama, se debe de identificar los patrones que se ajustan a los picos de mayor intensidad del difractograma comparando con las fichas PDF (*Powder Diffraction File* por sus siglas en inglés). Si la muestra está constituida por varios minerales, el difractograma será la suma de los difractogramas correspondientes a las fases cristalinas que componen la muestra.

## 2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido o SEM (*Scanning Electron Microscopy*), se basa en el principio de microscopía óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones para la formación de una imagen ampliada de la superficie de un objeto, con esta técnica se consiguen resoluciones superiores a la de cualquier instrumento óptico. Cuenta con un filamento que genera el haz de electrones para bombardear la muestra y con diferentes detectores se recogen los electrones generados de la interacción de la superficie.

La técnica de preparación de la muestra, se describe como “sputtering” o pulverización catódica.

Cuando el haz alcanza la superficie de la muestra, se generan las siguientes partículas:

- Electrones retrodispersados
- Electrones secundarios

Además de radiación electromagnética (rayos-X) y otras partículas menos significativas.

El microscopio se encuentra internamente equipado con unos detectores que recogen la energía y la transforman en las siguientes imágenes y datos:

- Detector de electrones secundarios: El cual obtiene imágenes en alta resolución.
- Detector de electrones retrodispersados: Posee menor resolución de imagen pero mayor contraste para obtener la topografía de la superficie.
- Detector de energía dispersiva: Detecta rayos-X generados y permite realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.

Una de las aplicaciones de esta técnica es la identificación de fases cristalinas, texturas, composición, tamaño de granos, patologías y deterioro (corrosión, fatiga, defectos, fragilización, etc.)

La ventaja del SEM, es la escasa porción de muestra que se necesita para el análisis, lo que la convierte prácticamente en una técnica no destructiva [37].

## 2.4 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

La Espectroscopia de Energía Dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy*), por sus siglas en inglés, es una técnica de caracterización, la cual tiene como objetivo principal, determinar la composición química de algún material.

Al momento de incorporar un detector de estado sólido de Si (Li) al microscopio electrónico de barrido, se abre la posibilidad de hacer el análisis cualitativo y espectroscopia de energía dispersiva, así se obtiene información tipográfica y de composición química del material de manera eficiente [38].

La técnica permite medir la intensidad de la emisión de rayos-X como función de la energía de los fotones de rayos-X [39]. Al instante en que un haz de electrones impacta sobre el material, un electrón es expulsado de alguna de las capas internas del átomo, y el hueco que quedó libre será ocupado por un electrón de orbitales externos. Este proceso, permite la liberación de una cantidad de energía igual a la diferencia de potencial energético entre ambas capas. La energía que se libera, es única para cada transición atómica y es emitida como rayos-X, de modo que, al recolectar los rayos-X emitidos, es posible hacer un análisis de la composición atómica y química de los elementos que estén presentes en el material.

El análisis de los rayos X característicos emitidos por una muestra, implica medir de forma puntual sus longitudes de onda o bien, energías y sus intensidades correspondientes. Cuando se utiliza el equipo dispersivo de energías, el detector de rayos X es colocado antes de dicho sistema dispersante, con la finalidad de recolectar la mayor cantidad de radiación posible. Así, la señal de rayos X la cual proviene del detector, es analizada por un sistema de análisis de altura de pulsos, en donde la altura está relacionada con la energía del fotón incidente [40].

## 2.5 Espectroscopia Uv-Vis Reflectancia Difusa

La espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (Uv-Vis DRS), proporciona información sobre el entorno de especies metálicas y orgánicas presentes en un material, siempre y cuando éstas presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden ultravioleta y/o visible de la radiación electromagnética. En esa región del espectro electromagnético, las moléculas son sometidas a transiciones electrónicas.

El principio de medición consiste en hacer incidir radiación monocromática sobre el material, cabe mencionar que el espectrofotómetro contiene un monocromador el cual filtra luz de diferentes longitudes de onda que están bien definidas.

Al momento en que los fotones inciden sobre la muestra, estos pueden ser reflejados, transmitidos o absorbidos. La energía de éstos, 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.

Para determinar la brecha de banda por medición de la reflectancia difusa de una muestra en polvo, ésta debe de estar suficientemente gruesa y compactada para que toda la luz incidente sea absorbida o dispersada antes de alcanzar la superficie posterior del sustrato en el que se depositó la muestra [41].

El modelo más utilizado para describir la reflectancia difusa de manera teórica, se basa en la teoría propuesta por Kubelka-Munk.

Por medio de los espectros de reflectancia de las muestras y utilizando la ecuación de Kubelka-Munk y la relación que existe 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 [42].

$$[F(R_\alpha)hv]^2 = C(hv - E_g) \text{ (considerando transición directa)}$$

Donde  $F(R_\alpha)$  es la función de Kubelka-Munk  $hv$  es la energía del fotón,  $E_g$  es la banda prohibida directa de un semiconductor;  $C$  es la constante de proporción. El excedente de energía por encima del  $E_g$  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  $[F(R_d)h\nu]^2$  vs  $h\nu$  experimental se puede hallar el valor de  $E_g$ . La intersección entre el ajuste lineal y el eje de energía de fotón da el valor de  $E_g$ . Para estimar el valor de banda prohibida, en el caso de muestras en polvo, es ampliamente recomendable hacer dicha estimación mediante reflectancia difusa utilizando Kubelka-Munk. [43-45].

El funcionamiento del espectrofotómetro consiste 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, esto se consigue haciendo pasar la luz a través de un dispositivo monocromático que fracciona la luz en distintos intervalos de longitudes de onda.

# CAPÍTULO III

## Síntesis de partículas de $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

En este capítulo, se presenta el método de síntesis que se utilizó para la preparación del compuesto ternario  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ .

Durante el proceso de síntesis de compuestos ternarios es muy común la formación de compuestos binarios, tales como  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  u otros materiales ternarios con estequiometría diferente a  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , como fases secundarias o con impurezas. La presencia de estas fases secundarias tiene severas consecuencias a la hora de considerar la aplicación del material propuesto ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) en ciertas aplicaciones tecnológicas, en este caso es el de los dispositivos fotovoltaicos, ya que las fases secundarias crean niveles de energía considerados como defectos dentro de la banda prohibida del material semiconductor  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , provocando un alto grado de recombinación de los portadores de carga disminuyendo así, la eficiencia del dispositivos. Por lo tanto, sintetizar el compuesto  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , en fase cristalina pura y estequiometría bien controlada es de suma importancia.

Para realizar la síntesis de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  se establecieron dos metodologías de síntesis diferentes. La primera fue por el método solvotermal, utilizando etilendimina (EDA) como solvente, cada muestra sintetizada tuvo parámetros experimentales diferentes, como lo fueron los precursores del antimonio y la temperatura a la que fue sometida la solución precursora en solvotermal. La segunda fue el método combinatorio de precipitación química a  $160^\circ\text{C}$  y post-solvotermal, en la cual el solvente que se utilizó fue el etilenglicol (EG).

A continuación se mostrará en la tabla 3.1, un esquema de las dos metodologías que se implementaron para la síntesis del material  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , sus parámetros experimentales y la etiqueta que se utilizó para identificar cada muestra.

**Tabla 3. 1.** Esquema de las metodologías implementadas para la síntesis de partículas.

Método Solvotermal		Método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal	
Parámetros de Síntesis	Etiqueta	Parámetros de Síntesis	Etiqueta
Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) Cloruro de antimonio ( $\text{SbCl}_3$ ) Azufre (S) 140°C, por 12 horas Solvente: EDA	<b>AgSbS-1</b>	Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) Cloruro de antimonio ( $\text{SbCl}_3$ ) Tioacetamida (TAA) <b>Precipitación química:</b> 160°C por 60 min <b>Post-solvotermal:</b> 180°C por 6 horas Solvente: EG	<b>AgSbS-a</b>
Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) Acetato de antimonio ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ ) Azufre (S) 140°C, por 12 horas Solvente: EDA	<b>AgSbS-2</b>		
Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) Acetato de antimonio ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ ) Azufre (S) 180°C, por 12 horas Solvente: EDA	<b>AgSbS-3</b>		

Una vez determinadas las condiciones experimentales, se procedió a realizar la síntesis de cada muestra. A continuación, se describirá el proceso que se realizó para la obtención de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  bajo distintas condiciones.

### 3.1 Síntesis solvotermal con etilendiamina como solvente

En esta sección se presentan las síntesis que fueron realizadas por el método solvotermal utilizando etilendiamina como solvente. Para esta síntesis se siguió la metodología establecida en el artículo [22].

#### 3.1.1 Síntesis de AgSbS-1

Considerando el peso molecular de cada reactivo y su pureza, se calcularon las cantidades que se requieren para ser disueltas en 25 ml de etilendiamina y fueron las siguientes, mostradas en la tabla 3.2.

*Tabla 3. 2. Concentración en número de moles y peso calculado de los precursores ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  y S) para la síntesis de AgSbS-1.*

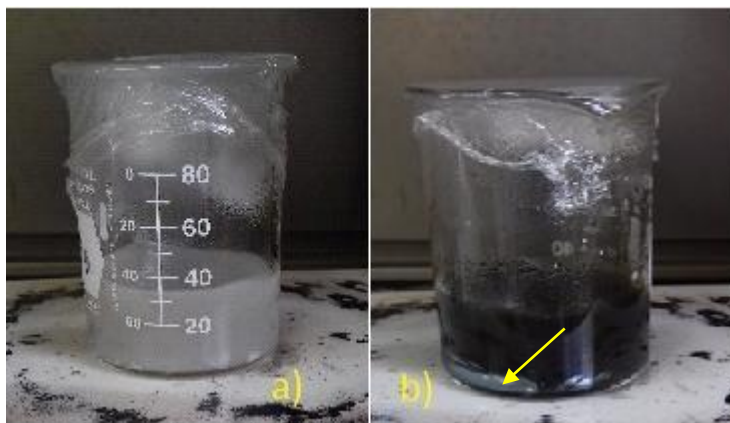
Precursor	Número de moles (mmol)	Peso (mg)
Nitrato de Plata ( $\text{AgNO}_3$ )	7.36	631.4
Cloruro de Antimonio ( $\text{SbCl}_3$ )	2.45	282.269
Azufre (S)	7.79	124.8737

#### Proceso experimental

Procedente a tener calculadas las cantidades en peso requeridos, se comenzó con la síntesis. Primero se pesaron las sales de Ag y Sb las cuales fueron vertidas en un vaso de precipitado (50 ml de capacidad). Posteriormente, se le agregaron 25 ml de EDA, esto se realizó dentro de la campana de extracción ya que el EDA es un solvente que emite vapores irritantes.

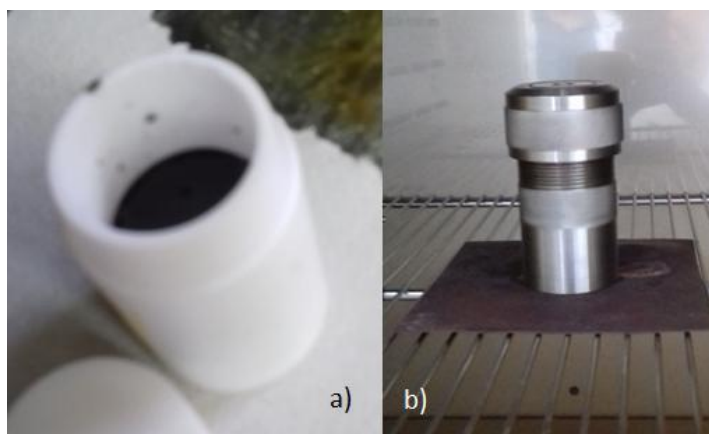
Ambas sales y el EDA, se mezclaron por aproximadamente 15 minutos bajo agitación magnética a 180 rpm, tomando un color grisáceo y formándose pequeños cristales blancos, los cuales fueron disueltos en un baño ultrasónico por 1 minuto (figura 3.1 a). Una vez disueltas las sales de  $\text{SbCl}_3$ , y  $\text{AgNO}_3$  se le agregó el azufre e inmediatamente la solución se tornó de color negro y se volvió a mezclar por otros 15 minutos bajo agitación magnética

hasta obtener una mezcla homogénea. Se pudo observar que en el fondo del vaso precipitado se formó una mancha de color plateado. Como se puede observar en la siguiente figura (3.1b).



**Figura 3. 1.** (a) Nitrato de plata con cloruro de antimonio disueltos en EDA. (b) Al momento de añadir el azufre a la solución previa, se volvió de color negro, se observa una mancha de color plateado en el fondo del vaso de precipitado.

Posteriormente, la solución se introdujo en un vaso de teflón (Fig. 3.2a) y este fue colocado en una autoclave de acero inoxidable (Fig. 3.2b). Para después introducirlo en una mufla programable por 12 horas a una temperatura de 140°C, con una rampa de calentamiento de 3°C por minuto.



**Figura 3. 2** (a) Solución vertida en el vaso de teflón. (b) Vaso de teflón dentro de la autoclave lista para iniciar el proceso solvotermal.

Después del tiempo transcurrido el medio de reacción se dejó enfriar y se transfirió a un tubo de centrifuga el cual fue previamente lavado con ácido diluido (10% v/v, HCl), detergente, agua desionizada y secado completamente. Posteriormente se inició el proceso de centrifugación y lavado con etanol. (Figura 3.3)

La centrifugadora fue programada a 9000 rpm por 15 minutos a 20°C.



*Figura 3. 3. Solución resultante.*

Se realizó la separación inicial, para eliminar todo el medio de reacción y tener únicamente el compuesto precipitado decantando el sobrenadante, el proceso que se siguió fue el siguiente:

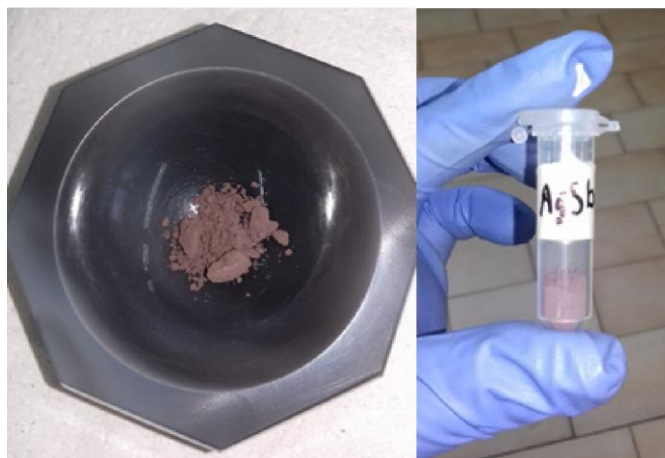
Una vez que la muestra salió de la centrifugadora, se observó que el material sólido se precipitó y el líquido quedó separado como sobrenadante, éste se vertió en el depósito específico para este residuo en la campana de extracción, procedente a esto, se le agregaron ~ 5 ml de etanol al tubo de centrifuga y se dispersaron las partículas en el agitador vórtex y baño ultrasónico con la finalidad de extraer los subproductos adheridos a la superficie de las partículas, posteriormente se le agregó etanol hasta llenar 2/3 del volumen del tubo de centrifuga y se procedió a realizar el lavado teniendo los siguientes parámetros en cuenta: 9000 rpm por 15 minutos a una temperatura de 20°C. Este paso se repitió tres veces para obtener las partículas con mayor pureza.

En el último lavado, se retiró el etanol lo más posible para dejar secar la materia resultante, se tapó con plástico film, éste se perforó para dejar evaporar el residuo de etanol, esto tardó 12 horas aproximadamente, tal y como se muestra en la figura 3.4.



*Figura 3. 4. Partículas de  $Ag_3SbS_3$  obtenidas después de ser lavadas tres veces con etanol.*

Después de haber secado las partículas, éstas fueron molidas finamente en un mortero de ágata, y trasladadas a un tubo vial de plástico para poder pesar el producto final.



*Figura 3. 5. Material resultante de  $Ag_3SbS_3$  depositado en un tubo vial.*

La cantidad total de material que se obtuvo fue de **593.4 mg.**

### 3.1.2 Síntesis AgSbS-2

Para comenzar con la síntesis, se partió calculando las concentraciones molares de cada precursor. La variación que tiene ésta, es que el precursor del antimonio será acetato de antimonio ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ ).

Para realizar esta síntesis se siguió la metodología establecida en la sección anterior 3.1.1.

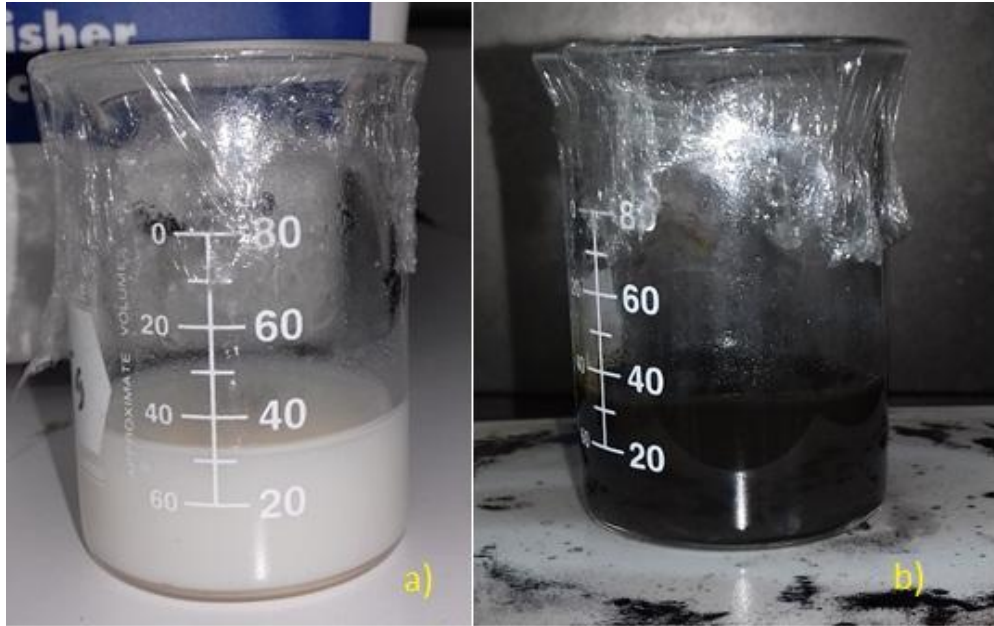
Considerando el peso molecular de cada reactivo y su pureza, se calcularon los pesos que se requieren para ser disueltos en 25 ml de EDA y fueron los siguientes, mostrados en la tabla 3.3.

**Tabla 3. 3.** Concentración en número de moles y peso calculado de los precursores ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$  y S) para la síntesis de AgSbS-2.

Precursor	Número de moles (mmol)	Peso (mg)
Nitrato de Plata ( $\text{AgNO}_3$ )	7.36	631.5
Acetato de Antimonio ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ )	2.45	366.1
Azufre (S)	7.79	124.87

### Proceso Experimental

Para comenzar con la síntesis, se incorporó el nitrato de plata, y el acetato de antimonio en los 25 ml del EDA, este se tornó de color blanco, y se formaron pequeños cristales del mismo color (figura 3.6a). Cuando se le añadió el azufre, este se volvió de color negro pero sin dejar una mancha plateada en el fondo del vaso de precipitado (fig. 3.6 b) como la que se pudo observar en la sección 3.1.1.



**Figura 3. 6.** (a) Nitrato de plata con acetato de antimonio disueltos en etilendiamina. (b) Posteriormente, se le añadió el azufre precipitado, y la solución se volvió de color negro. En esta ocasión, no se observó la mancha de color plateado.

Seguido de esto, se vertió en un vaso de teflón y en una autoclave, para ser introducido en la mufla e igualmente ésta se programó para calentar el material a 140°C con una rampa de 3°C por minuto por un tiempo de 12 horas.

Al momento de sacar el material de la autoclave, se traspasó a un tubo de centrifugación, y la solución se observó como se muestra en la figura 3.7.



**Figura 3. 7.** Solución resultante después de ser retirado de la mufla.

Procedente a esto, se realizó el proceso de centrifugación a 9000 rpm por 15 minutos para separar el precipitado del supernadante, y lavar las partículas con etanol tres veces.

Después de realizado ese proceso, se obtuvieron polvos de color café oscuro, los cuales se dejaron secar, para poder ser caracterizados (Fig. 3.8).



*Figura 3. 8. Material  $Ag_3SbS_3$  listo para ser caracterizado.*

La cantidad total que se obtuvo fue de **584.4 mg**.

### 3.1.3 Síntesis de AgSbS-3

Para la realización de AgSbS-3, se siguió la misma metodología que en la sección 3.1.2, sin embargo, se le hizo una variación en la temperatura a la que fue sometida la solución precursora, más adelante en esta sección se describirá detalladamente el proceso experimental.

Se tomaron los mismos reactivos y cantidades que fueron utilizados para la síntesis de partículas de AgSbS-2 (sección 3.1.2):

**Tabla 3. 4.** Concentración molar y peso calculado de los precursores ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$  y S) para la síntesis de AgSbS-3.

Precursor	Concentración Molar (mmol)	Peso (mg)
Nitrato de Plata ( $\text{AgNO}_3$ )	7.36	631.5
Acetato de Antimonio ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ )	2.45	366.14
Azufre (S)	7.79	124.87

#### Proceso experimental

La variación que tuvo esta síntesis con respecto a AgSbS-2, fue la temperatura solvotermal a la cual fue sometida la solución precursora, pues después de haber preparado la muestra, ésta fue introducida a la mufla a una temperatura de  $180^\circ\text{C}$  en lugar de  $140^\circ\text{C}$  por un tiempo de 12 horas, con una rampa de  $3^\circ\text{C}$  por minuto.

Una vez concluido el proceso solvotermal, se dejó enfriar hasta que alcanzó una temperatura ambiente, y se observó una muestra de color café-rojizo, como se observa en la figura 3.9, y se procedió a lavar ésta tres veces con etanol hasta obtener únicamente los polvos.



**Figura 3. 9.** Solución resultante después de haber sido retirado de la mufla.

Estas partículas se secaron, se molieron en el mortero de ágata y se depositaron en un tubo vial.

La cantidad de material resultante fue de **572 mg.**

En la siguiente tabla, se presentará un resumen de la cantidad de material que se obtuvo de las muestras AgSbS-1, AgSbS-2, AgSbS-3:

**Tabla 3. 5.** Resumen de la cantidad de material obtenido de las muestras AgSbS-1, AgSbS-2 y AgSbS-3 del material  $Ag_3SbS_3$ .

Método solvotermal utilizando etilendiamina como solvente	
Muestra	Cantidad (mg)
AgSbS-1	593.4 mg
AgSbS-2	584.4 mg
AgSbS-3	572 mg

## 3.2 Método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal en etilenglicol como solvente

En esta sección, se presentará la síntesis de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  obtenidos por el método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal, utilizando etilenglicol como solvente. Es importante mencionar que esta técnica combinatoria aún no está reportada en literatura, y fue propuesta por el grupo de trabajo de la Dra. Mou Pal.

### 3.2.1 Síntesis de AgSbS-a

Para la realización de esta síntesis, se decidió emplear primero el método de precipitación química a alta temperatura (punto de ebullición de etilenglicol:  $198^\circ\text{C}$  [46]), seguido por el método solvotermal, en este caso el solvente que se utilizó fue etilenglicol y del mismo modo se utilizó tioacetamida (TAA) como precursor del azufre en lugar de azufre en polvo, esto es porque el azufre elemental no es soluble en EG.

Se determinó el peso de cada uno de los reactivos para ser disueltos en 25 ml de etilenglicol, las cantidades que fueron requeridas se pueden mostrar en la tabla 3.6.

**Tabla 3. 6.** Peso y número de moles calculados calculado de los precursores ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  y S) para la síntesis de AgSbS-a.

Precursor	Numero de moles (mmol)	Peso (mg)
Nitrato de Plata ( $\text{AgNO}_3$ )	2.02	344.1
Cloruro de Antimonio ( $\text{SbCl}_3$ )	2.024	461.8
Tioacetamida ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ )	4.038	303.4

### Proceso experimental

Una vez que se determinó el peso de cada precursor, se procedió a pesar cada uno de ellos la principal modificación que se hizo en esta síntesis fue con el reactivo  $\text{SbCl}_3$ , puesto que éste se hidrata al estar en contacto con el medio ambiente (higroscópico). Lo que se hizo, fue que después de pesarlo, inmediatamente se disolvió en 5 ml de etilenglicol y se mantuvo

en agitación magnética y ultrasónica constante en un vaso de precipitado de 10 ml, para disolverlo perfectamente bien.

Posteriormente se pesaron los demás precursores (nitrato de plata y tioacetamida) los cuales fueron introducidos a un matraz de 50 ml, y después se le agregó la preparación de etilenglicol con  $\text{SbCl}_3$ , y después 20 ml de etilenglicol para obtener un volumen final de 25 ml.

La solución precursora tomó un color naranja y fue puesta bajo agitación magnética y ultrasónica por un tiempo de 5 minutos aproximadamente.

Una vez bien disueltos los precursores con el etilenglicol, se sometió al método de precipitación química, colocándose en un baño térmico por 60 minutos a una temperatura de  $160^\circ\text{C}$ , como se puede ver en la figura 3.10.



*Figura 3. 10. Solución precursora sometida a baño térmico por 60 minutos.*

Transcurridos los 60 minutos, se pudo observar una notable diferencia de color, siendo éste de color completamente negro, tal y como se puede mostrar en la figura 3.11.



*Figura 3. 11. Solución precursora resultante después de haber sido sacada del baño térmico.*

El cambio de color es un indicativo de que hubo una reacción química entre los precursores utilizados. Al transcurrir 30 minutos de reposo a temperatura ambiente, el producto obtenido de la precipitación química se sometió al método solvotermal, por ello, el contenido del matraz se transfirió al vaso de teflón y posteriormente fue colocado dentro de la autoclave para introducirlo a la mufla programable durante 6 horas a una temperatura de 180°C.

Después de las 6 horas, la solución precursora se sacó de la autoclave, y del mismo modo, ésta presentó un color negro. Se procedió a separar las partículas por medio de centrifugación los siguientes parámetros: 9000rpm, 15 min, 18°C. Posteriormente se lavaron tres veces con etanol.

Una vez que se dejaron secar los polvos, estos presentaron un color negro, se procedió a molerlos en el mortero de ágata y fueron depositados en un tubo vial, como se puede apreciar en la figura 3.12.



*Figura 3. 12. Partículas de AgSbS-a resultantes del método combinatorio.*

Se obtuvo un total de **449.1 mg**.

### **3.3 Observaciones**

- **1er muestra (AgSbS-1)**

Durante la realización de la síntesis AgSbS-1, realizada con cloruro de antimonio, se pudo observar que al tener los tres precursores disueltos en etilendiamina, se creó una mancha de color plateado en el fondo del vaso de precipitado, exponiendo la presencia de la plata.

El color de la muestra al momento de haber sido retirada de la mufla presentaba un color café.

- **2da muestra (AgSbS-2)**

Al momento de incorporar el azufre en esta muestra, no se presentó la mancha plateada en el fondo del vaso de precipitado.

Una vez que se obtuvo la muestra después de haber sido sacada de la reacción solvotermal, los polvos presentaban un color café –rojizo.

- **3ra muestra (AgSbS-3)**

Al igual que la muestra 2, no se obtuvo la mancha plateada en el vaso de precipitado. Del mismo modo, el color resultante de la muestra después de haber sido sacado de la mufla fue un color café-rojizo.

- **4ta muestra (AgSbS-a)**

Para realizar esta síntesis fue muy importante disolver inmediatamente el  $\text{SbCl}_3$  con etilenglicol para que se obtuvieran resultados satisfactorios durante la síntesis, del mismo modo el tamaño del matraz (50 ml) influyó directamente en el baño térmico para que el calor se concentrara de manera uniforme en la solución precursora. El color negro, es un buen indicativo de que los precursores reaccionaron bien durante el proceso de precipitación química en el baño de aceite.

Las partículas obtenidas por diferentes rutas químicas fueron caracterizadas para examinar sus propiedades estructurales, morfológicas y ópticas. Por tales caracterizaciones, se utilizaron espectroscopia Raman, difracción de rayos-x, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersiva y espectroscopía UV-visible. En el siguiente capítulo, se presentaran los resultados obtenidos de las caracterizaciones con sus respectivas discusiones. Éstas serán de gran utilidad para determinar las propiedades de las partículas obtenidas y determinar la viabilidad para futuras aplicaciones fotovoltaicas.

# CAPÍTULO IV

## Resultados y Discusiones

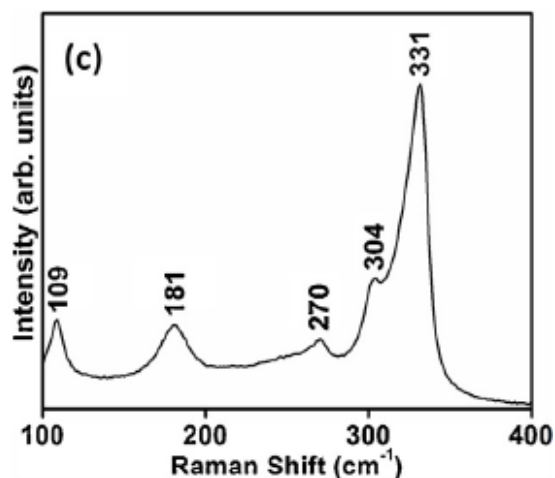
En este capítulo, se proporciona una discusión completa sobre los resultados obtenidos de las caracterizaciones de las partículas de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ,

Una vez realizada la síntesis para cada una de las muestras, utilizando las dos metodologías diferentes (tabla 3.1) se procedió a realizar las caracterizaciones, con la finalidad de determinar las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas para comprobar la viabilidad de las partículas para futuras aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos:

- Espectroscopía Raman.
- Difracción de Rayos-X.
- Espectroscopía Ultra violeta-Visible.
- Microscopía Electrónica de Barrido.
- Espectroscopía de Energía Dispersiva.

### 4.1 Caracterización Estructural Mediante Espectroscopía Raman

Se comenzó por la medición de espectroscopía Raman para identificar la estructura cristalográfica deseada, en este caso será: Pirargirita en estructura cristalina trigonal con composición química  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . Por tal motivo, es importante estudiar en literatura ya reportada el espectro Raman que el material  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  idealmente debe de presentar, la siguiente figura 4.1 fue tomada del artículo [24] escrito por M.Gusain en 2014. Se puede observar un espectro con los siguientes modos vibracionales:  $109\text{ cm}^{-1}$ ,  $181\text{ cm}^{-1}$ ,  $270\text{ cm}^{-1}$ ,  $304\text{ cm}^{-1}$ ,  $331\text{ cm}^{-1}$ .



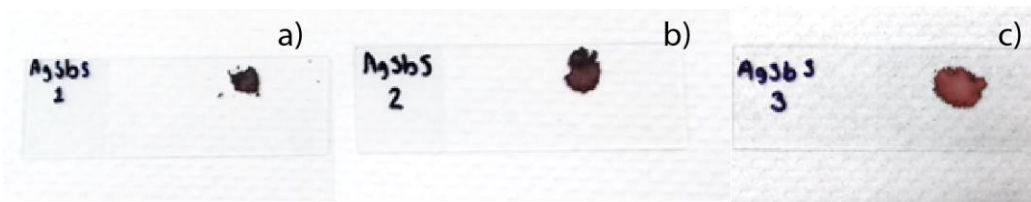
**Figura 4. 1.** Espectro Raman de  $Ag_3SbS_3$  que reporta el artículo “Soft chemical synthesis of  $Ag_3SbS_3$  with efficient and recyclable visible light photocatalytic properties” [24].

Una vez ya identificada la forma y la posición de los modos vibracionales de Raman pertenecientes a la fase trigonal de  $Ag_3SbS_3$ , se procedió con la medición de espectroscopía Raman para el análisis estructural del material. En este trabajo de investigación, se realizaron mediciones en un espectrómetro micro Raman Horiba Jobin Yvon HR800 equipado con un microscopio óptico Olympus BX41 y un láser He-Ne ( $\lambda = 632.6$  nm) como fuente de excitación. Este equipo se encuentra en el laboratorio central del Instituto de Física, BUAP en Ciudad Universitaria.

#### 4.1.1 Caracterizaciones Raman para las muestras sintetizadas por método solvotermal utilizando etilendiamina como solvente.

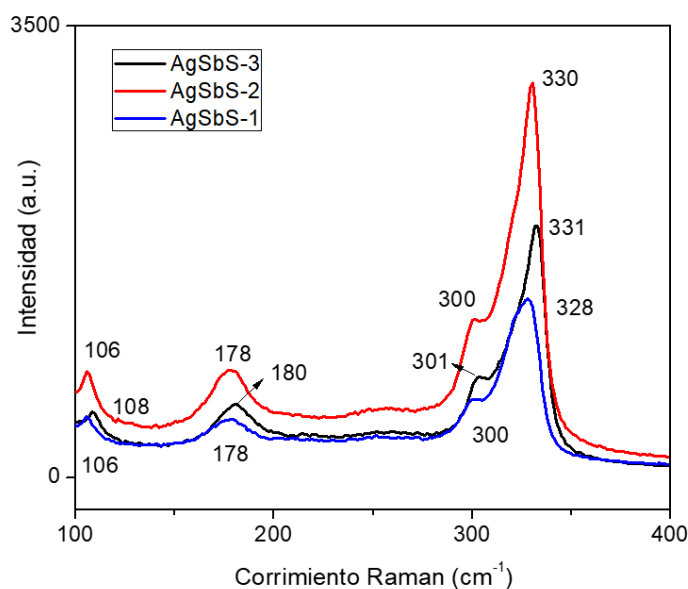
En este apartado, se va a presentar el espectro Raman que se obtuvo de cada muestra sintetizada por método solvotermal con EDA como solvente.

Una pequeña cantidad (20 mg) de cada una de las muestras ( $AgSbS$ -1,  $AgSbS$ -2,  $AgSbS$ -3) fue colocada y compactada, sobre un sustrato de vidrio limpio, así como se muestra en la figura 4.2.



**Figura 4. 2.** Muestras del material  $Ag_3SbS_3$  sintetizadas por el método solvotermal depositadas en sustratos de vidrio, para realizar caracterización Raman. a)  $AgSbS-1$  ( $SbCl_3/EDA/140^\circ C/12$  h); b)  $AgSbS-2$  ( $Sb(CH_3CO_2)_3/ EDA/140^\circ C/12$  h); c)  $AgSbS-3$  ( $Sb(CH_3CO_2)_3/ EDA/180^\circ C/12$  h).

Después de colocar las muestras bajo el microscopio óptico, el cual está acoplado con el equipo Raman, se establecieron las siguientes condiciones de medición: 50X (lente objetivo del microscopio), D2 (filtro óptico de densidad neutra que controlará la cantidad de luz que pasa por el objetivo), y se determinaron los tres espectros, los cuales se observan en la figura 4.3. La selección adecuada de las condiciones de medición variando la distancia del lente objetivo y filtros ópticos, es de suma importancia para evitar la transformación de fase cristalina del material provocado por la energía térmica que se genera al incidir el láser sobre el material. Los materiales calcogenuros con base de azufre, son materiales suaves en comparación con los óxidos metálicos; por lo tanto se utilizó el filtro que disminuye la potencia total del láser entre 100.



**Figura 4. 3.** Espectros Raman de las muestras  $AgSbS-1$  ( $SbCl_3/EDA/140^\circ C/12$  h);  $AgSbS-2$  ( $Sb(CH_3CO_2)_3/ EDA/140^\circ C/12$  h) y  $AgSbS-3$  ( $Sb(CH_3CO_2)_3/ EDA/180^\circ C/12$  h).

En el espectro mostrado en la figura 4.3, se pueden observar los modos vibracionales que las muestras del material  $Ag_3SbS_3$  presentan en el rango de  $100-400\text{ cm}^{-1}$ :

La muestra AgSbS-1 (azul), presentó bandas en:  $106\text{ cm}^{-1}$ ,  $178\text{ cm}^{-1}$ ,  $300\text{ cm}^{-1}$ ,  $328\text{ cm}^{-1}$ .

La muestra AgSbS-2 (rojo), presentó bandas en:  $106\text{ cm}^{-1}$ ,  $178\text{ cm}^{-1}$ ,  $300\text{ cm}^{-1}$ ,  $330\text{ cm}^{-1}$ .

La muestra AgSbS-3 (negro), presentó bandas en:  $108\text{ cm}^{-1}$ ,  $180\text{ cm}^{-1}$ ,  $301\text{ cm}^{-1}$ ,  $331\text{ cm}^{-1}$ .

Se puede observar que las posiciones de estos picos, aunque están ligeramente desplazados a frecuencias menores debido al tamaño que las partículas presentan, confirman la formación del material  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  [24], y son atribuidos a la fase trigonal del material  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  [47].

En la figura 4.3, se aprecia claramente que las tres muestras sintetizadas presentan distintas intensidades, la más intensa fue la AgSbS-2 marcada en color rojo con acetato de antimonio como precursor, sometido a una temperatura de  $140^\circ\text{C}$  por 12 horas, la muestra AgSbS-3 en color negro, presenta picos con intensidades intermedias a pesar de que igualmente se utilizó el acetato de antimonio como precursor, sin embargo la temperatura la que fue sometida la solución precursora de  $180^\circ\text{C}$  por 12 horas, afectó la intensidad de la banda, modificando la cristalinidad del material. Por último, la muestra AgSbS-1 en color azul fue la que presentó la menor intensidad, en esta ocasión, el precursor utilizado cloruro de antimonio sometido a  $140^\circ\text{C}$  por 12 horas y no presentó alta cristalinidad, puesto que su espectro Raman fue muy bajo.

#### **4.1.2 Caracterización Raman para la muestra AgSbS-a sintetizada por método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal utilizando etilenglicol como solvente.**

En esta sección, se van a presentar los resultados de la espectroscopía Raman de la muestra que fue sintetizada por el método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal.

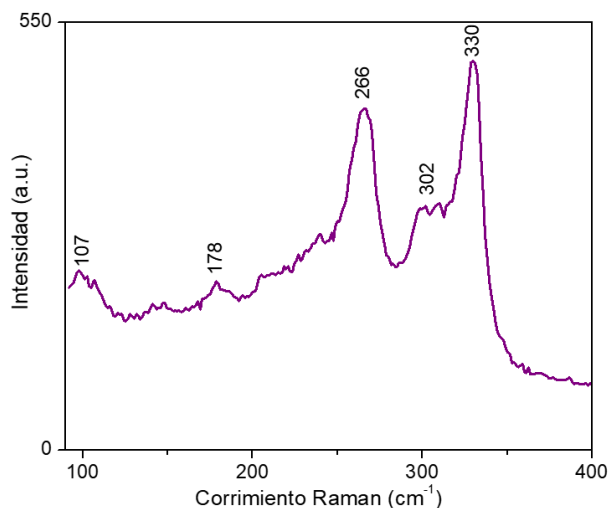
Del mismo modo, las condiciones de medición que se utilizaron para determinar el espectro Raman de la muestra AgSbS-a, fueron: lente objetivo de 50x y filtro de densidad neutra D2.

Al igual que las partículas de la sección 3.1.1, una pequeña cantidad fue colocada en un porta-sustrato de vidrio perfectamente limpio, y fueron compactadas manualmente para evitar que aparecieran señales del vidrio, tal y como se muestra en la figura 4.4.



**Figura 4. 4.** Muestra AgSbS-a sintetizada por el método combinatorio de precipitación química con  $SbCl_3$  a  $160^\circ C$  por 1 h y post-solvotermal a  $180^\circ C$  por 6 h, utilizando EG como solvente, depositada en un sustrato de vidrio, para realizar caracterización Raman.

El espectro que resultó de la muestra AgSbS-a fue el siguiente, mostrado en la figura 4.5.



**Figura 4. 5.** Espectro Raman de la muestra AgSbS-a sintetizada por el método combinatorio de precipitación química con  $SbCl_3$  a  $160^\circ C$  por 1 hora y post-solvotermal a  $180^\circ C$  por 6 h, utilizando EG como solvente.

Se observa en el espectro Raman para la muestra AgSbS-a, que las bandas están posicionadas en:  $107\text{ cm}^{-1}$ ,  $178\text{ cm}^{-1}$ ,  $266\text{ cm}^{-1}$ ,  $302\text{ cm}^{-1}$  y  $330\text{ cm}^{-1}$ , en el rango de  $100\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . Lo que confirma la presencia de fase pirargirita de  $Ag_3SbS_3$  con estructura cristalina trigonal, éstas concuerdan razonablemente bien con los modos vibracionales del material  $Ag_3SbS_3$  reportadas en la literatura [48-50].

El espectro que se obtuvo de la muestra AgSbS-a, presenta un buen comportamiento y posee características estructurales adecuadas, concluyendo que las partículas de AgSbS-a, son viables para proseguir caracterizándolas y estudiándolas.

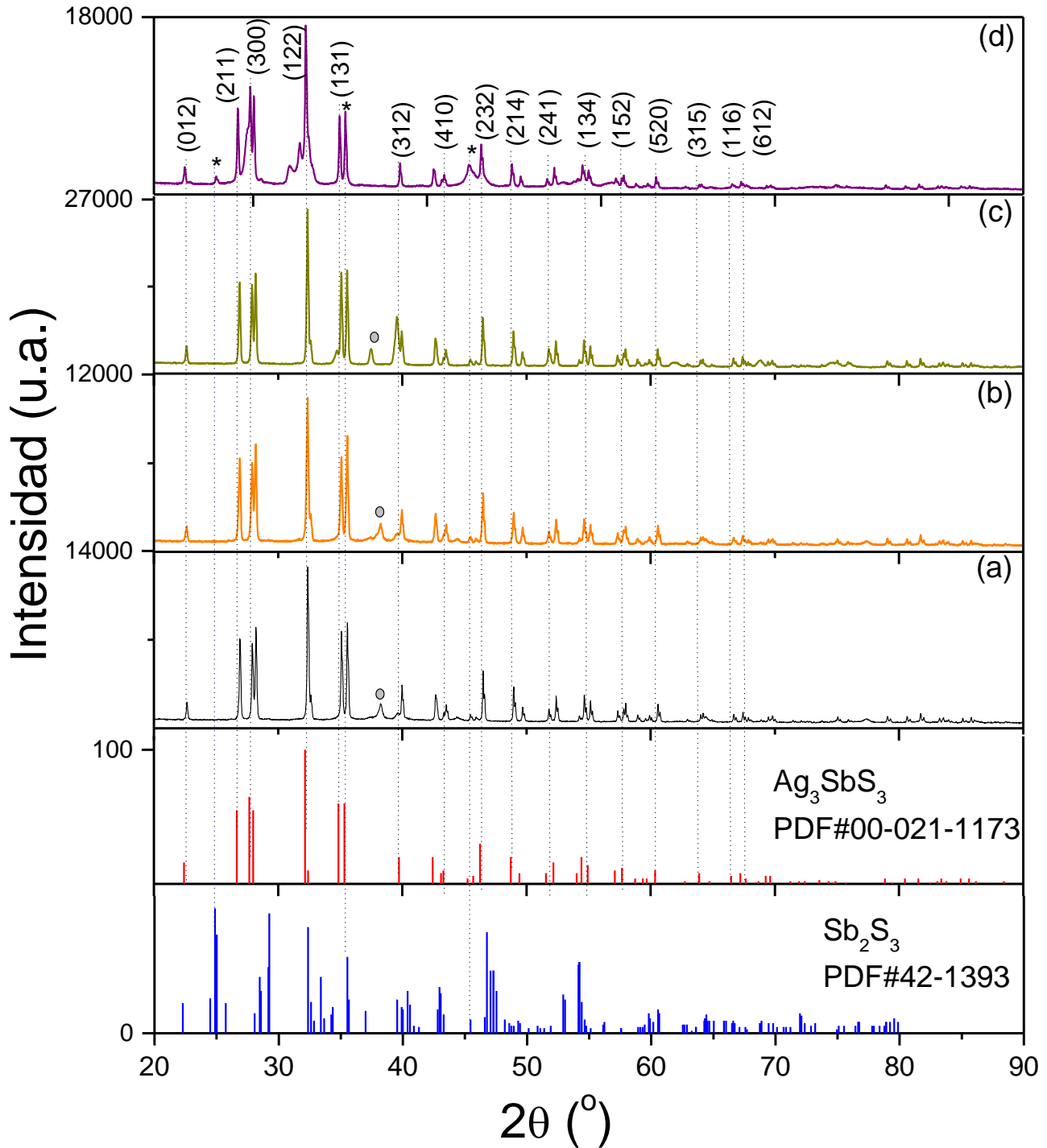
## 4.2 Caracterización Estructural Mediante Difracción de Rayos-X.

La siguiente caracterización es la difracción de Rayos-X, esta caracterización es muy importante puesto que con ésta, se determina la fase cristalina que se encuentra en el material sintetizado.

En la actualidad existen bases de datos que contienen fichas PDF (*Powder Diffraction Files*) por sus siglas en inglés, de los diferentes materiales cristalinos que existen, entre ellos se identificó el  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  (PDF#00-021-1173) una vez obtenido este PDF, se analizaron las posiciones del ángulo ( $2\theta$ ), la distancia interplanar ( $d$ ), la intensidad ( $I$ ), y el índice Miller ( $hkl$ ), valores que, idealmente el material debe presentar. Se analizó el PDF#00-021-1173, y se comparó con el difractograma resultante de las muestras sintetizadas.

El software que fue utilizado para realizar el análisis fue OriginPro 2016, con la ayuda de éste, se identificó la posición de cada uno de los picos correspondientes al ángulo de Bragg en el eje x de las abscisas ( $2\theta$ ), y utilizando la Ley de Bragg ( $\lambda=2d\text{sen}\theta$ ), se determinó la distancia interplanar ( $d$ ), posteriormente, se identificaron los índices de Miller, los cuales se obtienen del PDF correspondiente (PDF#00-021-1173) y fueron colocados en el difractograma de rayos-X.

A continuación se presentan los difractogramas obtenidos de la difracción de Rayos-X (DRX) de las muestras sintetizadas por método solvotermal y método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal.



**Figura 4. 6.** Difractogramas de Rayos-x. a) AgSbS-1 ( $\text{SbCl}_3/\text{EDA}/140^\circ\text{C}/12\text{ h}$ ); b) AgSbS-2 ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3/\text{EDA}/140^\circ\text{C}/12\text{ h}$ ); c) AgSbS-3 ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3/\text{EDA}/180^\circ\text{C}/12\text{ h}$ ); d) AgSbS-a (método combinatorio). Comparando con las fichas PDFs ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  PDF#00-021-1173 y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  #42-1393). Los (\*) indican fase perteneciente al  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y los (•) indican fases no identificadas.

#### 4.2.1 Caracterizaciones de difracción de Rayos-X para las muestras sintetizadas por método solvotermal utilizando etilendiamina como solvente

En esta sección se discutirán los resultados obtenidos de los difractogramas para las muestras sintetizadas por el método solvotermal

#### 4.2.2 Caracterización DRX para la muestra AgSbS-1

El difractograma mostrado en la figura 4.6 (a), revela varios picos bien definidos y con intensidad prominente, lo que demuestra una alta cristalinidad de la muestra. La mayoría de estos picos corresponden a los planos cristalinos de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , en estructura trigonal (PDF# 00-021-1173) [51].

Así también, se puede apreciar que aparecen algunas reflexiones en el difractograma que corresponden al material sulfuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; PDF#42-1393), señalado con un asterisco (\*), sin embargo las intensidades que presenta son menores a las del material  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . Por el otro lado, se encontraron reflexiones que no pudieron ser identificadas, señalados con un punto (•), esto es debido a que no son pertenecientes a ninguna fase del sistema Ag-Sb-S, pero la intensidad que presentan, es notablemente baja.

En la siguiente tabla 4.1, se realizaron los cálculos de las distancias interplanares utilizando la relación de difracción de Bragg, también se hace la comparación de los ángulos de difracción con los valores estándar que se presentan en el PDF# 00-021-1173 de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ .

Los (\*) representan que el valor de  $2\theta$ , no fue encontrado en el PDF#00-021-1173 de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , sin embargo, son pertenecientes a la fase ortorrómbica de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (PDF#42-1393).

**Tabla 4. 1.** Posición de los picos DRX resultantes del difractograma ( $2\theta$  Experimental), distancia interplanar calculada ( $d$  (Å) Experimental), ángulo de difracción y distancia interplanar reportada en el PDF # 00-021-1173 e índices de Miller (hkl) correspondientes para la muestra AgSbS-1. \*Fase que no corresponde al PDF# 00-021-1173.

Experimental AgSbS-1	d (Å) Experimental	$2\theta$ Reportado en PDF # 00-021-1173	d (Å) Reportado en PDF # 00-021-1173	Índice Miller
<b>22.65</b>	3.923	22.420	3.962	(0,1,2)
<b>26.91</b>	3.311	26.680	3.338	(2,1,1)
<b>27.92</b>	3.193	27.990	3.185	(3,0,0)

<b>28.19</b>	3.163	*		*	
<b>32.38</b>	2.763		32.400	2.71	(1,2,2)
<b>35.1</b>	2.555	*		*	
<b>35.57</b>	2.522		35.340	2.538	(1,3,1)
<b>38.25</b>	2.351	*		*	
<b>39.98</b>	2.253		39.730	2.267	(3,1,2)
<b>42.68</b>	2.117		42.440	2.128	(3,2,1)
<b>43.33</b>	2.087		43.300	2.008	(4,1,0)
<b>43.54</b>	2.077	*		*	
<b>43.65</b>	2.072	*		*	
<b>46.51</b>	1.951		46.260	1.961	(2,3,2)
<b>46.62</b>	1.947	*		*	
<b>48.97</b>	1.859		48.730	1.867	(2,1,4)
<b>49.1</b>	1.854		49.440	1.82	(3,3,0)
<b>49.69</b>	1.833	*		*	
<b>49.82</b>	1.829	*		*	
<b>51.8</b>	1.764		51.560	1.771	(2,4,1)
<b>51.95</b>	1.759	*		*	
<b>52.38</b>	1.745		52.160	1.752	(5,0,2)
<b>52.52</b>	1.741	*		*	
<b>54.25</b>	1.690	*		*	
<b>54.6</b>	1.679		54.430	1.684	(1,3,4)
<b>54.81</b>	1.674		54.920	1.67	(4,2,2)
<b>55.1</b>	1.665	*		*	
<b>55.3</b>	1.660	*		*	
<b>57.37</b>	1.605		57.120	1.611	(4,0,4)
<b>57.49</b>	1.602	*		*	
<b>57.87</b>	1.592		57.700	1.596	(1,5,2)
<b>57.93</b>	1.591	*		*	
<b>58.14</b>	1.585	*		*	
<b>58.96</b>	1.565		58.750	1.57	(1,2,5)
<b>59.12</b>	1.561		59.370	1.555	(3,3,3)
<b>59.61</b>	1.550		59.680	1.548	(4,3,1)
<b>59.9</b>	1.543	*		*	
<b>60.59</b>	1.527		60.360	1.532	(5,2,0)
<b>60.75</b>	1.523	*		*	
<b>62.98</b>	1.475		62.750	1.48	(3,4,2)
<b>64.03</b>	1.453		63.900	1.456	(3,1,5)
<b>64.22</b>	1.449		64.730	1.439	(1,6,1)
<b>66.69</b>	1.401		66.480	1.405	(1,1,6)
<b>66.89</b>	1.398	*		*	

<b>67.44</b>	1.388	67.220	1.391	(2,4,4)
<b>67.63</b>	1.384	67.660	1.383	(6,1,2)
<b>67.88</b>	1.380	*	*	
<b>68.9</b>	1.362	68.690	1.365	(2,3,5)
<b>69.5</b>	1.351	69.610	1.349	(5,1,4)
<b>69.82</b>	1.346	*	*	
<b>71.47</b>	1.319	71.250	1.322	(3,0,6)
<b>72.14</b>	1.308	71.940	1.311	(6,2,1)
<b>73.76</b>	1.284	73.590	1.286	(2,2,6)
<b>75.07</b>	1.264	74.870	1.267	(7,1,0)
<b>75.27</b>	1.261	*	*	
<b>75.97</b>	1.252	75.720	1.255	(4,2,5)
<b>79.07</b>	1.210	78.860	1.213	(5,4,1)
<b>79.3</b>	1.207	79.450	1.205	(6,3,0)
<b>80.66</b>	1.190	80.460	1.193	(4,1,6)
<b>80.9</b>	1.187	*	*	
<b>81.74</b>	1.177	81.560	1.179	(4,5,2)
<b>82</b>	1.174	82.500	1.168	(3,4,5)
<b>83.27</b>	1.159	83.390	1.158	(3,5,4)
<b>83.58</b>	1.156	*	*	
<b>83.99</b>	1.151	83.810	1.153	(8,0,2)
<b>84.23</b>	1.149	*	*	
<b>85.13</b>	1.139	84.960	1.141	(3,3,6)
<b>85.81</b>	1.131	85.630	1.133	(6,2,4)

En la tabla 4.1, se puede ver detalladamente cada uno de los picos encontrados en el difractograma de la muestra AgSbS-1 ( $2\theta$  Experimental) y se determinó la distancia interplanar con la ley de Bragg ( $d$  ( $A^\circ$ ) Experimental).

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Se procedió a asignarles el índice de Miller (hkl), siempre y cuando estos valores coincidieran o aproximaran al PDF#00-021-1173.

Una vez que se realizó la comparación de dichos valores con los reportados en el PDF #00-021-1173 correspondiente a  $Ag_3SbS_3$ , se hallaron ciertos valores que no correspondieron a éste; por lo que se procedió a identificarlos en el PDF#42-1393 que corresponde al sulfuro de antimonio.

A continuación, se muestra la tabla de los puntos del PDF#42-1393 del  $Sb_2S_3$ , coincidentes con los del difractograma de la muestra AgSbS-1.

**Tabla 4. 2.** Picos coincidentes del PDF del sulfuro de antimonio (PDF# 42-1393) con la muestra AgSbS-1 sintetizada por método solvotermal utilizando etilendiamina como solvente a 140°C.

Experimental AgSbS-1	Valores coincidentes/Aproximados con PDF #42-1393 del Sulfuro de Antimonio			
2θ	2θ Reportado	d (Å)	Intensidad	Índice Miller
28.19	28.072	3.176	16	0 2 1
35.1	35.524	2.525	61	2 4 0
43.54	43.037	2.1	32	2 5 0
43.65	43.297	2.088	15	5 2 0
46.62	46.61	1.947	13	3 4 1
49.69	49.296	1.847	10	6 1 0
49.82	49.439	1.842	8	2 5 1
51.95	51.909	1.76	6	5 4 0
52.52	52.911	1.729	31	3 5 1
54.25	54.196	1.691	57	1 3 2
55.1	55.114	1.665	4	6 1 1
57.49	57.557	1.6	4	1 7 0
57.93	57.557	1.6	4	5 4 1
58.14	58.928	1.566	5	4 6 0
59.9	59.895	1.543	12	3 6 1
60.75	60.632	1.526	16	4 2 2
66.89	66.708	1.401	8	4 7 0
67.88	67.692	1.383	3	4 4 2
69.82	69.818	1.346	8	0 6 2
75.27	75.092	1.264	6	1 1 3
80.9	79.867	1.2	9	4 8 1

Se puede observar que, la mayoría de los picos corresponden a la fase  $Ag_3SbS_3$  y unos pocos pertenecen al material binario de  $Sb_2S_3$ . Aún, existen algunos picos localizados en la tabla 4.3, los cuales no pertenecen a la fase  $Sb_2S_3$ .

**Tabla 4. 3.** Picos del difractograma de la muestra AgSbS-1 ( $SbCl_3/EDA/140^\circ C/12\ h$ ), que no pertenecen a la fase  $Ag_3SbS_3$  ni  $Sb_2S_3$ .

Difracción de rayos X muestra AgSbS-1	
2θ experimental	
38.25	
43.54	
43.65	
49.82	

55.3
57.93
58.14
67.88
75.27
80.9
83.58
84.23

Obtenido esto, se decidió analizar y comparar con fichas PDF de las posibles fases binarias y ternarias que se pudiesen haber formado durante la síntesis, las cuales se muestran en la tabla 4.4.

**Tabla 4. 4.** Diferentes fichas PDF que fueron analizadas para identificar coincidencias del difractograma de la muestra AgSbS-1.

Nombre	Fórmula	Ficha PDF
Sulfuro de plata	Ag <sub>2</sub> S	PDF#14-0072 PDF#04-0774
Pyrostilpnita	Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>	PDF#08-0129 PDF#17-0456 PDF#25-1187
Cuboargyrita	AgSbS <sub>2</sub>	PDF#3-065-9811 PDF#53-0842
Stephanita	Ag <sub>5</sub> SbS <sub>4</sub>	PDF#11-0108
Sulfuro de plata y antimonio	Ag <sub>7</sub> SbS <sub>6</sub>	PDF#21-1333 PDF#41-0869
Miargyrita	AgSbS <sub>2</sub>	PDF#19-1137
Baumstarkita	Ag <sub>3</sub> Sb <sub>3</sub> S <sub>6</sub>	PDF#53-0928

Al momento de realizar estos análisis se hallaron pocas coincidencias entre los PDF'S y el difractograma de la muestra, por lo que AgSbS-1, fue considerado como una muestra no optimizada puesto que cuenta con la presencia de diferentes fases secundarias.

Analizando los resultados obtenidos de la muestra AgSbS-1, se concluye que la fase trigonal de pirargirita está presente en el material, sin embargo también fue identificada la fase secundaria de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y se mostraron picos de otras fases que no pudieron ser identificadas y por ende no se logró obtener un material con alto grado de pureza.

#### 4.2.3 Caracterización DRX para la muestra AgSbS-2

En el difractograma que se muestra en la figura 4.6 (b), se observan varios picos bien definidos y con intensidades altas; las posiciones de dichos picos, coinciden con la ficha PDF# 00-021-1173 lo que confirma la formación del material  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  [52], con estructura cristalina trigonal, los picos más destacados se encuentran en  $2\theta = 22.66^\circ, 26.89^\circ, 27.9^\circ, 32.37^\circ, 35.59^\circ, 46.49^\circ$ ; a los cuales les corresponden los siguientes índices de Miller respectivamente: (012), (211), (300), (122), (131), (232). Del mismo modo, se muestran picos que pertenecen a sulfuro de antimonio señalados con un (\*) y algunos otros que no pertenecen a ninguna fase, señalados con (•) presentando intensidades muy bajas.

En la tabla 4.5, se mostrarán los picos encontrados en el difractograma de la muestra AgSbS-2 de manera desarrollada para analizar más detalladamente cada uno de estos, y se hicieron los cálculos respectivos para la distancia interplanar, con la ley de Bragg, y también se hace la comparación con los valores estándar que están descritos en el PDF#00-021-1173 que pertenece al  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ .

**Tabla 4. 5.** Posición de los picos DRX resultantes del difractograma ( $2\theta$  Experimental), distancia interplanar calculada ( $d$  ( $^\circ$ ) Experimental), ángulo de difracción y distancia interplanar reportada en el PDF # 00-021-1173 e índices de Miller (hkl) correspondientes para la muestra AgSbS-2.

\*Fase que no corresponde al PDF# 00-021-1173.

$2\theta$ Experimental	$d$ ( $^\circ$ ) Experimental	$2\theta$ Reportado en PDF # 00-021- 1173	$d$ ( $^\circ$ ) Reportado en PDF # 00-021- 1173	Índice Miller
22.66	3.921	22.420	3.962	(0,1,2)
26.89	3.313	26.680	3.338	(2,1,1)
27.9	3.195	27.990	3.185	(3,0,0)
28.2	3.162	*	*	
32.37	2.764	32.400	2.71	(1,2,2)
32.65	2.740	*	*	
35.09	2.555	34.870	2.571	(1,1,3)
35.59	2.521	35.340	2.538	(1,3,1)
38.27	2.350	*	*	
39.98	2.253	39.730	2.267	(3,1,2)
42.69	2.116	42.440	2.128	(3,2,1)
43.54	2.077	43.300	2.008	(4,1,0)
46.49	1.952	46.260	1.961	(2,3,2)
48.96	1.859	48.730	1.867	(2,1,4)
49.72	1.832	49.440	1.82	(3,3,0)

51.8	1.764	51.560	1.771	(2,4,1)
52.4	1.745	52.160	1.752	(5,0,2)
54.67	1.678	54.430	1.684	(1,3,4)
55.16	1.664	54.920	1.67	(4,2,2)
57.35	1.605	57.120	1.611	(4,0,4)
57.84	1.593	57.700	1.596	(1,5,2)
57.99	1.589	*	*	
58.96	1.565	58.750	1.57	(1,2,5)
59.89	1.543	59.680	1.548	(4,3,1)
60.59	1.527	60.360	1.532	(5,2,0)
60.75	1.523	*	*	
64	1.454	63.900	1.456	(3,1,5)
64.22	1.449	*	*	
64.94	1.435	64.730	1.439	(1,6,1)
66.7	1.401	66.480	1.405	(1,1,6)
67.42	1.388	67.220	1.391	(2,4,4)
67.64	1.384	67.660	1.383	(6,1,2)
67.9	1.379	*	*	
68.02	1.377	68.690	1.365	(2,3,5)
69.47	1.352	69.610	1.349	(5,1,4)
69.83	1.346	*	*	
75.04	1.265	74.870	1.267	(7,1,0)
75.9	1.253	75.720	1.255	(4,2,5)
79.07	1.210	78.860	1.213	(5,4,1)
79.28	1.207	79.450	1.205	(6,3,0)
80.66	1.190	80.460	1.193	(4,1,6)
80.87	1.188	81.560	1.179	(4,5,2)
81.76	1.177	*	*	
82	1.174	82.500	1.168	(3,4,5)
83.29	1.159	83.390	1.158	(3,5,4)
83.57	1.156	*	*	
83.99	1.151	83.810	1.153	(8,0,2)
85.14	1.139	84.960	1.141	(3,3,6)
85.81	1.131	85.630	1.133	(6,2,4)

Como se observa, también existen ciertos picos los cuales no tienen coincidencia con el PDF# 00-021-1173 que corresponde al material ternario  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , por ello, se procedió a buscar los valores en la ficha PDF del sulfuro de antimonio (PDF#42-1393), y aquellos valores que coincidieron fueron los siguientes mostrados en la tabla 4.6.

**Tabla 4. 6.** Picos coincidentes del PDF del sulfuro de antimonio (PDF# 42-1393) con la muestra AgSbS-2 ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3/\text{EDA}/140^\circ\text{C}/12\text{ h}$ ).

Experimental AgSbS-2		Valores coincidentes/Aproximados con PDF #42-1393 del Sulfuro de Antimonio			
2 $\theta$		2 $\theta$ Reportado	d (Å)	Intensidad	Índice Miller
28.2		28.072	3.176	16	0 2 1
32.65		32.606	2.744	25	1 4 0
57.99		57.557	1.6	4	5 4 1
60.75		60.632	1.526	16	4 2 2
64.22		64.276	1.448	10	5 1 2
67.9		67.692	1.383	3	4 4 2
69.83		69.818	1.346	8	0 6 2

Además de los picos de difracción correspondientes al  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , existen algunos picos que no pertenecen a ninguna de estas fases, los cuales fueron localizados y se pueden observar en la tabla 4.7.

**Tabla 4. 7.** Picos del difractograma de la muestra AgSbS-2 sintetizada por método solvotermal ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3/\text{EDA}/140^\circ\text{C}/12\text{ h}$ ), que no pertenecen a la fase  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  ni  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Difracción de rayos X muestra AgSbS-2	
2 $\theta$ experimental	
38.27	
57.99	
81.76	
83.57	

Una vez identificados estos picos, se compararon con las demás fases del sistema Ag-Sb-S (previamente mencionados en la tabla 4.4) teniendo nulas coincidencias.

Al obtener estos resultados, se pudo observar que se consiguieron mayor número de picos pertenecientes al material  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  en comparación a la muestra AgSbS-1, lo cual demuestra una mejoría en la obtención de la fase cristalina deseada. Sin embargo se concluyó hacer otra síntesis con la finalidad de obtener el material con mayor pureza, replicando el procedimiento y reactivos de la muestra AgSbS-2, pero cambiando el parámetro de la temperatura de síntesis, que fue de  $140^\circ\text{C}$  a  $180^\circ\text{C}$  para aumentar la cristalinidad y eliminar las fases secundarias que se formaron en el proceso de solvotermal.

#### 4.2.4 Caracterización DRX para la muestra AgSbS-3

En la figura 4.6 (c) se observan picos bien definidos con una muy alta intensidad, lo que confirma la formación del material  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  en fase pirargirita [53] altamente cristalina en estructura trigonal. En la tabla 4.8, se muestran los picos encontrados en el difractograma, se calcularon las distancias interplanares y se asignaron sus respectivos índices de Miller.

**Tabla 4. 8.** Posición de los picos DRX resultantes del difractograma ( $2\theta$  Experimental), distancia interplanar calculada ( $d$  ( $\text{Å}$ ) Experimental), ángulo de difracción y distancia interplanar reportada en el PDF # 00-021-1173 e índices de Miller (hkl) correspondientes para la muestra AgSbS-3.

\*Fase que no corresponde al PDF# 00-021-1173.

$2\theta$ Experimental	$d$ ( $\text{Å}$ ) Experimental	$2\theta$ Reportado en PDF#00- 021-1173	$d$ ( $\text{Å}$ ) Reportado en PDF#00- 021-1173	Índice Miller
22.49	3.950	22.420	3.962	(0,1,2)
22.63	3.926	*	*	*
26.89	3.313	26.680	3.338	(2,1,1)
27.91	3.194	27.990	3.185	(3,0,0)
28.19	3.163	*	*	*
32.35	2.765	32.400	2.761	(1,2,2)
32.61	2.744	*	*	*
34.74	2.580	34.870	2.571	(1,1,3)
35	2.562	*	*	*
35.55	2.523	35.340	2.538	(1,3,1)
37.48	2.398	*	*	*
39.59	2.275	39.730	2.267	(3,1,2)
39.96	2.254	*	*	*
42.68	2.117	42.440	2.128	(3,2,1)
43.31	2.087	43.300	2.088	(4,1,0)
43.51	2.078	*	*	*
45.47	1.993	45.260	2.002	(2,2,3)
45.93	1.974	45.720	1.983	(0,2,4)
46.47	1.953	46.260	1.961	(2,3,2)
48.96	1.859	48.730	1.867	(2,1,4)
49.67	1.834	49.440	1.842	(3,3,0)
51.8	1.764	51.560	1.771	(2,4,1)
52.36	1.746	52.160	1.752	(5,0,2)
52.51	1.741	*	*	*
54.24	1.690	54.030	1.696	(4,1,3)
54.62	1.679	54.430	1.684	(1,3,4)

54.76	1.675	54.920	1.67	(4,2,2)
55.14	1.664	*	*	
55.29	1.660	*	*	*
57.33	1.606	57.120	1.611	(4,0,4)
57.48	1.602	*	*	*
57.81	1.594	57.700	1.596	(1,5,2)
57.96	1.590	*	*	
58.94	1.566	58.750	1.57	(1,2,5)
59.88	1.543	59.680	1.548	(4,3,1)
60.57	1.527	60.360	1.532	(5,2,0)
60.73	1.524	*	*	*
62.95	1.475	62.750	1.48	(3,4,2)
64.01	1.453	*	*	*
64.2	1.450	*	*	*
64.91	1.435	64.730	1.439	(1,6,1)
66.66	1.402	66.480	1.405	(1,1,6)
66.87	1.398	*	*	
67.42	1.388	67.220	1.391	(2,4,4)
67.6	1.385	67.660	1.383	(6,1,2)
67.83	1.381	*	*	
68.86	1.362	68.690	1.365	(2,3,5)
69.46	1.352	69.260	1.355	(5,2,3)
69.79	1.347	69.610	1.349	(5,1,4)
75.06	1.264	*	*	*
75.91	1.252	75.720	1.255	(4,2,5)
79.04	1.211	*	*	*
79.27	1.208	79.450	1.205	(6,3,0)
80.63	1.191	80.460	1.193	(4,1,6)
80.88	1.188	*	*	*
81.73	1.177	81.560	1.179	(4,5,2)
81.97	1.174	*	*	*
83.24	1.160	83.090	1.161	(7,1,3)
83.55	1.156	83.390	1.158	(3,5,4)
85.12	1.139	*	*	*
85.81	1.131	85.630	1.133	(6,2,4)

En la tabla 4.8, se puede observar aún que existen varios picos que no se encuentran en el PDF # 00-021-1173 de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , por lo que se prosiguió a buscar coincidencias con el PDF de Sulfuro de Antimonio (PDF#42-1393), siendo estos los valores coincidentes mostrados en la tabla 4.9.

**Tabla 4. 9.** Picos coincidentes del PDF del sulfuro de antimonio (PDF# 42-1393) con la muestra AgSbS-3 ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3/\text{EDA}/180^\circ\text{C}/12\text{ h}$ ).

Experimental AgSbS-3	Valores coincidentes/Aproximados con PDF #42-1393 del Sulfuro de Antimonio				
2θ	Reportado	d (Å)	Intensidad	índice Miller	
22.63	22.279	3.987	24	2 2 0	
28.19	28.072	3.176	16	0 2 1	
32.61	32.606	2.744	25	1 4 0	
35	35.524	2.525	61	2 4 0	
39.96	39.91	2.257	21	3 4 0	
43.51	43.297	2.088	15	5 2 0	
52.51	52.911	1.729	31	3 5 1	
55.14	55.114	1.665	4	6 1 1	
57.48	57.557	1.6	4	1 7 0/5 4 1	
60.73	60.632	1.526	16	4 2 2	
64.2	64.276	1.448	10	5 1 2	
66.87	66.708	1.401	8	4 7 0	
67.83	67.692	1.383	3	4 4 2	
75.06	75.092	1.264	6	1 1 3	
79.04	79.233	1.208	9	2 7 2	

Con base en los resultados que se obtuvieron se observa que ésta muestra (AgSbS-3) tuvo varios picos coincidentes con el PDF# 42-1393 de sulfuro de antimonio. Sin embargo, aún quedaron ciertos picos los cuales no tuvieron coincidencias con éste, y se pueden observar más a detalle en la tabla 4.10.

**Tabla 4. 10.** Picos del difractograma de la muestra AgSbS-3 sintetizada por método solvotermal ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3/\text{EDA}/180^\circ\text{C}/12\text{ h}$ ), que no pertenecen a la fase  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  ni  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Difracción de rayos X muestra AgSbS-3	
2θ experimental	
37.48	
55.29	
57.96	
64.01	
80.88	
81.97	
85.12	

Una vez reconocidos estos picos, se compararon con las demás fases del sistema Ag-Sb-S (previamente mencionados en la tabla 4.4) teniendo nulas coincidencias.

Al obtener dichos resultados mostrados en la tabla 4.7, se puede concluir, se obtuvieron más picos pertenecientes al material  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , sin embargo, el aumento de temperatura no mejoró la cristalinidad del material, puesto que se exhibieron mayor número de picos no identificados, en comparación de la muestra AgSbS-2. Concluyéndose que, la muestra que obtuvo una mejor cristalinidad fue la muestra AgSbS-2, la cual fue sintetizada con acetato de antimonio a  $140^\circ\text{C}$ .

Para el funcionamiento óptimo de un semiconductor tipo p, es muy importante obtener un material con la mayor pureza y cristalinidad posible, por ello, se consideró modificar el método de preparación de las partículas. En la siguiente sección, se van a presentar los resultados de la muestra obtenida por el método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal.

#### **4.2.1.1 Caracterización de difracción de Rayos-X para la muestra sintetizada por método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal, utilizando etilenglicol como solvente.**

En esta sección se discutirán los resultados de la caracterización de difracción de Rayos-X, así mismo, se presentarán tablas de análisis que muestran ángulos de difracción, cálculos de distancias interplanares e índices de Miller.

Al igual que en la sección anterior, se utilizó el PDF del material  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  (PDF#00-021-1173) para analizar las partículas de la muestra AgSbS-a

La difracción de Rayos-X, es técnica muy significativa para caracterizar las partículas y determinar la fase en la que se encuentra el material y nivel de cristalinidad que posee.

#### **4.3.2 Caracterización DRX para la muestra AgSbS-a**

Una vez que se sintetizó la muestra AgSbS-a, se procedió a mandarlo a la prueba de Rayos-X, obteniéndose el difractograma, mostrado en la figura 4.6 (d):

En la figura 4.6 (d), es evidente la aparición de picos muy intensos y con buena definición [54].

La posición de los picos corresponden con los valores de  $2\theta$  reportados en el PDF# 00-021-1173 del  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , confirmando la formación de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , en fase pirargirita (estructura cristalina trigonal).

A partir del difractograma de la muestra  $\text{AgSbS}$ -a, se realizó un análisis para calcular las distancias interplanares, y hacer la comparación de los ángulos de difracción con los valores estándar que se encuentran en el PDF# 00-021-1173.

En la tabla 4.11, se observa de manera detallada los ángulos que fueron encontrados en el difractograma de la muestra  $\text{AgSbS}$ -a y los respectivos cálculos siguiendo la relación de Bragg.

**Tabla 4. 11.** Posición de los picos DRX resultantes del difractograma ( $2\theta$  Experimental), distancia interplanar calculada ( $d$  (A°) Experimental), ángulo de difracción y distancia interplanar reportada en el PDF # 00-021-1173 e índices de Miller (hkl) correspondientes para la muestra  $\text{AgSbS}$ -a.  
\*Fase que no corresponde al PDF# 00-021-1173.

$2\theta$ Experimental	$d$ (A°) Experimental	$2\theta$ Reportado en PDF#00-021-1173	$d$ (A°) Reportado en PDF#00-021-1173	Índice Miller
22.48	3.95	22.42	3.962	(0,1,2)
25	3.56	*	*	*
26.74	3.33	26.68	3.338	(2,1,1)
27.75	3.21	27.68	3.22	(2,0,2)
28	3.18	27.99	3.185	(3,3,0)
32.22	2.78	32.17	2.78	(1,2,2)
34.95	2.57	34.87	2.571	(1,1,3)
35.42	2.53	35.34	2.538	(1,3,1)
39.81	2.26	39.73	2.267	(3,1,2)
42.5	2.13	42.44	2.128	(3,2,1)
43.38	2.08	43.30	2.088	(4,1,0)
45.35	2.00	45.26	2.002	(2,2,3)
46.37	1.96	46.26	1.961	(2,3,2)
48.82	1.86	48.73	1.867	(2,1,4)
49.54	1.84	49.44	1.842	(3,3,0)
51.66	1.77	51.56	1.771	(2,4,1)
52.25	1.75	52.16	1.752	(5,0,2)
54.51	1.68	54.43	1.684	(1,3,4)

55.02	1.67	*	*	*
57.2	1.61	57.12	1.611	(4,0,4)
57.83	1.59	*	*	*
58.82	1.57	58.75	1.57	(1,2,5)
59.77	1.55	59.68	1.548	(4,3,1)
60.42	1.53	60.36	1.532	(5,2,0)
60.62	1.53	*	*	*
63.91	1.46	63.90	1.456	(3,1,5)
64.09	1.45	*	*	*
66.57	1.40	66.48	1.405	(1,1,6)
67.29	1.39	67.22	1.391	(2,4,4)

En la tabla 4.11, se observa claramente que la gran mayoría de picos encontrados en el difractograma de la figura 4.9 coincidieron con los valores reportados en el PDF#00-021-1173 de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ .

También, se puede notar, que se hallaron escasos valores que son pertenecientes a la fase ortorrómbica de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (PDF#42-1393). En la tabla 4.12, se pueden observar los picos que coincidieron con el sulfuro de antimonio.

**Tabla 4. 12.** Picos coincidentes del PDF del sulfuro de antimonio (PDF# 42-1393) con la muestra  $\text{AgSbS}$ -a sintetizada por método combinatorio y post- solvotermal utilizando EG como solvente a  $180^\circ\text{C}$ , por 6 horas.

Experimental $\text{AgSbS}$ -a	Valores coincidentes/Aproximados con PDF #42-1393 del Sulfuro de Antimonio				
	2 $\theta$ Reportado	d ( $\text{Å}^\circ$ )	Intensidad	índice Miller	
25	25.013	3.557	79	3 1 0	
55.02	55.114	1.665	4	6 1 1	
60.62	60.632	1.526	16	4 2 2	
64.09	64.276	1.448	10	5 1 2	

A partir de esos valores, se puede concluir que la metodología combinatoria de precipitación química y post-solvotermal, que se implementó para la síntesis de las partículas, de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  fue exitosa.

Las partículas presentaron la estructura cristalina pirargirita ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) como fase principal con trazas cantidades de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Por lo tanto, se decidió proceder a las siguientes caracterizaciones ópticas y morfológicas.

### 4.3 Caracterización Óptica Mediante UV-Vis Reflectancia Difusa

Para que un material pueda ser considerado como absorbente de luz, es necesario que éste tenga un fuerte coeficiente de absorción en un amplio rango del espectro solar (rango visible). Las partículas, deben absorber luz en el rango de 400 nm-700 nm.

Los espectros de reflectancia fueron analizados usando la relación de Kubelka-Munk [55] para convertir la reflectancia difusa en una función Kubelka-Munk (equivalente al coeficiente de absorción),  $F(R_\alpha)$ , utilizando la siguiente relación:

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

En donde  $R_\alpha$ , es la reflectancia de la muestra.

La energía de banda prohibida, de las muestras de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , se estimó a partir de la variación de la función Kubelka-Munk en función de la energía del fotón, utilizando la siguiente ecuación:

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

Donde  $hv$ , es la energía del fotón.

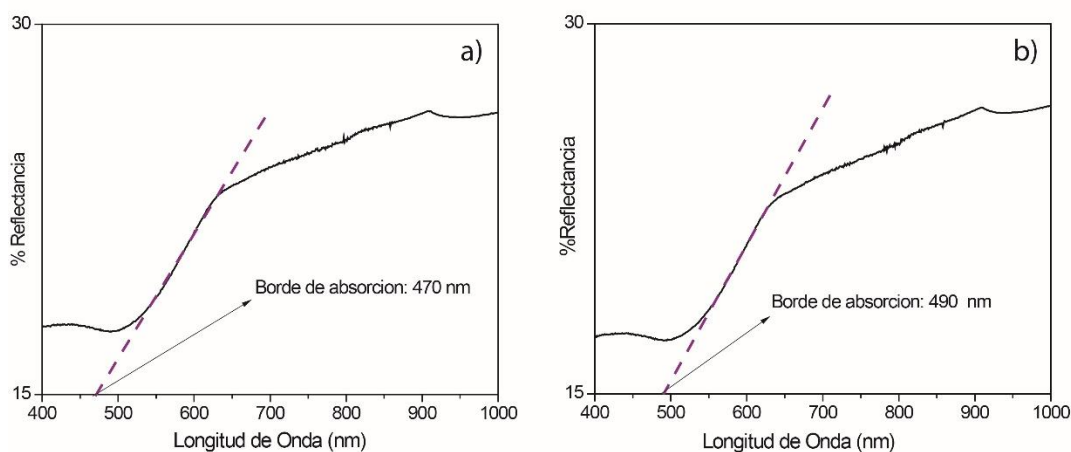
$A$  es una constante de proporcionalidad.

$E_g$ , es la banda prohibida del semiconductor.

### 4.3.1 Caracterización DRS para las muestras sintetizadas por método solvotermal AgSbS-1 y AgSbS-2 utilizando etilendiamina como solvente.

En este apartado, se van a presentar los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de las muestras AgSbS-1 y AgSbS-2, y también las gráficas que se hicieron para determinar el band-gap.

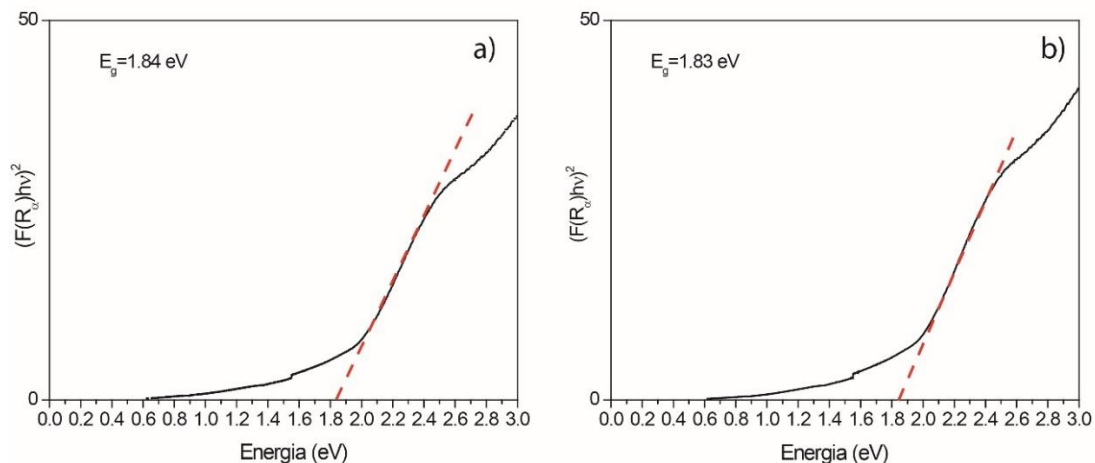
A continuación, en la figura 4.7, se muestran los espectros de reflectancia difusa de las muestras AgSbS-1 y AgSbS-2.



**Figura 4. 7.** Espectros de reflectancia difusa en el rango UV-Vis de las partículas de  $Ag_3SbS_3$ : a) Muestra AgSbS-1 ( $SbCl_3$ / EDA /140°C/12 h), b) muestra AgSbS-2 ( $Sb(CH_3CO_2)_3$  / EDA /140°C/12 h).

Se observa que el borde de absorción de la muestra AgSbS-1(a), es de 470 nm, mientras que para AgSbS-2, es de 490 nm, lo cual indica que ambas muestras absorben la luz visible.

La figura 4.8, muestra las gráficas de  $[F(R_\infty) hv]^2$ , vs  $hv$  de las muestras AgSbS-1 y AgSbS-2 respectivamente, para determinar la banda prohibida de energía asociada con la transición directa.



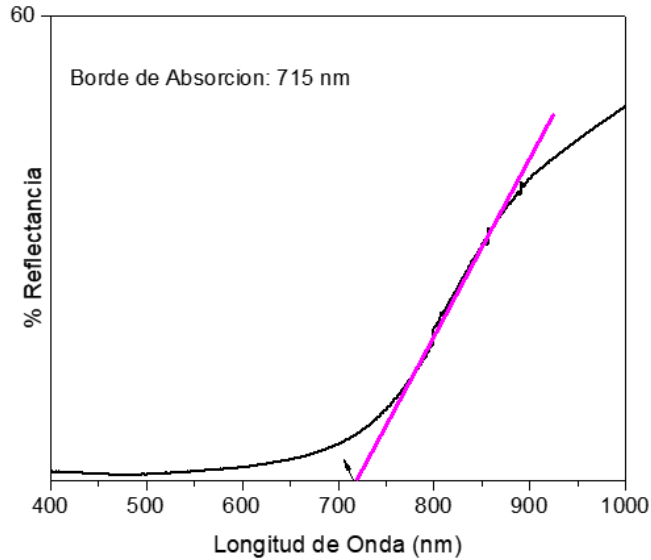
**Figura 4. 8.** Graficas Kubelka-Munk para la estimación del valor de banda prohibida de las muestras  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ : a) Muestra  $\text{AgSbS-1}$  ( $\text{SbCl}_3$  /EDA /140°C/12 h), b) muestra  $\text{AgSbS-2}$  ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$  / EDA /140°C/12 h).

Para tener una estimación aproximada de los valores del  $E_g$ , se realizó una extrapolación de la parte lineal de la gráfica al eje de energía ( $h\nu$ ) como se muestra en la figura 4.8. El valor de  $E_g$  estimado a partir de la gráfica Kubelka-Munk es de 1.84 eV para la muestra  $\text{AgSbS-1}$ , y 1.83 eV para la muestra  $\text{AgSbS-2}$ .

Se puede observar que ambos valores de banda prohibida son muy cercanos uno del otro, difiriendo únicamente por una centésima. Estos valores de banda prohibida, coinciden con los valores reportados en la literatura [25] e indican que el material posee propiedades ópticas adecuadas para ser considerados como material absorbente en celdas fotovoltaicas de película delgada.

#### **4.3.2 Caracterización DRS para la muestra sintetizada por método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal $\text{AgSbS-a}$ utilizando etilenglicol como solvente.**

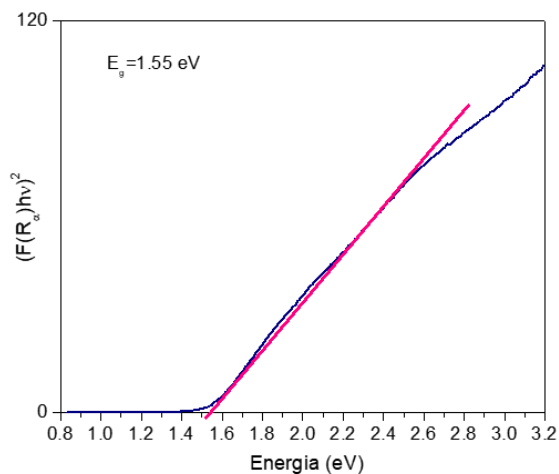
Para la muestra  $\text{AgSbS-a}$ , muestra que fue sintetizada por el método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal, se determinó el borde de absorción a partir de su espectro de reflectancia difusa, obteniéndose una gráfica como la que se muestra en la figura 4.9.



**Figura 4. 9.** Espectro de reflectancia difusa en el rango UV-Vis de las partículas de  $Ag_3SbS_3$  de la muestra AgSbS-a sintetizada por el método combinatorio de precipitación química con  $SbCl_3$  a  $160^\circ C$  por 1 h y post-solvotermal a  $180^\circ C$  por 6 h, utilizando EG como solvente.

Como se puede observar en la figura 4.9, el borde de absorción para la muestra AgSbS-a, es de 715 nm.

Del mismo modo, para obtener una estimación aproximada de valores del  $E_g$ , se realizó una extrapolación de la parte lineal de la gráfica al eje  $(h\nu)$  como se muestra en la figura 4.10. El valor de la banda prohibida ( $E_g$ ) estimado a partir de la gráfica Kubelka-Munk es de 1.55 eV para dicha muestra, coincidiendo con los valores reportados en la literatura [20].



**Figura 4. 10.** Gráfica Kubelka-Munk para la estimación del valor de banda prohibida de las partículas de  $Ag_3SbS_3$  de la muestra AgSbS-a sintetizada por el método combinatorio de precipitación química con  $SbCl_3$  a  $160^\circ C$  por 1 h y post-solvotermal a  $180^\circ C$  por 6 h, utilizando EG como solvente.

Las partículas de  $Ag_3SbS_3$ , en las tres muestras (AgSbS-1, AgSbS-3 y AgSbS-a) previamente medidas, presentaron un borde de absorción en un rango de 400 nm-750 nm, lo que indica que las muestras AgSbS-1, AgSbS-3 y AgSbS-a, son capaces de absorber luz en el rango visible.

Gracias a la caracterización DRS por UV-vis, se pudieron determinar las propiedades ópticas del material, la banda prohibida directa estimada a partir de Kubelka Munk, fue determinada en un rango de 1.55-1.83 eV.

Se puede concluir que debido a las propiedades ópticas que caracterizan las partículas de  $Ag_3SbS_3$ , son aptas para fungir como material absorbente.

#### 4.4 Caracterización Morfológica mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En esta sección, se expondrán los resultados que se obtuvieron de la caracterización de SEM, la cual determinará el tamaño y morfología de las partículas de  $Ag_3SbS_3$ ,

Las pruebas fueron realizadas en el laboratorio del Dr. Rutilo Silva González, ubicado en el Instituto de Física de la BUAP en C.U. y en el Laboratorio de SEM del Centro de Investigaciones en Óptica (CIO).

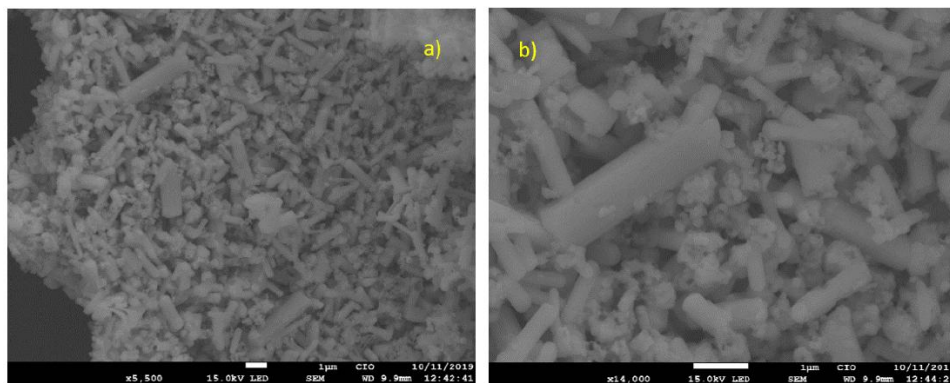
Se presentarán las caracterizaciones SEM de aquellas muestras que presentaron mejores características en cuanto a fase cristalina evaluadas por espectroscopía Raman y difracción de Rayos-X, éstas son las muestras sintetizadas con acetato de antimonio a distintas temperaturas (AgSbS-2 y AgSbS-3) y la muestra sintetizada por el método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal (AgSbS-a).

#### **4.4.1 Caracterización SEM para la muestra AgSbS-2 sintetizada por método solvotermal utilizando etilendiamina como solvente a 140°C.**

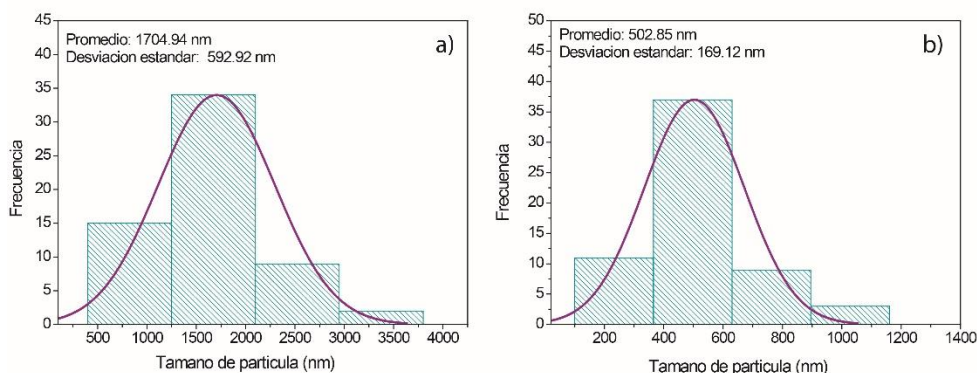
En la figura 4.11, se presentan las imágenes típicas de SEM de las partículas de AgSbS-2 (en diferentes ampliaciones) la cual fue sintetizada con acetato de antimonio a 140°C por el método solvotermal, utilizando EDA como solvente.

Las estructuras presentaron una morfología tipo rodillos con dimensiones promedio de 1704.94 nm (1.7µm) de largo y 502.85 nm de ancho, e igualmente se observaron quasi-esferas con promedios de aproximadamente 461.01 nm de diámetro.

Así mismo, se realizó la distribución de tamaño de partículas midiendo 60 partículas para dicha muestra y en la figura 4.12, se muestran los histogramas de distribución de tamaño correspondiente a la muestra. Debido a la forma unidimensional de las muestras, se midieron tanto longitudes como los anchos de las partículas de la micrografía, midiendo de forma manual las 60 partículas con un vernier digital y utilizando el software OriginPro 8, se realizaron los histogramas de las dos dimensiones, tal como se muestran en las figuras 4.12 (a) y 4.12 (b) respectivamente.



**Figura 4. 11.** Imágenes típicas SEM de las partículas de  $Ag_3SbS_3$  de la muestra AgSbS-2 ( $Sb(CH_3CO_2)_3/EDA/140^\circ C/12\ h$ ) en diferentes ampliaciones a) x5, 500; b) x14, 000



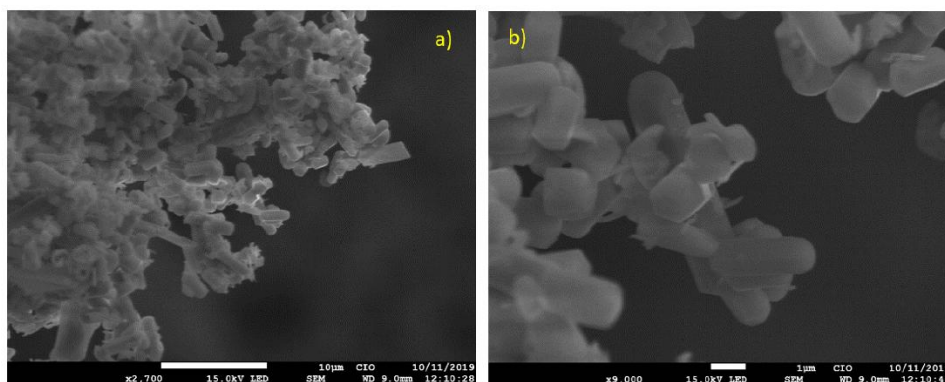
**Figura 4. 12.** Histograma de distribución de tamaño de partículas de  $Ag_3SbS_3$ , de la muestra AgSbS-2. a) longitud promedio de los rodillos. b) ancho promedio de los rodillos.

A partir de los histogramas presentados en la figura 4.12(a), se puede observar que la longitud de los rodillos, presentó una desviación estándar de 592.92 nm, mientras que el ancho de éstos (figura 4.12 (b)) tuvo una desviación estándar de 169.12 nm.

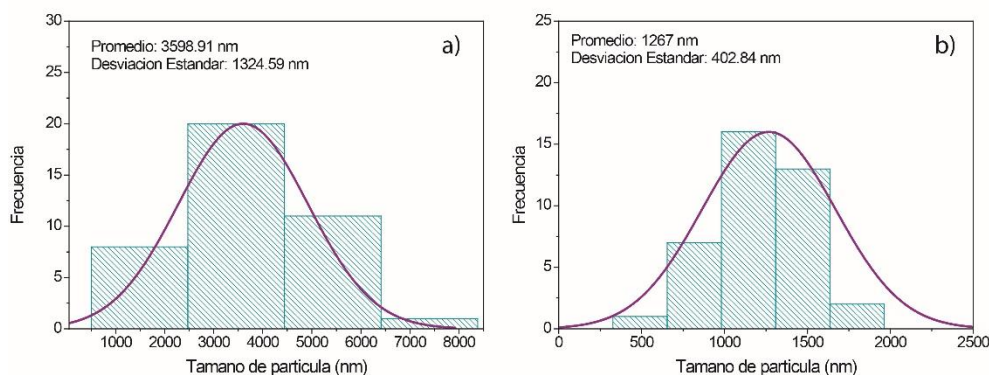
#### 4.4.2 Caracterización SEM para la muestra AgSbS-3 sintetizada por método solvotermal utilizando etilendiamina como solvente a $180^\circ C$ .

En la figura 4.13, se presentan las imágenes típicas de SEM de la muestra AgSbS-3 en diferentes magnificaciones, como se observa en dichas imágenes, las partículas de presentaron una morfología tipo rodillos, con un largo promedio de 3598.91nm ( $3.6\ \mu m$ ) y un ancho promedio de 1267nm ( $1.27\ \mu m$ ). Igualmente se observan partículas quasi-esféricas de aproximadamente 1113.84 nm ( $1.113\ \mu m$ ) de diámetro.

Así mismo, se realizó la distribución de tamaño de partículas midiendo 40 de éstas. En la figura 4.14, se muestran los histogramas de distribución de la longitud y el ancho.



**Figura 4. 13.** Imágenes típicas SEM de las partículas de  $Ag_3SbS_3$  de la muestra AgSbS-3 ( $Sb(CH_3CO_2)_3/EDA/180^\circ C/12\ h$ ), tomada diferentes ampliaciones. a) x2,700; b) x9,000.



**Figura 4. 14.** Histograma de distribución de tamaño de partículas de  $Ag_3SbS_3$ , de la muestra AgSbS-3. a) longitud promedio de los rodillos. b) ancho promedio de los rodillos.

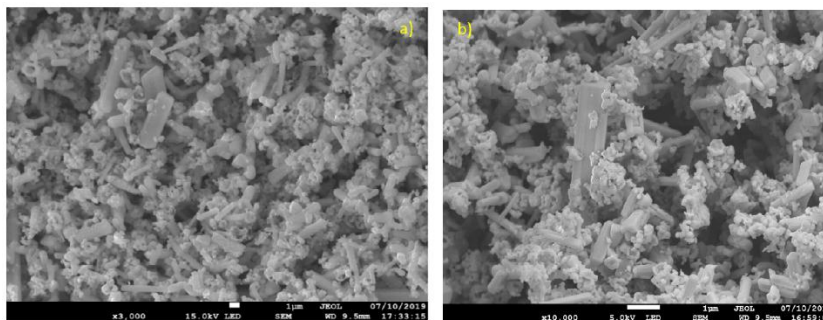
Al obtener dichos histogramas de distribución de tamaño, se puede observar que la desviación estándar que presentó la longitud de los rodillos fue de 1324.54 nm (1.32  $\mu m$ ), mientras que el ancho de partículas presentaron una desviación de 402.84 nm.

Como se puede observar, el aumento de temperatura en el proceso solvotermal de la muestra AgSbS-3, ocasionó el aumento significativo en las dimensiones de la estructura.

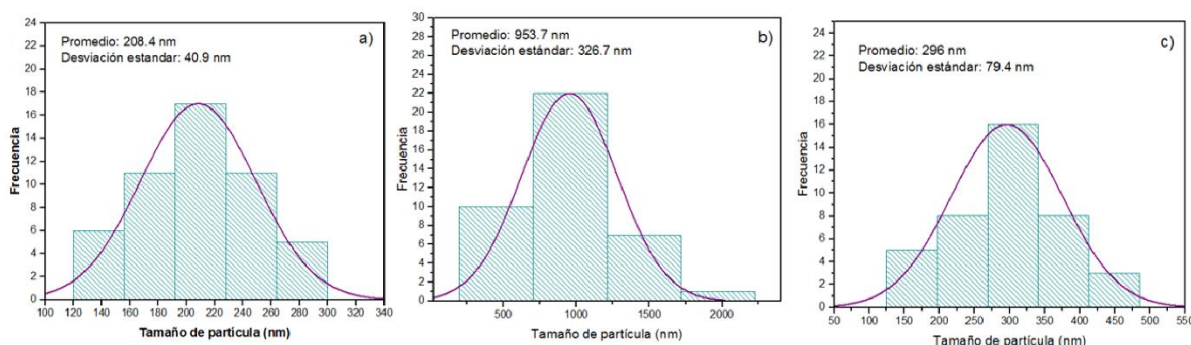
#### 4.4.3 Caracterización SEM para la muestra AgSbS-a sintetizada por método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal utilizando etilenglicol como solvente.

En la figura 4.15, se observan las imágenes típicas del SEM de las partículas de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , de la muestra  $\text{AgSbS-a}$ , con sus respectivos histogramas de distribución de tamaño, mostrados en la figura 4.16.

En el caso que corresponde a la muestra  $\text{AgSbS-a}$ , cuyas condiciones de síntesis fueron el método combinatorio de precipitación química a  $160^\circ\text{C}$  por 1 hora y post-solvothermal a una temperatura de  $180^\circ\text{C}$  por 6 horas con EG como solvente, las estructuras presentaron dos tipos de morfologías, las cuales se describen como rodillos con dimensiones promedio de  $953.71\text{ nm}$  de largo, y  $296.06\text{ nm}$  de ancho; y quasi-esferas cuyo diámetro promedio fue de  $208.36\text{ nm}$ .



**Figura 4. 15.** Imágenes típicas SEM de las partículas de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  de la muestra  $\text{AgSbS-a}$ . a)  $\times 3,000$ ; b)  $\times 10,000$ .



**Figura 4. 16.** Histograma de distribución de tamaño de partículas de  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , de la muestra  $\text{AgSbS-a}$ , sintetizada por el método combinatorio de precipitación química con  $\text{SbCl}_3$  a  $160^\circ\text{C}$  por 1 h y post-solvothermal a  $180^\circ\text{C}$  por 6 h, utilizando EG como solvente. a) Tamaño de las quasi-esferas, b) longitud promedio de los rodillos, c) ancho promedio de los rodillos.

Una vez obtenidos los histogramas de distribución de tamaño de las partículas de la muestra  $\text{AgSbS-a}$ , se observa que el diámetro de las quasi-esferas presentaron una

desviación estándar de 40.9 nm, el largo de los rodillos tuvieron una desviación estándar de 326.7 nm y el ancho de estos presentaron una desviación estándar de 79.4 nm.

Como se puede observar, el cambio en la metodología de síntesis (método combinatorio y post-solvotermal), alteró significativamente el tamaño de las partículas, presentando morfologías notablemente menores.

En la tabla 4.13, se muestra un resumen del tamaño de las morfologías que presentaron las muestras caracterizadas (AgSbS-a, AgSbS-2, AgSbS-3).

**Tabla 4. 13.** Resumen del tamaño de las morfologías de las muestras AgSbS-2, AgSbS-3 y AgSbS-a.

<b>Resumen del tamaño de las morfologías</b>			
<b>Muestra</b>	<b>Largo</b>	<b>Ancho</b>	<b>Quasi-esferas</b>
<b>AgSbS-a</b>	953.71 nm	296.06 nm	208.36 nm
<b>AgSbS-2</b>	1704.94 nm ~1.70 $\mu$ m	502.85 nm	461.01 nm
<b>AgSbS-3</b>	3598.91 nm; ~ 3.6 $\mu$ m	1267 nm~1.26 $\mu$ m	1113.84 nm~1.11 $\mu$ m

Como se observa en la tabla 4.13, la muestra que obtuvo mayores dimensiones fue la muestra AgSbS-3 (método solvotermal con acetato de antimonio a 180°C por 12 horas con etilendiamina como solvente), seguida de la muestra AgSbS-2 (método solvotermal con acetato de antimonio a 140°C por 12 horas con etilendiamina como solvente), y las partículas que presentaron una morfología menor, fue la AgSbS-a (método combinatorio de precipitación química a 160°C por 1 hora y post-solvotermal a 180°C por 6 horas con etilenglicol como solvente).

## 4.5 Caracterización de composición Química Mediante EDS

En este apartado, se presenta la caracterización que determina la composición química elemental del material  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . Este análisis fue realizado en diferentes regiones de la muestra (7 regiones), seleccionados aleatoriamente, con la finalidad de obtener una correlación representativa de valores que describen la superficie, además de comprobar la homogeneidad en cuanto a composición químicas de la muestra.

Debido a que la muestras  $\text{AgSbS}$ -a, se considera como una muestra óptima por no contener fases secundarias (excepto por el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en cantidades trazas), se realizó la medición de EDS sólo de dicha muestra.

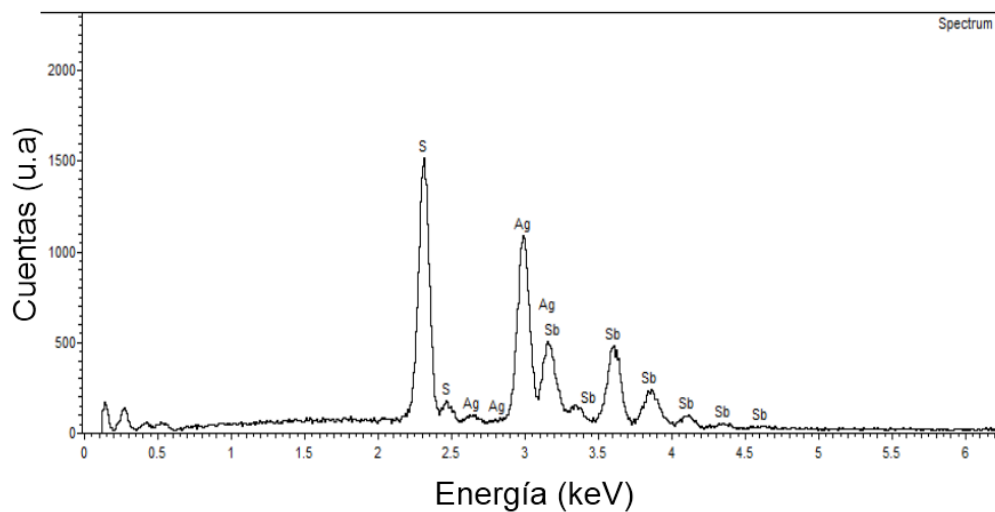
### 4.5.1 Caracterización EDS para la muestra sintetizada por método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal $\text{AgSbS}$ -a utilizando etilenglicol como solvente.

Las mediciones EDS, fueron realizadas para evaluar cuantitativamente la composición química de las muestras en porcentajes atómicos, En la figura 4.17, se presenta uno de los espectros típicos de EDS obtenido de muestra  $\text{AgSbS}$ -a, sintetizada por el método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal.

En el espectro se pueden observar los picos de emisión característicos de los elementos Ag, Sb y S y no se encontró ningún otro elemento que no pertenece a este sistema.

Para esta muestra se realizaron 7 diferentes mediciones en diferentes regiones de la muestra para verificar la homogeneidad de la composición química de las muestras.

En la tabla 4.14 se presentan los porcentajes atómicos cuantitativos de los elementos de la plata, antimonio y azufre presentes en la muestra  $\text{AgSbS}$ -a. Los valores del porcentaje atómico de cada elemento son el promedio de las siete diferentes mediciones que se realizaron en la muestra.



**Figura 4. 17.** Espectro EDS de las partículas de  $Ag_3SbS_3$  de la muestra AgSbS-a

**Tabla 4. 14.** Promedio de porcentaje (%) atómico de la muestra AgSbS-a.

<b>Elementos</b>	<b>Promedio (atm%)</b>
<b>Ag</b>	<b>33.64</b>
<b>Sb</b>	<b>19.88</b>
<b>S</b>	<b>46.47</b>

Los porcentajes atómicos experimentales de Ag : Sb : S fueron de 33.6 : 19.88 : 46.47 comprando con la proporción ideal de Ag : Sb : S de 42.8 : 14.28 : 42.8, por lo que se observa que hay una ligera desviación de la estequiometría ideal.

# CAPÍTULO IV

## Conclusiones

En esta sección se presentan las conclusiones deducidas a partir de la discusión de los resultados de este trabajo de investigación.

- Con el método solvotermal, se logró obtener el material  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  presentando fases secundarias de sulfuro de antimonio.
- Las muestras obtenidas con el método solvotermal y el precursor del acetato de antimonio presentan mejores espectros Raman de mayor intensidad comparados con las muestras crecidas usando el precursor cloruro de antimonio, lo que indica una mayor cristalinidad.
- En el proceso solvotermal, la etilendiamina jugó un papel muy importante, pues ésta no sólo sirve como solvente, sino también como un excelente agente complejante. Esta propiedad es de gran ventaja para evitar la formación de fases secundarias y ayuda a controlar la cinética de reacción, asegurando la formación de fase ternaria.
- Con el método combinatorio de precipitación química y post-solvotermal se obtuvieron partículas sin fases secundarias, es decir, con un mayor grado de pureza, evidenciadas por las técnicas de DRX y Raman.
- El etilenglicol como solvente desempeña un rol muy importante, pues favorece la morfología de las partículas debido a sus propiedades químicas y físicas.
- El valor de energía de banda prohibida de la muestra optimizada (AgSbS-a) que se obtuvo fue de  $\sim 1.55$  eV, siendo un valor óptimo para su futura aplicación como capa absorbente en celdas fotovoltaicas de película delgada.
- Se presentaron dos tipos de morfologías en las partículas de la muestra optimizada (AgSbS-a) las cuales fueron rodillos y quasi-esferas.

## **Trabajos a futuro**

- Eliminar las fases trazas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en la muestra optimizada.
- Alcanzar mayor cristalinidad.
- Optimización de la morfología.
- Elaboración de tintas.
- Deposición en película delgada.
- Realizar caracterización eléctrica.

# Referencias

- [1] SENER. *Reporte de Avance de Energías Limpias Primer Semestre 2018*. (2018). 05, 09-10.
- [2] J. Zarco. *4,057 MW: Récord en la capacidad instalada de Energía Fotovoltaica en México*. (2019). PV Magazine.
- [3] World Energy Council. *World Energy Resources 2013 Survey*. (2013). Cap 8, 2.
- [4] SENER. *Prospectivas del Sector Energético 2012-2026*. (2012).21.
- [5] INNCOM. *Estudio del Estado de Arte: Energía Solar Fotovoltaica*. (2016). 4.
- [6] W.A Vallejo. Síntesis de capas buffer para celdas solares de película delgada. *Revista Elementos*. Vol. 2 Num. 1 (2012). 85-86.
- [7] M. Tawheed Kibria, A. Ahammed, S.M. Sony, F. Hossain, *A Review: Comparative studies on different generation solar cells technology*. Int. Conf. Environ. Asp. Bangladesh. (2014) 51–53.
- [8] A. Fernández Muerza. *Paneles solares: así evolucionan*. Eroski Consumer. Medioambiente Energía y Ciencia. (2009).
- [9] K. D. G. Imalka Jayawardena, L. J. Rozanski, C. A. Mills, M.J. Beliatis, N. Aamina Nismy and S. Ravi P. Silva. *'Inorganics-in-Organics': recent developments and outlook for 4G polymer solar cells*. RCS Publishing. (2013). 8411-8427.
- [10] R. D. Tomlinson, A. E. Hill, R. D Pilkington. *Ternary and Multinary Compounds*. Institute of Physics Publishing (1998). 289.
- [11] A. Arce-Plaza, F. Sánchez-Rodríguez, M. Courel-Piedrahita, O. Vigil Galán, V. Hernandez-Calderón, S. Ramirez-Velasco, M. Ortega López. *CdTe Thin Films: Deposition Techniques and Applications*. Coatings and Thin-Film Technologies. (2018). 2-17.
- [12] J. O. González Garza, *Películas delgadas de seleniuro de plata y antimonio por medio de la combinación de baño químico y evaporación térmica para aplicaciones fotovoltaicas*. (2010). 34.

- [13] J.L. Balenzategui Manzanares. *Tecnologías Fotovoltaicas en Lámina Delgada*. CIEMAT. Escuela de Negocios (2008). 1-7.
- [14] M. Pal, Y. Torres Luna, R Silva González, NR Mathews, F Paraguay-Delgado, U Pal. *Phase controlled synthesis of CuSbS<sub>2</sub> nanostructures: Effect of reaction conditions on phase purity and morphology*. Materials and Design. (2017), 136, 165-173.
- [15] F.E. Loranca-Ramos, C.J. Diliegros-Godines, R. Silva González, M. Pal. *Structural, optical and electrical properties of copper antimony sulfide thin films grown by a citrate-assisted single chemical bath deposition*. Applied Surface Science. Vol. 427 (2018). 1099-1106.
- [16] M. Pal, N.R. Mathews, R.S. Gonzalez, X. Mathew. *Synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanocrystals by solvothermal method*. Thin Solid Films. Vol. 535 (2013). 78-82.
- [17] C. J Diliegros-Godines, J. Santos Cruz, N.R. Mathews, M. Pal. *Effect of Ag doping on structural, optical and electrical properties of antimony sulfide thin films*. Journal of Materials Science. Vol.53, No. 16 (2018), 11562-11573.
- [18] M. Pal, A. Martinez Ayala, N.R. Mathews, X. Mathew. *Synthesis and Characterization of SnS Nanoparticles Through a Non-aqueous Chemical Route for Depositing Photovoltaic Absorber Layers*. Journal of Nano Research. Vol. 28 (2014). 91-99.
- [19] L. Panchenko, H. Khlyap, V. Laptev. *Nanostructural pulse laser-deposited Ag(Tl)SbS semiconductor thin films:Growth dynamics, structural and electrical properties*. Applied Surface Science. Vol. 255 (2009). 5256-5259.
- [20] C-L Chou, N. Suriyawong, B. Aragaw, J-B Shi, M-W Lee. *Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> Liquid-Junction Semiconductor-Sensitized Solar Cells*. Journal of the Electrochemical Society. Vol 163, No. 6 (2016). 445-449.
- [21] Q. Di. J. Wang, Z. Zhao, J. Lui, M.Xu, H.Rong, W.Chen, J. Zhanng. *Near-Infrared Luminescent Ternary Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> Quantum Dots by in situ Conversion of Ag Nanocrystals with Sb(C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>COOS)<sub>3</sub>*. ChemPubSoc. 24 (2018). 18643-18647.
- [22] H. Su., Y. Xie, S. Wan, B. Li, Y. Qian. *A novel one-step solvothermal route to nanocrystalline CuSbS<sub>2</sub> and Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>*. Solid State Ionics. Vol 123. (1999). 319-324.

- [23] J. Zhong, J. Hu, W. Cai, F. Yang, L. Liu, H. Liu, X. Yang, X. Liang, W. Xiang. *Biomolecule-assisted synthesis of  $Ag_3SbS_3$  nanorods*. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 510. (2010). 15-19.
- [24] M. Guisain, P. Rwat, N. Rajaman. *Soft chemical synthesis of  $Ag_3SbS_3$  with efficient and recyclable visible light photocatalytic properties*. Materials Research Bulletin. Vol. 60. (2014). 872-875.
- [25] A. Tubtimtae, C. L. Huang, J-B. Shi, M-W. Lee.  *$Ag_3SbS_3$  thin films formed by annealing hydrothermally synthesized  $Ag_3SbS_3$  nanoparticles*. Materials Research Bulletin. (2016).58-60.
- [26] Y. Xu, L. Yuan, R. Xie, L. Wang, Q. Liang, Z. Geng, H. Liu, K. Huang. *Shape Control of Ternary Sulfide Nanocrystals*. Cryst. Growth Des. Vol. 18. No. 2 (2018). 864–871.
- [27] T. Daniel, S.T. Nishanthi, K. Mohanraj, G. Sivakumar. *Influence of film thickness variation on the photo electrochemical cell performances of  $Ag_3SbS_3$  thin films*. Vacuum Vol. 161 (2019). 138-142.
- [28] R. Zanella. Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando su forma y tamaño. Mundo Nano. Vol.5, No. 1 (2012). 69-81.
- [29] Y. Mao, T-J. Park, F. Zhang, H. Zhou, S.S.Wong. *Environmentally Friendly Methodologies of Nanostructure Synthesis*. Small. Vol. 3 No.7 (2007). 1122-1139.
- [30] E. Smith, G.Dent. Modern Raman- A Practical Approach. John Wiley & Sons (2005). 151.
- [31] C.R Brundle, C.A. Evans, S. Wilson. *Encyclopedia of Materials Characterization*. Butterworth- Heinemann. Greenwich (1992). 430.
- [32] J. Otero, V.Gutierrez Cano. *Espectroscopía Raman: Fundamento y Aplicaciones*. (2014) 1-16.
- [33] R. Perez Pueyo. *Fundamentos de Espectroscopía Raman*. Cap. 1. 10-14. Consultado el 24/08/19.
- [34] Encyclopaedia Britannica, Inc. Raman Effect. Encyclopaedia Britannica (2014). Consultado el 29/10/19.

- [35] S.A. Pérez Padilla, M.J. Villaseñor Bautista. Aplicación móvil para construir condiciones iniciales de dinámica molecular aplicadas a redes cristalinas: Redes de Bravais. Instituto Politécnico Nacional (2015).1-113.
- [36] M.S. Yactaya Yaranga. Síntesis y caracterización de magnetita nanoestructurada. Universidad Nacional de San Marcos, Perú. (2018). 23.
- [37] C. Sanjuán Fernandez. La microscopía electrónica de barrido SEM (I) concepto y usos. Patología+Rehabilitación+Reconstrucción. Consultado el día 29/08/19.
- [38] Y.Torres Luna. *Síntesis controlada de las nanopartículas de CuSbS<sub>2</sub> para aplicaciones fotovoltaicas*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (2016). 1-54.
- [39] E.N Kaufmann. Characterization of Materials. John Wiley and Sons Publications. Vol.1 (2003). 1135.
- [40] S. Ebraheem, A.El-Said. "*Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Measurements of Irradiated Lead Borate Glass System Doped with TiO<sub>2</sub> by Using Diffuse Reflectance Technique*". *Materials Sciences and Applications*. Vol. 4 (2013) 324-329.
- [41] R.A Smith. "*Semiconductors*". Cambridge University Press. Cambridge UK. 2<sup>nd</sup> Edition (1978), 94-102.
- [42] P. Parhi, V. Manivann. "*Novel microwave initiated solid-state metathesis synthesis and characterization of lanthanide phosphates and vanadates, LMO<sub>4</sub> (L=Y, La and M=V, P)*". *Solid State Sciences*. Vol.10 (2008). 1012-1019.
- [43] N. Kislov, S. S.Srinivasan, Y. Emirov, E.K. Stefanakos. "Optical absorption red and blue shifts in ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles". *Materials Science and Engineering B*. Vol.153 (2008). 70-77.
- [44] V. Manivann, P.Pardhi, J.Howard. "*Mechanochemical metathesis synthesis and characterization of nano-structured MnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> \* xH<sub>2</sub>O (x=2,4)*". *Journal of Crystal Growth*. Vol.310 (2008). 2793-2799.
- [45] Z. Zhang, Y. Fu, C. Zhou, Y. Lai. "Facile Synthesis of CuSbS<sub>2</sub> Blocks, and Their Lithium Ion Storage Performance". *Journal of Electronical Materials*". Vol.44 (2014). 252-257.

- [46] V.M.López de los Ríos. *Simulación del proceso de producción del etilenglicol en estado estacionario utilizando el programa ASPEN HYSYS versión 8.0*. Universidad de San Carlos de Guatemala (2017). 16.
- [47] H.H. Byer, L.C. Bobb, I.Lefkowitz, S. Bascom, Deaver Jr. *Raman and far-infrared spectra of proustite ( $Ag_3AsS_3$ ) and pyrargyrite ( $Ag_3SbS_3$ )*. *Ferroelectrics* Vol.5, No. 1 (1973). 207-217.
- [48] P.J.S. Ewen, W. Taylor, G.L. Paul. *A Raman scattering study of phase transitions in proustite ( $Ag,AsS_3$ ) and pyrargyrite ( $Ag,SbS_3$ )*. *Solid State Physics*. Vol. 16 (1983).6475-6490.
- [49] P.Makreski, G. Jovanovski, B.Minceva-Sukarova, B. Soptrajanov, A. Green, B.Engelen, I. Grzetic. *Vibrational spectra of  $M_3^I M^{III} S_3$  type synthetic minerals ( $M^I = Tl$  or  $Ag$  and  $M^{III} = As$  or  $Sb$ )*. *Vibrational Spectroscopy*. Vol. 35 (2004). 59-65.
- [50] P.J.S. Ewen, T. Hant W. Taylor. *Temperature dependence of linewidths in the raman spectrum of pyrargyrite ( $Ag_3SbS_3$ )*. *Solid State Communication*. Vol. 52 No.12 (1984). 1041-1044.
- [51] S. Parajuli, P. Chhetri, K. K. Barakoti, W. L. Stephenson, M. A. Alpuche-Aviles. *Photoelectrochemical Study of Pyrargyrite in Acid Media*. *Journal of the Electrochemical Society*. Vol. 162, No.3 (2015). 179-185.
- [52] S. Parajuli, P. Chhetri, W. L. Stephenson, M. A. Alpuche-Aviles. *Synthesis and Preliminary Photoelectrochemical Study of Silver Antimony Sulfide Semiconductor*. *ECS Transactions*. Vol. 58, No. 30 (2014). 53-61.
- [53] H. Khylap, L. Panchenko, V. Laptev, P. Shkumbatiuk, V. Bilozertseva. *Laser Deposited  $Ag_3SbS_3$  and  $Tl_3SbS_3$  Nanoscale Thin Films as Potential Electric Field Sensors*. *Materials Research Society*. Vol. 951 (2007). 1-8.
- [54] T.D, J.H, K.M, G.S.  *$AgSbS_2$  and  $Ag_3SbS_3$  absorber materials for photovoltaic applications*. *Materials Chemistry and Physics* (2016) 1-7.
- [55] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, and U. Pal. *Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures*. *Revista Mexicana de Física*. Vol. 53, No. 5 (2006). 18-22.