

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
ESCUELA DE GRADUADOS EN CIENCIAS**



**Influencia del intercrecimiento en las propiedades
termoeléctricas de hilos de Sb_2S_3 sintetizados
vía solvotermal**

POR

OLGA ESTEFANY GUTIÉRREZ GARZA

**DOCTORADO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

Monterrey, Nuevo León; Febrero de 2025

**INFLUENCIA DEL INTERCRECIMIENTO EN LAS PROPIEDADES
TERMOELÉCTRICAS DE HILOS DE Sb_2S_3 SINTETIZADOS VÍA SOLVOTERMAL**

Revisión de la Tesis:

DRA. LORENA LETICIA GARZA TOVAR
Asesor de la tesis

DR. ENRIQUE QUIROGA GONZÁLEZ
Co-Asesor de la Tesis

DRA. YOLANDA PEÑA MENDEZ
Comité Tutorial

DRA. NORA ALEIDA GARCÍA GÓMEZ
Comité Tutorial

DR. EDUARDO M. SÁNCHEZ CERVANTES
Comité Tutorial

DRA. RUBÍ AGLAE HERNÁNDEZ CARRILLO
Comité Tutorial

DR. RAÚL LUCIO PORTO
Comité Tutorial

DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS
Sub-directora de Posgrado

**INFLUENCIA DEL INTERCRECIMIENTO EN LAS PROPIEDADES
TERMOELÉCTRICAS DE HILOS DE Sb_2S_3 SINTETIZADOS VÍA SOLVOTERMAL**

Aprobación de la tesis:

DRA. LORENA LETICIA GARZA TOVAR
Presidente

DRA. YOLANDA PEÑA MENDEZ
Secretario

DRA. NORA ALEIDA GARCÍA GÓMEZ
Vocal

DR. EDUARDO M. SÁNCHEZ CERVANTES
Vocal

DRA. RUBÍ AGLAE HERNÁNDEZ CARRILLO
Vocal

DR. RAÚL LUCIO PORTO
Vocal

DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS
Sub-Directora de Posgrado

RESUMEN

Olga Estefany Gutierrez Garza

Fecha de Graduación: Diciembre, 2024

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Influencia del inter-crecimiento en las propiedades termoeléctricas de hilos de Sb_2S_3 sintetizados vía solvotermal.

Número de páginas:

Candidato para el grado de Doctorado en Ciencias con orientación en Química de los Materiales

Área de Estudio: Síntesis de materiales inorgánicos funcionales

Propósito y Método del Estudio: El trabajo trata sobre la síntesis de Sb_2S_3 (estibna) con morfología de hilos simples e interconstituidos, mediante síntesis solvotermal, para estudiar el efecto del intercrecimiento en las propiedades termoeléctricas del compuesto. Para la síntesis de Sb_2S_3 de agujas intercrecidas se utilizó $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{K}_2\text{O}_{15}\text{Sb}_2$, como precursor de Sb, en tanto que se usó SbCl_3 para producir agujas individuales. En ambos casos se usó CS_2 como precursor de azufre y etilenglicol como disolvente. La introducción de los defectos estructurales causados por el intercrecimiento se evidencian mediante espectroscopia Raman, y por la variación de la banda prohibida óptica del material (caracterizada por espectroscopía UV-vis). Mediante el análisis con la técnica de punta caliente se evidencia la mejora del coeficiente de Seebeck con el intercrecimiento.

Contribuciones y Conclusiones: Se lograron obtener hilos de Sb_2S_3 simples e interconstituidos a partir de síntesis solvotermal utilizando una relación molar Sb:S de 1:2 a partir de SbCl_3 y CS_2 utilizando etilenglicol como solvente, en condiciones de 180 °C durante 72 h y 24 h, con diferentes volúmenes de llenado del reactor 10, 25 y 50 % v/v.

Mediante el análisis estructural por difracción de rayos X se encontró que los productos son sólo Sb_2S_3 con fase stibna, y que tienen una orientación preferencial en la dirección [130], formando hilos con paredes (220), lo cual fue corroborado mediante microscopía electrónica de barrido.

Se comprobó mediante espectroscopia Raman y UV-vis.

FIRMA DEL ASESOR: _____

AGRADECIMIENTOS

Por todo el apoyo económico y técnico-científico para el desarrollo de esta investigación que fue financiado a través de los proyectos SEP-CONACYT CB2012-01 ref. 189865 y el programa PAICYT-UANL con referencia IT468-15. Por la beca recibida por parte del CONACYT No de Becario 601472. A la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL por consumibles e infraestructura.

Primeramente, agradezco a mi asesora de tesis la Dra. Lorena L. Garza Tovar, por la confianza depositada en mí para el desarrollo de este proyecto, por su tiempo y su apoyo incondicional. Porque creyó en mi desde que era su estudiante en 7° semestre y tesis de licenciatura y maestría, finalmente me ha guiado durante tesis de doctorado. ¡Gracias! por permitirme ser parte en sus ideas y proyectos. Porque además de una gran asesora es una gran persona, con un corazón enorme. Un ejemplo para seguir para mí y todos sus alumnos.

A mi co-director de tesis, Dr. Enrique Quiroga gracias por sus sugerencias, apoyo, por compartir sus conocimientos sin los cuales este proyecto estaría inconcluso, por enseñarme que con poco se puede hacer y aprender mucho y por estar siempre pendiente de mi avance en el desarrollo de este proyecto

Agradezco a mi esposo Sabas Alfredo Ovalle Pérez, por estar conmigo durante este proyecto y etapa de mi vida, por apoyarme y alentarme para cumplir mis metas, por su paciencia infinita en los momentos de estrés, por sus palabras

de aliento día con día para seguir adelante, por ser mi guía cuando me sentí perdida, mi mayor motivación, cada uno de mis logros es para ti, te amo.

Agradezco a mis padres Sr. Hugo Gutiérrez y Sra. Olga L. Garza por su amor incondicional y por todo su esfuerzo y sacrificio en formarme como persona. A mi hermana Joselyn por desearme siempre lo mejor.

Quiero agradecer a mis amigas de preparatoria y licenciatura mis chulas, con quienes a pesar de los años sigo en contacto, gracias por su apoyo, por los momentos compartidos y su invaluable amistad.

Agradezco al grupo de trabajo del laboratorio de materiales II quienes estuvieron presentes y fueron de ayuda en innumerables ocasiones durante el desarrollo de esta tesis. Issy, Vanessa, Ricardo, Moisés, Paco, Francisco, Arturo, Dr, Edgar, ¡Gracias!

Gracias a mi comité de tesis, Dra. Yolanda Peña Méndez, Dra. Nora A. García Gómez, Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes, Dr. Raúl Lucio Porto, Dra. Rubí A. Hernández Carrillo, por su tiempo, apoyo, importantes aportaciones y retroalimentación constante.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo 1: Introducción	14
1.1 Introducción.....	14
1.2 Antecedentes	15
1.2.1 Estructura del Sb_2S_3	15
1.2.2 Materiales termoeléctricos	17
1.2.3 Estrategias para disminuir la conductividad térmica	19
1.2.4 Tipos de defectos	22
1.2.5 Síntesis de sulfuro de antimonio, Sb_2S_3	27
1.3 Justificación.....	41
1.4 Aportación científica	45
1.5 Hipótesis	45
1.6 Objetivos	45
Capítulo 2. MATERIALES Y MÉTODOS	47
2.1 Materiales.....	47
2.2 Método de síntesis solvotermal.....	47
2.2.1 Síntesis de Sb_2S_3	48
2.3 Manejo y disposición de residuos	51
2.4 Métodos de caracterización	52
2.4.1 Difracción de rayos X, DRX.....	52
2.4.2 Microscopía electrónica de barrido, SEM.....	53
2.4.3 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS ..	54
2.4.4 Espectroscopia Raman	55
2.4.5 Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier, FT-IR	56
2.4.6 Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa	57
2.4.7 Determinación de tipo de semiconductor y coeficiente de Seebeck por el método de punta caliente	59
capítulo 3 resultados y Discusión	66
3.1 Caracterización	66
3.1.1 Difracción de rayos X, DRX.....	66
3.1.2 Microscopía electrónica de barrido, SEM.....	76
3.1.3 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS ..	83
3.1.4 Espectroscopia Raman	85
3.1.5 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier FT-IR	94
3.1.6 Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa	96
3.1.7 Propiedades Experimentos de Punta Caliente.....	98
3.1.8 Mecanismo de formación de hilos interconstruidos.....	107
3.1.9 Discusión de estructura de hilos interconstruidos	110
CAPITULO 4	114
Conclusiones Y RECOMENDACIONES	114

	vii
4.1 Conclusiones.....	114
4.2 Recomendaciones.....	116
REFERENCIAS.....	120

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1.1 Comparación de propiedades para las películas de Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 obtenidas en medios acuosos y no acuosos ^[6] .	31
Tabla 1.2 Resultados reportados para propiedades eléctricas y térmicas de Sb_2S_3	35
Tabla 1.3 Propiedades eléctricas de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ^[51] .	39
Tabla 2.1. Condiciones experimentales de síntesis de Sb_2S_3 empleando SbCl_3 y CS_2 como precursores.	48
Tabla 2.1. Condiciones experimentales de síntesis de Sb_2S_3 empleando SbKT y CS_2 como precursores.	49
Tabla 2.3 Disposición de residuos.	50
Tabla 3.1 Tamaño promedio de cristalito de Sb_2S_3 obtenido con SbCl_3 .	71
Tabla 3.2 Correlación de planos cristalográficos, ángulos de difracción e Intensidad para patrón de referencia y productos de Sb_2S_3 obtenidos por precursores de SbKT y SbCl_3 .	73
Tabla 3.3 Bandas de Raman para Sb_2S_3 sintetizado en este trabajo y comparación con modos vibracional activos de Sb_2S_3 , experimentales y calculados, a 20K, por Rotaru et al ^[88] .	89
Tabla 3.4. Bandas FTIR características de Sb_2S_3 .	95
Tabla 3.5 Propiedades de Sb_2S_3	106
Tabla 3.6 Cálculo de ángulo de intersección entre planos hkl del Sb_2S_3 .	113

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1.1. Estructura cristalina de Sb_2S_3 vista a lo largo de la dirección $[010]$ ^[12] .	14
Figura 1.2 Módulo termoeléctrico. azul: semiconductor tipo-n; naranja: semiconductor tipo-p; rojo: lado caliente; azul: lado frío; amarillo: conexión metálica; I: flujo de la corriente ^[21] .	15
Figura 1.3 Vista esquemática de (a) defectos puntuales, (b) dislocaciones, (c) fallas de apilamiento (g) fronteras de grano, (h) fronteras gemelas, y (i) nanoprecipitados. Los cuadros restantes corresponden a las imágenes TEM de defectos microestructurales ^[24] .	19
Figura 1.4 Diagramas de energía de formación de defectos del Sb_2S_3 bajo condiciones de (a) rico en S, (b) deficiente en S y (c) niveles de transición de defectos en Sb_2S_3 ^[26] .	21
Figura 1.5 (a) Imagen TEM muestra las dislocaciones en $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, (b) comparación conductividades térmica de la red entre las muestras con y sin dislocaciones ^[ref] .	24
Figura 1.6. Varillas de Sb_2S_3 sintetizadas (A) acopladas en una misma orientación, (B) ensambladas con una pequeña desorientación ^[41] .	26
Figura 1.7 Esquema del mecanismo de formación y crecimiento de Sb_2S_3 ^[42]	27
Figura 1.8. Síntesis de Sb_2S_3 , a) y b) varillas unidimensionales comparten una raíz común, c) y d) imagen TEM, ^[43] .	28
Figura 1.9 Variación de $\log \rho$ con $1000 / T$ para las películas de Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 , obtenidas en medios acuosos y no acuosos ^[6] .	30
Figura 1.10. Conductividad eléctrica con la temperatura para Sb_2S_3 (8 a 420 K) ^[26] .	31
Figura 1.11 Imágenes A) TEM, B) imagen FFT que muestran los planos (116) y (110) para los granos izquierdo y derecho del $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ^[44] .	37
Figura 2.1. Difracción de rayos X producida por un cristal ^[60] .	50
Figura 2.2. Origen de la dispersión Rayleigh y Raman ^[64] .	54

Figura 2.3 A) Efecto Seebeck de un material conductor de electrones (metal o semiconductor tipo n). B) Conexión de un termoelectrico a una carga eléctrica [72].	58
Figura 2.4. Esquema para la medición empleando el método punta caliente.	62
Figura 2.5. Montaje experimental para la medición empleando el método punta caliente.	62
Figura 2.6 Esquema a) Vista lateral b) Vista superior, c) Fotografía de la película de Sb_2S_3 depositada sobre vidrio y contactos de plata.	63
Figura 3.1. Difractograma de la síntesis de Sb_2S_3 empleando $SbCl_3:CS_2$ (1:1) 18 h, 180 °C, llenado 10% v/v. y referencia de $Sb_4O_5Cl_2$.	65
Figura 3.2. Difractogramas de la síntesis de Sb_2S_3 empleando, $SbCl_3:CS_2$ (1:2) a 180 °C, por 72 h, con llenado del reactor a) 10%, b) 25 % y c) 50% v/v y referencia de Sb_2S_3 .	67
Figura 3.3. Difractogramas de la síntesis de Sb_2S_3 empleando, $SbCl_3:CS_2$ (1:2) a 180 °C, por 24 h, con llenado del reactor a) 10%, b) 25 % y c) 50% v/v y referencia de Sb_2S_3 .	68
Figura 3.4. Difractogramas de la síntesis de Sb_2S_3 , empleando $SbCl_3:CS_2$ y $SbKT:CS_2$ (1:2), 24 h, 180 °C, con llenado del reactor 25 % v/v y referencia de Sb_2S_3 .	71
Figura 3.5 Celda unitaria de Sb_2S_3 , S (O), Sb (O) que incluye los planos con índices de Miller hkl, (130) rojo y (120) verde y (310) azul.	74
Figura 3.6 (a-b) Imagenes SEM de Sb_2S_3 empleando $SbCl_3$, 10% v/v, 72 h.	75
Figura 3.7 (a-b) Imagenes SEM de Sb_2S_3 empleando $SbCl_3$, 25% v/v, 72 h.	76
Figura 3.8 (a-b) Imagenes SEM de Sb_2S_3 empleando $SbCl_3$, 50% v/v, 72 h.	76
Figura 3.9 (a-b) Imagenes SEM de Sb_2S_3 empleando $SbCl_3$, 10% v/v, 24 h.	77
Figura 3.10 (a-b) Imagenes SEM de Sb_2S_3 empleando $SbCl_3$, 25% v/v, 24 h e histograma de distribución de tamaño.	78
Figura 3.11 (a-b) Imagenes SEM de Sb_2S_3 empleando $SbCl_3$, 50% v/v, 24 h.	78
Figura 3.12 (a-c) Imagen SEM de Sb_2S_3 empleando $SbKT$, 25% v/v, 24 h e histograma de distribución de tamaño.	80

Figura 3.13 a) Imagen FESEM de Sb_2S_3 sintetizado empleando SbCl_3 , (SEI, voltaje 8 kV a 20 000x); Mapeo elemental b) C, c) O, d) S y e) Sb.	82
Figura 3.14. Espectro de dispersión de energía de rayos X (EDS) del Sb_2S_3 sintetizado empleando SbCl_3 .	83
Figura 3.15. Espectro Raman de la síntesis de Sb_2S_3 empleando $\text{SbCl}_3:\text{CS}_2$ (1:2) 72 h, 180 °C, llenado del reactor 10%, 25 % y 50% v/v.	84
Figura 3.16. Espectro Raman de la síntesis de Sb_2S_3 empleando $\text{SbCl}_3:\text{CS}_2$ (1:2) 24 h, 180 °C, llenado del reactor 10%, 25 % y 50% v/v.	85
Figura 3.17. Espectro Raman de la síntesis de Sb_2S_3 empleando SbCl_3 y SbKT, a 180 °C por 24h, con llenado del reactor 25 % v/v.	86
Figura 3.18. Densidad de estado de fonones DOS de Sb_2S_3 , (A) DOS total de fonones. (B) DOS parcial de fonones calculada para cada sitio atómico no equivalente. (C) Espectros de dispersión Raman calculados.	89
Figura 3.19 Ejemplos del desplazamiento atómico en Sb_2S_3 de los modos Raman con diferentes simetrías.	90
Figura 3.20 Representación esquemática del experimento de medición Raman realizado con la variación del ángulo entre la longitud de onda de excitación y la dirección [100].	91
Figura 3.21 Espectro de infrarrojo de KCl y KCl- Sb_2S_3 - 25% 24 h	93
Figura 3.22. Gráfico de Kubelka-Munk para Sb_2S_3 preparado con SbCl_3 y SbKT.	95
Figura 3.23. Temperatura vs tiempo en la punta caliente para una muestra de Sb_2S_3 empleando como precursor SbCl_3 .	98
Figura 3.24. Temperatura vs tiempo en la punta fría para una muestra de Sb_2S_3 empleando como precursor SbCl_3 .	99
Figura 3.25. Temperatura vs tiempo en la punta caliente para una muestra de Sb_2S_3 empleando como precursor SbKT	100
Figura 3.26. Temperatura vs tiempo en la punta fría para una muestra de Sb_2S_3 empleando como precursor SbKT.	101
Figura 3.27. dV/dT vs tiempo para una muestra de Sb_2S_3 empleando como precursor SbCl_3 .	103
Figura 3.28. dV/dT vs tiempo para una muestra de Sb_2S_3 empleando como precursor SbKT.	104

Figura 3.29 amplificación de la imagen SEM del Sb_2S_3 empleando SBKT. 110
a) Angulo de 17.75° corresponde al plano (130) y (020); b) Angulo de 27.02° corresponde al plano (130) y (020).

Figura 3.30 Esquema de crecimiento de hilos de Sb_2S_3 con dirección 111
[130] y el plano (020) correspondiente a las paredes de los hilos

NOMENCLATURA

α	Coeficiente de Seebeck
DRX	Difracción de Rayos X
EG	Etilenglicol
FESEM-EDS	Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo
FT-IR	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier
ICDD	Centro Internacional de Datos de Difracción
K	Kelvin
K	Conductividad térmica
PAA	Ácido poliacrílico
PF	Factor de potencia
S	Siemens
σ	Conductividad eléctrica
SbKT	Tartrato de potasio y antimonio $C_8H_{10}K_2O_{15}Sb_2 \cdot 3H_2O$
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
TEM	Microscopia Electrónica de Transmisión
ZT	Figura de mérito

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

Actualmente se han dedicado una gran cantidad de proyectos de investigación relacionados con el desarrollo de dispositivos termoeléctricos capaces de realizar la conversión directa de energía térmica a eléctrica, buscando obtener las más altas eficiencias posibles. Estos dispositivos son muy atractivos para diversas aplicaciones en el campo de recuperación de energía y una manera verde de aprovechamiento de la energía.

La investigación de materiales termoeléctricos inició con materiales tales como Bi_2Te_3 (25 a 200 °C) y PbTe (400 a 600 °C), estos contienen semimetales con enlace de carácter covalente (para mayor movilidad de los portadores) además de estar formados por elementos pesados para obtener menor conductividad térmica.

Sin embargo, debido a la toxicidad de Te y Pb, se buscan materiales termoeléctricos sin estos elementos para evitar problemas ambientales futuros^[1].

En los últimos años, las investigaciones sobre sulfuros metálicos de elementos del grupo 15 del tipo, A_2S_3 (A = As, Sb, Bi) han sido objeto de gran interés debido a sus propiedades ópticas y eléctricas^[2].

La estibinita o antimonita, nombres minerales con los que se conoce el sulfuro de antimonio (III) Sb_2S_3 se encuentra en forma mineral en la naturaleza, crece en

venas hidrotermales de la corteza terrestre, dando cristales en forma de varas de hasta de medio metro de longitud y varios centímetros de espesor^[3-4].

Se ha reportado que el Sb_2S_3 es un material semiconductor del tipo-p y presenta un coeficiente Seebeck de $5.86 \mu\text{V/K}$ al encontrarse en forma mineral en la naturaleza el cual se ve incrementado al ser sintetizado de tamaño nanométrico^[3].

En el presente trabajo se propone la síntesis de hilos de Sb_2S_3 por el método solvotermal, así como la modificación de las condiciones de síntesis con el objetivo de obtener hilos interconstituidos y estudiar su influencia en las propiedades termoeléctricas.

1.2 Antecedentes

1.2.1 Estructura del Sb_2S_3

El Sb_2S_3 es un material que ha tenido una gran variedad de aplicaciones en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, microondas, switches, cámaras de televisión, etc. En su forma nano o policristalina, el Sb_2S_3 es un buen material absorbedor para aplicaciones fotovoltaicas, presenta una energía de banda prohibida de 1.5-2.8 eV, dependiendo de su cristalinidad, y tiene un coeficiente de absorción en el orden de 10^4 cm^{-1} y un índice de refracción alto de 2.4-3.2.

El Sb_2S_3 es un sólido que cristaliza en fase puramente ortorrómbica y posee una estructura polimérica tipo listón. La fase estable a temperatura ambiente

(estibnita) tiene una celda unitaria ortorrómbica con grupo espacial Pbnm ($a = 11.23$, $b = 11.31$, $c = 3.84 \text{ \AA}$).

En forma sintética pueden obtenerse nanoestructuras 1D de Sb_2S_3 como nanobarras, nanohilos, microtubos y nanocintas mediante diversos métodos evaporación térmica a alto vacío^[5-6], pirolisis en aerosol^[7-8], precipitación^[9-10], baño de ultrasonido asistido por líquido iónico^[11], sonoquímica^[12-13] síntesis coloidal^[14-15], hidrotermal^[16-18] y solvotermal^[19-20].

La obtención de estructuras 1D (hilos, barras etc.) de Sb_2S_3 , se debe a la estructura cristalina del material. En la Figura 1.1. se presenta la estructura cristalina del Sb_2S_3 , la cual está constituida por cadenas infinitas de $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_n$ paralelas al eje c que contiene dos átomos de Sb y tres átomos de S. Entre los tres átomos de S, uno es divalente y dos son formalmente trivalentes. Dentro de la cadena, uno de los átomos de S trivalente y el átomo de S divalente se encuentran conectados al Sb por fuertes enlaces covalentes. Sin embargo, el tercer átomo de S está conectado al Sb de la cadena paralela por enlaces de Van der Waals más débiles que son responsables de la ruptura del cristal en el plano $(0\ 1\ 0)$.

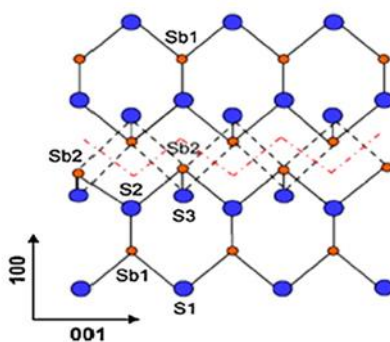


Figura 1.1. Estructura cristalina de Sb_2S_3 vista a lo largo de la dirección $[010]$.

1.2.2 Materiales termoeléctricos

Un gradiente de temperatura en un sólido conductor y semiconductor genera un voltaje eléctrico entre el extremo caliente y frío. Este fenómeno fue descubierto en 1821 por Thomas Johann Seebeck y es conocido como “efecto Seebeck”.

Al acoplar semiconductores tipo-p y tipo-n mediante conexiones metálicas se forma un módulo termoeléctrico, Figura 1.2.

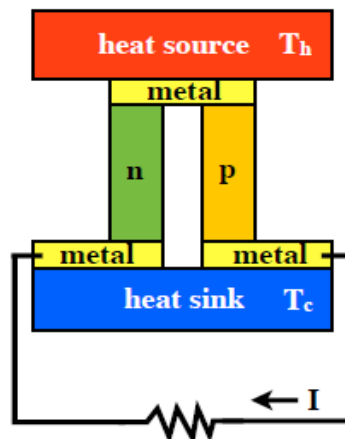


Figura 1.2 Módulo termoeléctrico. azul: semiconductor tipo-n; naranja: semiconductor tipo-p; rojo: lado caliente; azul: lado frío; amarillo: conexión metálica; I: flujo de la corriente^[21].

Los módulos termoeléctricos poseen entre sus ventajas ser dispositivos en estado sólido sin piezas móviles, con tiempos operativos de aproximadamente 100,000 h, no liberan contaminantes al medio ambiente durante su operación y permiten la recuperación de energía.

Por otra parte, una medida para comparar cuantitativamente la eficiencia entre los materiales termoeléctricos se basa en una cifra o figura de mérito definida como ZT , mostrada en la ecuación 1, la cual depende de la conductividad eléctrica (σ), la conductividad térmica (κ), el coeficiente de Seebeck (α) y la temperatura (T).

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} \quad \text{Ecuación [1]}$$

Un material con un valor de $ZT = 1$, alcanza una eficiencia aproximadamente del 10% y es aceptable para una aplicación práctica.

La conversión de energía térmica en energía eléctrica, se da cuando el gradiente de temperatura aplicado a través de los semiconductores genera gradientes de portadores de carga (electrones y huecos), que se difunden del lado caliente al lado frío, produciendo a su vez un potencial electrostático (ΔV). Este potencial termoeléctrico es directamente proporcional a la diferencia de temperatura, ΔT ($\Delta V = \alpha * \Delta T$), donde α es el coeficiente de Seebeck [21-22].

El coeficiente de Seebeck se expresa en (mV K^{-1}), puede tomar valores negativos para metales y semiconductores de tipo n (electrones, $\alpha < 0$) y positivos para semiconductores de tipo p (huecos, $\alpha > 0$). También puede ser cero cuando la dispersión es simétrica por debajo y por encima del potencial químico.

Hay dos fuerzas que intervienen en el transporte de portadores durante una medición Seebeck: el gradiente de temperatura y el gradiente de voltaje inducido.

Un electrón por encima del potencial químico se transportará desde del lado caliente al lado frío, mientras que los electrones con energías inferiores a el potencial químico, se transportará del lado frío al lado caliente. Esta asimetría nos permite distinguir los semiconductores tipos n o p [23].

El coeficiente Seebeck depende de la composición (estructura cristalina del conductor, banda prohibida), concentración del portador, y varía como una función no lineal de la temperatura. [23-24]

Los valores típicos del coeficiente Seebeck para metales, semiconductores y aislantes son 10, 200 y $> 200 \mu\text{V} / \text{K}$, respectivamente. Además de, baja resistividad (alta conductividad) y baja conductividad térmica.[25-26]

Una estrategia para incrementar el valor de ZT es la disminución de la conductividad térmica (κ) [27].

El valor de ZT, ecuación [1] se puede mejorar ya sea aumentando el factor de potencia o reduciendo la conductividad térmica κ . Por lo tanto, los materiales termoeléctricos ideales deben exhibir un coeficiente Seebeck grande, una alta conductividad eléctrica y una baja conductividad térmica. De esta manera se minimiza el calentamiento de efecto Joule y se mantiene un gradiente de temperatura [2,26].

1.2.3 Estrategias para disminuir la conductividad térmica

1.2.3.1 Dispersión de fonones por defectos microestructurales

Se ha reportado que el incremento de las interfaces y límites de grano en un material aumenta la dispersión de los fonones, reduciendo la conductividad térmica y mejorando la eficiencia termoeléctrica[28-29]. Por lo cual a continuación se

profundizará en algunos aspectos relevantes sobre este tema del conocimiento, como es el caso de dispersión de fonones por defectos microestructurales.

Los defectos surgen de la ruptura de la simetría rotacional de la red cristalina. Los defectos dispersan los fonones portadores de calor para suprimir la conductividad térmica de la red cristalina, (κ_L) [30].

En la Figura 1.3 [31] se muestran diferentes tipos de defectos microestructurales por ejemplo, defectos puntuales, dislocaciones, fallas de apilamiento, límites gemelos, límites de grano y nanoestructuras, que distorsionarán la estructura cristalina ideal, interrumpiendo así la propagación de fonones. Es importante destacar los éxitos recientes en la ingeniería de fonones, que dependen en gran medida del acortamiento de la ruta libre media de fonones mediante la introducción de defectos microestructurales [31]. Por lo general, la ruta libre media del fonón podría abarcar desde unos pocos angstroms hasta varios cientos de nanómetros. En este sentido, al diseñar defectos con dimensiones características en un amplio rango, los fonones con diferentes longitudes de onda pueden dispersarse efectivamente [32].

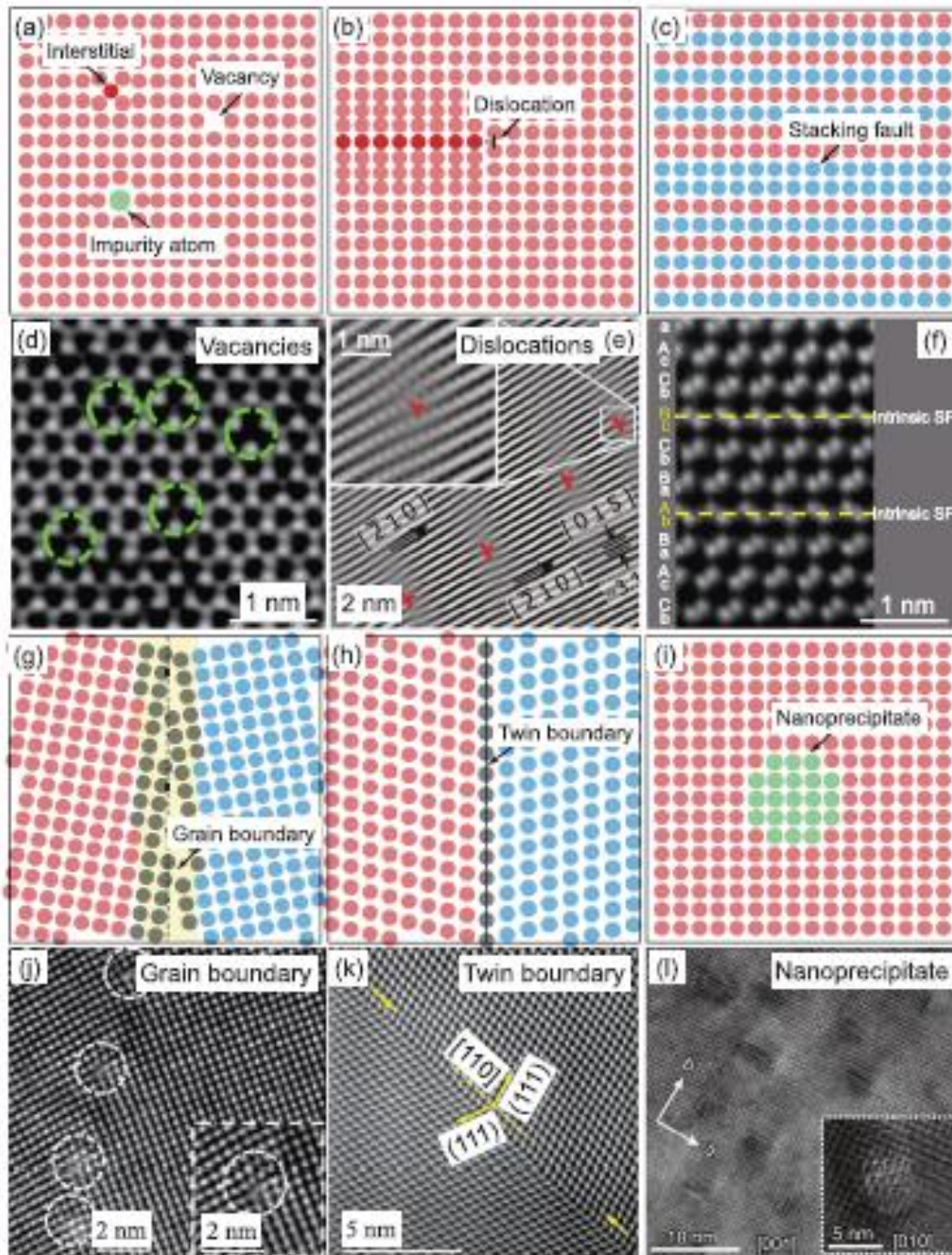


Figura 1.3 Vista esquemática de (a) defectos puntuales, (b) dislocaciones, (c) fallas de apilamiento (g) fronteras de grano, (h) fronteras gemelas, y (i) nanoprecipitados. Los cuadros restantes corresponden a las imágenes TEM de defectos microestructurales ^[31].

De hecho, la dispersión de fonones por manipulación de defectos microestructurales ha sido ampliamente investigada y demostró ser bastante efectivo para minimizar la conductividad térmica de la red y mejorar el rendimiento termoeléctrico ^[30].

1.2.4 Tipos de defectos

A continuación, se abordan los mecanismos habilitados para defectos en el orden de defectos puntuales (intrínsecos) defectos lineales (dislocaciones).

Los dopantes facilitan la formación de defectos puntuales intrínsecos (anti-sitios, intersticiales, y vacantes), y luego los defectos puntuales intrínsecos determinan directamente la concentración del portador, influyendo así en el rendimiento del material, Guo *et al.* revisaron el papel de los defectos intrínsecos en compuestos ^[33]. En un compuesto de calcogenuro binario como Sb_2S_3 , pueden existir cinco tipos de defectos intrínsecos, que incluyen vacante de Sb (V_{Sb}), vacante de S (V_S), intersticial de S (i_S) y anti-sitios de Sb y S (S_{Sb} y S_S). Las Figuras 1.4 (a) y (b) muestran la energía de formación de cada tipo de defecto en condiciones de S-rico y S-deficiente, respectivamente, y la Figura 1.4 (c) muestra los niveles de transición correspondientes de defectos. Como se muestra en la Figura 1.4 (c), V_{Sb} , i_S y S_{Sb} son defectos de tipo p (etiquetados en rojo); V_S y S_S son defectos de tipo n (etiquetados en azul). Solo V_{Sb} y S_{Sb} muestran niveles de aceptación relativamente poco profundos (0 / -1), es decir, niveles de transición ubicados cerca de la banda de valencia máxima (BVM). La energía de ionización de estos dos niveles se encuentra en ~ 0.07 eV y ~ 0.28 eV, respectivamente. Sin embargo, la energía de formación de la vacante de Sb es relativamente alta, que está por encima de 2 eV

en condición rica en S, mientras que S_{Sb} tiene una energía de formación de ~ 1 eV, mucho más baja que V_{Sb} .

Por lo tanto, S_{Sb} es el defecto dominante en Sb_2S_3 que contribuye a la conducción de tipo p.

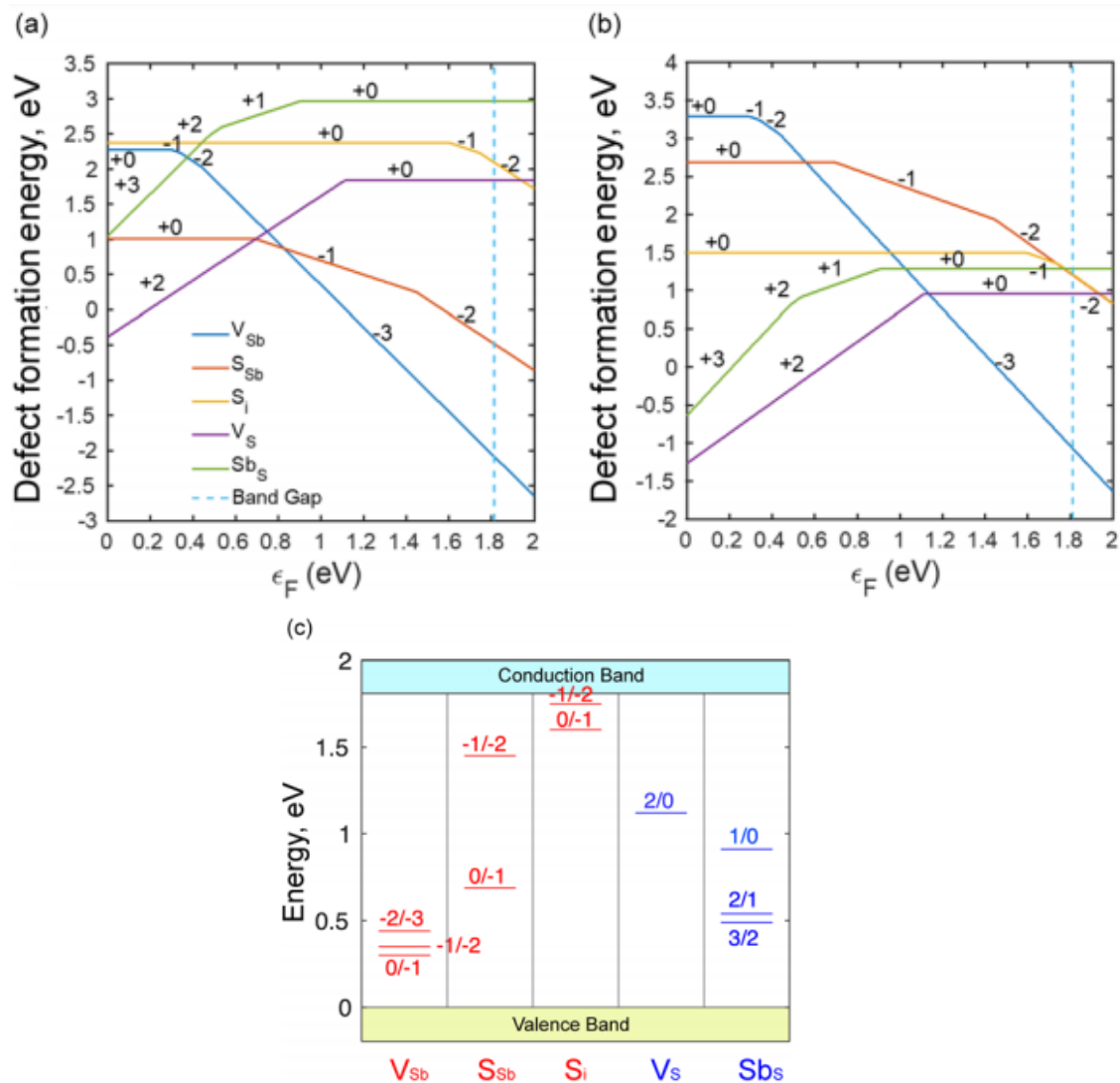


Figura 1.4 Diagramas de energía de formación de defectos del Sb_2S_3 bajo condiciones de (a) rico en S, (b) deficiente en S y (c) niveles de transición de defectos en Sb_2S_3 [33].

En cuanto a los defectos de tipo n, V_S exhibe un nivel de donantes bastante profundo (2/0) muy por debajo de la banda de conducción mínima (BCM), lo que indica que es difícil de ionizar, por lo tanto, rara vez contribuye a la conductividad

de tipo n. Además, S_{Sb} muestra el nivel de transición de tipo n (~ 0.2 eV); sin embargo, es poco probable que se formen en la condición rica en S debido a su alta energía de formación por encima 2 eV. En general, Sb_2S_3 exhibe conductividad de tipo p y S_{Sb} es la especie dominante. La pérdida de S conducirá a bajo rendimiento del dispositivo al disminuir la tipología p intrínseca de Sb_2S_3 porque V_S y S_{Sb} tienen menor energía de formación, mientras que V_{Sb} tiene mayor energía de formación en condiciones de S-deficiente, en comparación con la condición S-rica (aunque es probable que las vacantes de S todavía se formen incluso en el caso rico en S). Es decir, S_{Sb} impacta significativamente la conducción [33-36].

1.2.4.1 Dispersión de fonones por dislocaciones

A continuación se abordarán algunos aspectos relevantes sobre dispersión de fonones por dislocaciones.

Las dislocaciones son defectos unidimensionales (1D); que no pueden ser reparados por ningún reordenamiento local [37].

La dispersión de fonones por dislocaciones involucra dos diferentes mecanismos. La estructura cristalina cerca de la línea de dislocación está finamente tensada, por lo tanto, los fonones se dispersarán al pasar cerca de la dislocación. En este caso, la dispersión puede ser dividida en dos contribuciones, que surgen de la línea de dislocación y el núcleo de dislocación. Adicionalmente, las dislocaciones se moverán bajo la influencia de los fonones y, a medida que oscile, reemitirán los fonones, por otro lado, Klemens *et al.* indicaron que tanto los tipos de dislocación como la dirección de la dislocación en la línea con respecto al gradiente de

temperatura afectaría el efecto de dispersión de fonones. El tiempo de relajación para la dispersión de fonones por una línea de dislocación que es perpendicular al gradiente de temperatura esta relacionada de acuerdo a la ecuación 2 [38].

$$\frac{1}{\tau_{D,line}} = C_1 \frac{b^2}{a^2} \omega \quad \text{Ecuación [2]}$$

donde C_1 es una constante, b es la magnitud del vector Burgers y a es el parámetro de la red. Cuando se considera la dispersión que surge del cambio en la estructura cristalina en la dislocación núcleo, el tiempo de relajación se puede expresar como:

$$\frac{1}{\tau_{D,core}} = C_2 a^2 \omega^3 \left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2 \omega \quad \text{Ecuación [3]}$$

donde C_2 es una constante, M es la masa atómica de la celda unitaria y ΔM es la diferencia de masa. A diferencia de la teoría de Klemens, un tiempo de relajación de fonones modificado para una dislocación del borde fue propuesto como:

$$\frac{1}{\tau_{D,line}} = C_3 \sigma [\ln(n^{b-1} \sigma^{-\frac{1}{2}})]^2 q \quad \text{Ecuación [4]}$$

donde C_3 es una constante, σ es la densidad de dislocación, n es el número promedio en el plano de deslizamiento, y q es el vector de onda del fonón [39]. En comparación con la teoría de Klemens, los resultados modificados muestran una concordancia más razonable con la observación experimental [40-41].

La reducción de la conductividad térmica debido a las dislocaciones se observó por primera vez en aleaciones metálicas [42-43]. La relación cuantitativa entre la conductividad térmica y la densidad de las dislocaciones, se investigó primero en el compuesto LiF[40] y luego se estudió en otros cristales iónicos [41], aleaciones de Cu y GaN. Estos resultados indicaron que las dislocaciones pueden efectivamente

dispersan los fonones, lo que conduce a la reducción de la conductividad térmica de la red. En el contexto de materiales termoeléctricos, se introdujeron dislocaciones densas en materiales basados en Bi_2Te_3 a través de sinterización en fase líquida como se muestra en la Figura 1.5 (a). La conductividad térmica de la red se redujo a $\sim 0.33 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a 320K y resultó en un ZT récord de ~ 1.86 , como se muestra en la Figura 1.5 (b)⁴⁴.

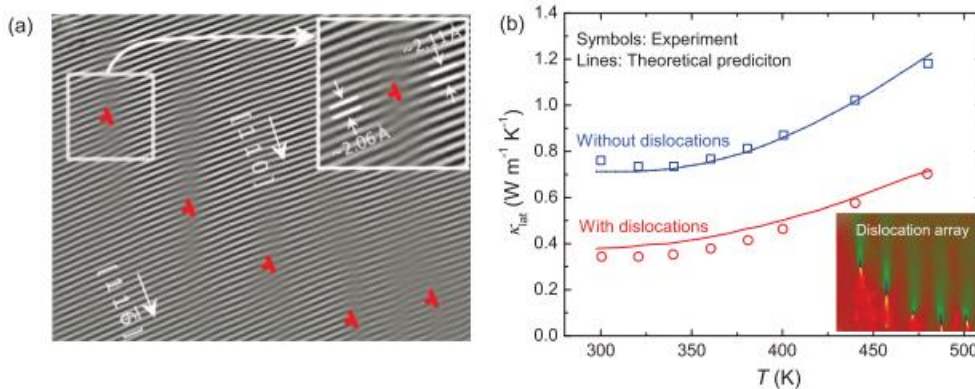


Figura 1.5 (a) Imagen TEM muestra las dislocaciones en $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, (b) comparación conductividades térmica de la red entre las muestras con y sin dislocaciones^[44].

Inspirado en este informe, las dislocaciones también se introdujeron en otros materiales (por ejemplo, PbSe , PbTe , y skutterudita), donde se obtuvieron las mejoras en el rendimiento termoeléctrico^[30].

Kim *et al.*, sintetizaron Bi_2Te_3 tipo p con dislocaciones y defectos puntuales, dispersando los fonones portadores de calor sobre un amplio rango de longitud de onda, que condujo a valores muy bajos de conductividad térmica κL y, por lo tanto, mejora del ZT ^[45].

1.2.5 Síntesis de sulfuro de antimonio, Sb_2S_3

A continuación, se presentan algunos reportes de trabajos relacionados con la síntesis de Sb_2S_3 , utilizando diversos precursores así como las estructuras y morfologías obtenidas.

Chen *et al.* reportaron la síntesis de hilos empleando el método hidrotermal; utilizando como precursores cloruro de antimonio (III), SbCl_3 , ácido cítrico, $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ tioacetamida $(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)$. Ellos estudiaron el efecto de la temperatura de reacción a 140 °C y 160 °C durante 12 h, reportando la aparición de dendritas con el incremento de la temperatura. Obtuvieron hilos de 5–20 μm de longitud y 300–500 nm de diámetro. Se atribuyó la formación de varillas delgadas a la división de una varilla gruesa individual y posterior crecimiento a lo largo de la dirección preferencial inherente a la estructura estratificada de Sb_2S_3 [Error! Marcador no definido.].

Alemi *et al.* reportaron la síntesis de hilos de Sb_2S_3 mediante síntesis hidrotermal a partir de disulfuro de carbono, CS_2 , SbCl_3 , sal disódica de etilendiaminotetraacetato, EDTA $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ en medio básico ajustado a pH = 10 con hidróxido de sodio, NaOH, después del tratamiento a 150 °C durante 24 h se realizaron lavados con ácido clorhídrico, HCl, obteniendo alambres de longitud de 6 μm y diámetro de 30–160 nm [46].

Xu *et al.* reportaron la síntesis de Sb_2S_3 mediante síntesis solvotermal empleando como precursores SbCl_3 , tiosulfato de sodio exceso $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, etilenglicol, EG, etanol $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$. El tratamiento se llevó a cabo a 120 °C durante 24 h, obtuvieron hilos con dimensiones de 20 μm x 500 nm [47].

Kavinchan *et al.* obtuvieron estructuras tipo flor mediante un proceso solvotermal a partir de SbCl_3 , tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), EG y tratamiento a $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 30-60 min. Obtuvieron estructuras esféricas de aproximadamente $\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro formadas por hilos finos^[48].

Lu *et al.* reportaron la síntesis de barras de Sb_2S_3 mediante vía hidrotermal a $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 h, partiendo de SbCl_3 , ácido tartárico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), CH_3CSNH_2 y polivinil pirrolidona (PVP). Ellos obtuvieron barras de $5\text{ }\mu\text{m}$ de longitud que se acoplaron en diferente dirección, propusieron un mecanismo para explicar este comportamiento en el cual se forman barras que crecen en el plano (110) y pueden ensamblarse con barras con una pequeña desviación a la barra inicial, Figura 1.6^[49].

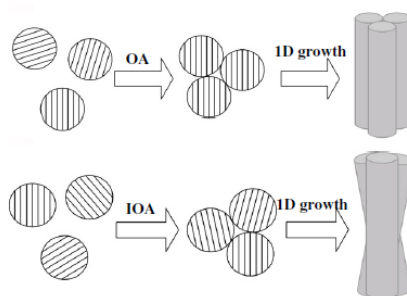


Figura 1.6. Varillas de Sb_2S_3 sintetizadas (A) acopladas en una misma orientación, (B) ensambladas con una pequeña desorientación^[49].

Joschko *et al.* sintetizaron Sb_2S_3 mediante el método de inyección en caliente a $150\text{ }^\circ\text{C}$, utilizaron como precursores S-OIAM y antimonio, Sb en ácido 2-etilhexanoico (Sb-EHA) ^[50]. La reacción se analizó en intervalos de tiempo de 30 s a 30 h. Encontraron que, inicialmente se forman partículas semilla (tipo 0) inmediatamente después de inyectar el precursor de antimonio en el precursor de azufre. Estas semillas se fusionaron para formar nanopartículas amorfas (tipo I) que

contenían un porcentaje de azufre inferior al correspondiente a la relación estequiométrica esperada de Sb_2S_3 . La razón de esto posiblemente radica en la formación de un intermedio que contiene oxígeno o carbono durante el proceso de siembra. Posteriormente, las nanopartículas de tipo I (naranja) se agregaron en nanopartículas amorfas más grandes tipo II (rojo) en un segundo proceso de ensamblaje jerárquico y formaron estructuras superiores tipo III (gris) y cristalización de estas partículas después de 12 h – 18 h de reacción, como se muestra en la figura 1.7. Los cristales (gris/negro) crecen a expensas de las nanopartículas amorfas de acuerdo a un proceso/mecanismo Oswald-ripening. El tamaño de las varillas obtenidas después de 18 h fue idéntico al de la muestra después de 30 h dentro de la medición ($5,5 \pm 1,9 \mu\text{m}$ y $5,4 \pm 1,6 \mu\text{m}$).

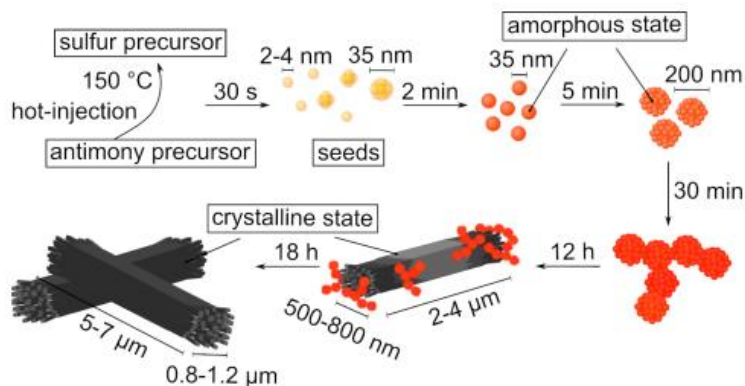


Figura 1.7 Esquema del mecanismo de formación y crecimiento de Sb_2S_3 [50].

Tao, et al., prepararon Sb_2S_3 mediante síntesis solvotermal para la detección electroquímica de dopamina^[51]. Se empleó SbCl_3 , tiourea, etilenglicol como precursores y ácido poliacrílico (PAA) para controlar la morfología, la reacción se llevó a cabo a $160\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h, se obtuvieron una morfología de dendritas en

forma de escoba compuesto por haces de varillas unidimensionales con diámetros de 200–600 nm y longitudes de 5–15 μm ; cada paquete de varillas dispuestas radialmente comparte una raíz común.

Los autores atribuyen que la formación de esta morfología implica que las varillas primarias atravesaron un proceso de división gradual en las puntas por fuerzas débiles de Van der Waals entre cadenas $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$, donde el PAA desempeña el papel de grabar la superficie de Sb_2S_3 y, por lo tanto, acelera la división del cristal hacia las dendritas.

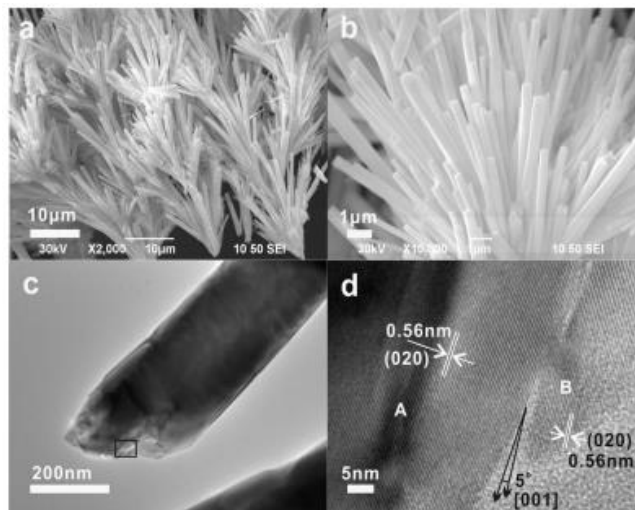


Figura 1.8. Síntesis de Sb_2S_3 , a) y b) varillas unidimensionales comparten una raíz común, c) y d) imagen TEM^[51].

En la figura 1.8 correspondiente a la imagen TEM, se estima el espaciado de la red de 0,56 nm, que corresponde a las facetas (020) de la fase ortorrómbica Sb_2S_3 ; esto sugiere que el eje longitudinal de la barra está a lo largo de las franjas de la red, es decir, a lo largo de la orientación cristalográfica [001], y las caras expuestas del prisma son principalmente facetas (020) y (200) que son paralelas a [001].

El Sb_2S_3 ha sido sintetizado y empleado en diferentes aplicaciones optoelectrónicas, debido a sus propiedades eléctricas, específicamente la conductividad eléctrica.

Rajpure *et al.* depositaron películas delgadas de Sb_2S_3 mediante rocío/aerosol pirolítico (spray pyrolysis) en sustratos de vidrio a partir de disoluciones acuosas y no acuosas. Se empleó como disolución acuosa SbCl_3 , tioacetamida y ácido tartárico en un sustrato caliente a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Por otro lado, la disolución no acuosa consistió en SbCl_3 y tiourea $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ en ácido acético glacial (CH_3COOH) en un sustrato caliente a $250\text{ }^\circ\text{C}$. La resistividad eléctrica para ambas películas en la temperatura de $300\text{-}500\text{ K}$ fue del orden de $10^{-6} - 10^{-7}\text{ S / cm}^{[7]}$. Los productos de reacción en medios acuosos son amorfos y los obtenidos a partir de medios no acuosos son policristalinos.

En la Figura 1.9 se muestra la variación de $\log \rho$ con $1000 / T$ para todas las películas, donde se indica la naturaleza semiconductor de las películas.

En la Tabla 1.1. se muestran las energías de activación calculadas para todas las películas. El cambio en las energías de activación para los materiales preparados a partir de dos medios puede atribuirse a diferencia en la estructura y composición del material depositado.

Las energías de activación para las muestras $\text{NA-Sb}_2\text{S}_3$ y NASb_2Se_3 (policristalinas) son casi igual a los valores reportados ^[28,35].

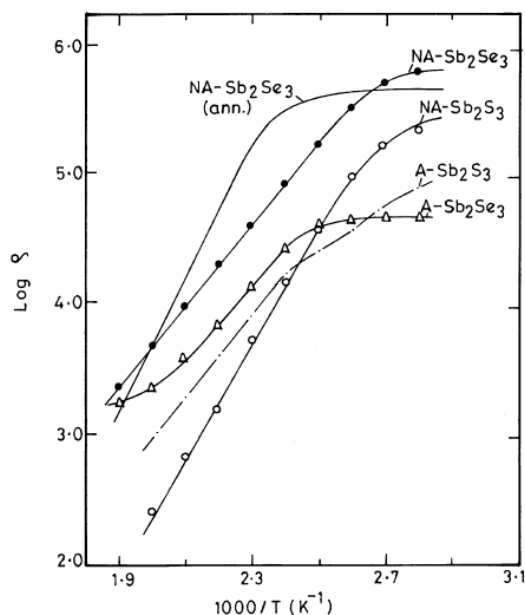


Figura 1.9 Variación de $\log \rho$ con $1000 / T$ para las películas de Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 , obtenidas en medios acuosos y no acuosos [7].

Tabla 1.1. Comparación de propiedades para las películas de Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 obtenidas en medios acuosos y no acuosos [7].

Property	Sb_2S_3		Sb_2Se_3	
	Aqueous	Non-aqueous	Aqueous	Non-aqueous
Nature	Amorphous	Polycrystalline	Amorphous	Polycrystalline after annealing
E_g (eV) (optimized)	1.1	1.8	1.28	0.86 ^b ; 2.14 (after annealing)
Annealing effect	Amorphous	Crystallinity increases	Amorphous	Crystalline (N_2 , 325 °C, 2 h)
Electrical resistivity at room temperature ($\Omega \text{ cm}$)	10^6 - 10^7	10^6 - 10^7	10^6	10^6
Activation energy (eV)	0.137 (LT); 0.29 (HT)	0.86	0.125 (LT); 0.63 (HT)	0.77 ^b ; 0.52 (LT); 1.01 (HT) (after annealing)
Conductivity type	n-type	n-type	p-type	p-type
Efficiency, η (%)	-	0.058	-	0.030

^a LT: low temperature region; HT: high temperature region.

^b As-deposited film.

La conducción eléctrica en estas películas puede tener lugar a través de dos mecanismos paralelos: (a) conducción intrínseca que ocurre a alta temperatura (por encima de 450 K) asimismo, por (b) conducción de salto en estados localizados a bajas temperaturas (por debajo de 450 K) [28]. La alta resistividad de la película puede deberse a grandes límites de grano, discontinuidades y grosor de las películas depositadas.

Liu *et al.* reportaron la síntesis de Sb_2S_3 así como la preparación de películas delgadas depositadas directamente en un sustrato de vidrio ITO (Indium Tin Oxide) mediante reacción hidrotermal a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h y posterior recocido a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h en atmósfera de argón. Se utilizaron como precursores tartrato de antimonio y potasio ($\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7$) y tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Se obtuvieron películas de $\sim 680\text{ nm}$ de espesor. Se determinó la resistividad eléctrica con valor $\sim 1.3 \times 10^4\ \Omega\ \text{cm}$, concentración de portadores $\sim 7.3 \times 10^{13}\ \text{cm}^{-3}$ y movilidad de portador de $6.4\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1}$. Mediante análisis de Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS siglas en inglés) se observó oxígeno en la superficie de la película [29].

Zhong *et al.* reportaron la síntesis de nanohilos de Sb_2S_3 usando azufre asistido por vapor. Además analizaron la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura del Sb_2S_3 , encontrando la presencia de tres regiones distintas identificadas como: I) 8 a 110 K, II) 110 a 320 K y III) 320 a 420 K, las cuales se muestran en la Figura 1.10 [33].

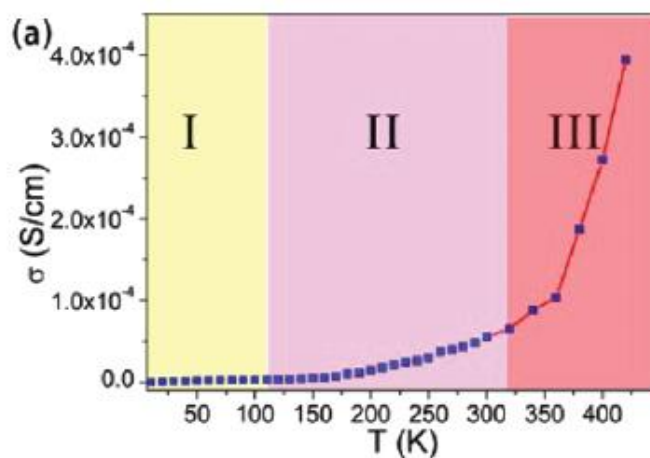


Figura 1.10. Conductividad eléctrica con la temperatura para Sb_2S_3 (8 a 420 K)[33].

Los cambios en la conductividad eléctrica a una temperatura dada se atribuyeron principalmente a la interacción entre la movilidad de los portadores y la concentración de estos.

En la región I, solo hay unos pocos electrones en la banda de conducción, y casi todos los electrones están en la banda de valencia. La concentración de electrones se pudo expresar como:

$$\sigma \propto T^{0.5} \quad \text{Ecuación [5]}$$

En la región II, un número apreciable de electrones son excitados térmicamente desde la banda de valencia a la banda de conducción. Pero el aumento de la movilidad de los portadores que es determinado por la dispersión de la red cristalina y la dispersión de impurezas ionizadas disminuye, la conductividad eléctrica fue ajustada con la expresión:

$$\sigma \propto T^{3.43} \quad \text{Ecuación [6]}$$

Cuando la temperatura aumenta, región III, la conductividad eléctrica se atribuyó a el aumento de la concentración de portadores, como resultado, la conductividad eléctrica aumenta bruscamente con el aumento de la temperatura de acuerdo con la expresión:

$$n \propto T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_a}{2k_0T}\right) \quad \text{Ecuación [7]}$$

donde n es la concentración de electrones, E_a es la energía de ionización y k_0 es la constante de Boltzmann

Se ha reportado la estabilidad de hilos de Sb_2S_3 en un intervalo de temperatura de 8 K a 420 K, siendo utilizados en un dispositivo fotodetector, por lo cual se ha considerado que los hilos de Sb_2S_3 puedan emplearse como un material

termoeléctrico en un intervalo de temperatura ambiente a 150°C. Además se reportó que la conductividad eléctrica a 420 K fue de $\sim 4 \times 10^{-4}$ S/cm^[33].

Se ha reportado la determinación de propiedades termoeléctricas específicamente el coeficiente de Seebeck del Sb₂S₃, los valores reportados y el método de síntesis se discute a continuación.

Klammer *et al.* reportaron la obtención de hilos con 50 nm de diámetro y 20 μ m de longitud mediante electrodeposición empleando dimetilsulfóxido (CH₃)₂SO y SbCl₃ como precursores. Se determinó un coeficiente de Seebeck de 20 μ V/K, tres veces superior al del mineral en bulto 5.8 μ V/K^[52-55].

Medina *et al.* depositaron películas de Sb₂S₃ mediante pulverización por magnetrón (magnetron sputtering) (20 W, 10 mTorr, atmósfera de Ar) sobre sustratos a diferente temperatura 200 – 350 °C y posterior calcinado a 300°C durante 30 min en vacío (10 Torr) y atmósfera de N₂-S. Se obtuvieron películas con deficiencia en azufre para todas las temperaturas del sustrato, sin embargo, esta deficiencia fue compensada con el calcinado posterior. Se determinó el coeficiente de Seebeck para películas con diferentes grosores 75, 175 y 260 nm y los valores fueron de 19.7, 18 y 18.4 μ V/K respectivamente^[2].

Marquina *et al.* depositaron películas delgadas de Sb₂S₃ por evaporación térmica a alto vacío (1×10^{-5} Torr) a partir de Sb₂S₃ en polvo (sigma Aldrich 99.999%). Se realizó tratamiento térmico posterior a diferentes temperaturas 225 °C - 400 °C en un horno de vacío (10 Torr) en atmósfera de N₂-S (5 mg) durante 30 minutos para minimizar la pérdida de S de las películas. El espesor de las películas

fue de 620-650 nm. El coeficiente de Seebeck de la película calcinada a 400 °C (con un gradiente de temperatura de 306-314 K) fue de $\sim 17\mu\text{V/K}$ ^[5].

En la Tabla 1.2 se muestran un resumen de los resultados reportados de propiedades eléctricas y térmicas del Sb_2S_3 .

Tabla 1.2 Resultados reportados para propiedades eléctricas y térmicas de Sb_2S_3

Sb_2S_3 morfología	Coeficiente Seebeck, α ($\mu\text{V/K}$)	Conductividad térmica, κ ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Conductividad eléctrica, σ (S / cm)	Referencia
Película 0.61-0.78 μm			$10^{-6} - 10^{-7}$ Resistividad 106-107 Ωcm	K. Y. Rajpure ^[7]
Película 680 nm			Resistividad $1.3 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$	M. Liu ^[53]
Nanohilos (NW) 59.6 nm x 100 μm			4×10^{-4}	M. Zhong ^[33]
Nanohilos (NW) 50 nm x 20 μm	20			J. Klammere ^[52]
Película 75, 175 y 260 nm	19.7, 18 y 18.4			F. Paraguay- Delgado ^[54]
Película 620-650 nm	16.7-17			R. G. Sotelo Marquina ^[5]
		1.3	1×10^{-8}	Y. Yu, M ^[55]
Película 259 nm		14×10^{-4}	$1.93 (\Omega \text{ cm})^{-1}$	B. Ismail ^[56]
Teoría funcional densidad (DFT)	2888			N. Nasr ^[57]

A continuación, se presentan algunos trabajos en los cuales se reporta que el incremento de las interfaces y límites de grano en un material aumenta la dispersión de los fonones, reduce la conductividad térmica y mejora la eficiencia termoeléctrica

Karthikeyan *et al.*, reportan la síntesis de $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ y dopaje con el objetivo de inducido grupos de vacantes de zinc a través del dopaje extrínseco con diferentes elementos de tierras raras (Ce, Er, Eu, Lu e Yb) que produjo una dispersión uniforme debido a la alta densidad de dislocaciones ^[58].

Estas dislocaciones junto con la dispersión del defecto puntual ayudado por los dopantes de tierras raras condujeron a un valor ultra bajo de conductividad térmica de la red de $\sim 0,15 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ creando una frecuencia media mejorada por la dispersión de fonones en el material que finalmente resulta en una mejor figura de mérito, ZT.

El coeficiente de Seebeck de estas muestras dopadas con tierras raras no muestra mucha variación en comparación con la fase prístina de $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ lo que implica que la dislocación inducida en el material no afecta las propiedades electrónicas. Por otro lado, la resistividad eléctrica se reduce rápidamente, debido al aumento de la concentración de portadores y la vacante de Zn con defectos con carga positiva. De la conductividad térmica medida, se observó la rápida disminución de la conductividad térmica de la red para los materiales de $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ dopados con tierras raras.

Kim *et al.*, sintetizaron $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (S-MS) y $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (Te-MS) con 25% en exceso en peso de Te. El material Te-MS posee estructura con dislocaciones (Figura 1.11) notablemente diferente a el material S-MS ^[45].

Se reportan valores de la conductividad térmica de red cristalina (κ_L) para aleaciones $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ obtenidas por fusión-solidificación (lingote), compactación en fase sólida (BM y S-MS) y compactación en fase líquida (Te-MS). El valor de κ_L más bajo obtenido para el material Te-MS puede ser explicado por la dispersión de fonones de frecuencia media debido a matrices de dislocación incrustado en los límites del grano.

Las matrices de dislocación incrustadas en los límites de grano provocan la reducción de κ_L . El valor κ_L a 320 K ($0.33 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) de la muestra Te-MS es comparable al valor previamente reportado ($0.29 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) en un muy deformado $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ con defectos de red de alta densidad; lo que indica que las matrices de dislocación densas en los límites de grano son eficaces para reducir el valor de κ_L .

En cuanto a las propiedades termoeléctricas de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. La introducción de matrices de dislocación tiene un gran efecto sobre la conductividad térmica pero un pequeño efecto sobre conductividad electrónica. Las movilidades del portador de carga de S-MS ($190 \text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) son menores que para Te-MS ($280 \text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

De las propiedades de transporte térmico y eléctrico, el pequeño aumento en el coeficiente de Seebeck es debido a una ligera disminución en la concentración de portadores para materiales S-MS y Te-MS en comparación con el material del lingote. El tamaño de grano reducido de los materiales S-MS y Te-MS conduce a una menor movilidad del portador. Esta disminución es menos dramática para Te-MS que indica que el grano semicoherente. Es probable que los límites de granos de baja energía en Bi-Sb-Te formado cuando los desplazamientos atómicos son principalmente en la capa de Te-Te fuerzas de van der Waals, que se han observado experimentalmente. Es probable que los desplazamientos en esta capa también sean menos perjudiciales a los portadores de carga y ayuden a mantener una alta movilidad^[45].

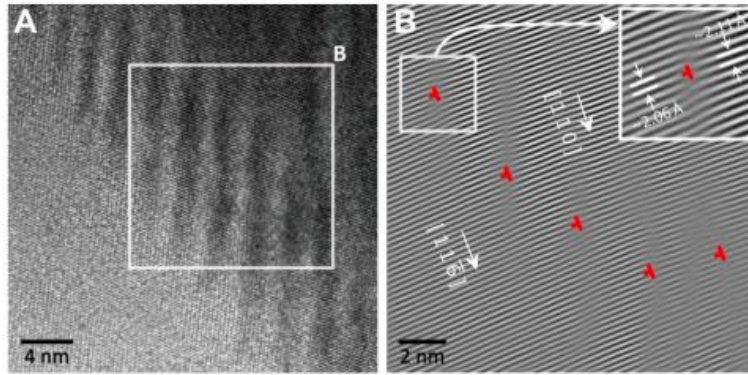


Figura 1.11 Imágenes A) TEM, B) imagen FFT que muestran los planos (116) y (110) para los granos izquierdo y derecho del $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ [45].

Deng, R., *et al.*, sintetizaron $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ empleando un 25% en peso de exceso de Te [59]. Se observó una morfología compuesta por cintas con una alta densidad de dislocaciones, mientras que el $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ puro tenía morfología de cintas lisas. Se midió la movilidad de los portadores a 300 K, el de exceso 25% fue de $230 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$, mientras que para $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ puro fue de solo $182 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Por consiguiente, la conductividad eléctrica de la muestra preparada con un exceso del 25% en peso de Te fue 1,6 veces menor. El coeficiente de Seebeck demuestra la tendencia inversa de la conductividad con el contenido creciente de Te.

La Tabla 1.3 presenta los valores de propiedades eléctricas a temperatura ambiente de la concentración del huecos (n_p), movilidad de huecos (μ_p), conductividad eléctrica (σ), coeficiente de Seebeck (S) y la masa efectiva (m^*) medida perpendicular a la dirección de la presión.

Tabla 1.3 Propiedades eléctricas de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ^[59].

Te content <i>x</i> wt%	Actual Composition	n_p (10^{19} cm^{-3})	μ_p ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$)	σ (10^4 Sm^{-1})	S (μVK^{-1})	m^* (m_e)
0-	$\text{Bi}_{10.24}\text{Sb}_{30.77}\text{Te}_{58.99}$	2.38	183	6.90	228	0.94
25-	$\text{Bi}_{10.39}\text{Sb}_{30.68}\text{Te}_{58.91}$	2.30	135	5.35	235	0.96

La conductividad térmica perpendicular k_{\perp} aumenta ligeramente al aumentar el exceso de Te en el conjunto rango de temperatura. El valor mínimo de k_{\perp} es de aproximadamente 0,94 y 1.03 $\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ para muestras con 0 y 25% en peso de exceso de Te, respectivamente, y ambos valores se alcanzaron a 350 K.

Debido a la conductividad eléctrica mejorada y el coeficiente de Seebeck disminuido, el factor de potencia PF en la dirección perpendicular aumenta con el exceso creciente de Te y alcanza 4.2 $\text{mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ a temperatura ambiente para la muestra con 25% en exceso de Te, un 20% más alto que para $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ en sí. A diferencia de, la disminución más significativa de la conductividad eléctrica a lo largo del dirección paralela con un exceso creciente de Te, a pesar del aumento de coeficiente de Seebeck, conduce a la reducción del factor de potencia PF de 3.7 $\text{mW m}^{-1}\text{K}^{-2}$ para $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ puro a 3.1 $\text{mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ para el muestra con un exceso del 25% de Te.

Los valores de ZT con exceso de Te parecen ligeramente beneficiar el rendimiento termoeléctrico documentado por un valor ZT de 1.24 alcanzado a 350 K. Se trata de una mejora del 15%. sobre la muestra procesada por la misma ruta pero sin exceso de Te.

1.3 Justificación

El consumo de energía en constante crecimiento y los problemas ambientales cada vez más graves han promovido la búsqueda de recursos energéticos sostenibles y ecológicos.

Los materiales y dispositivos termoeléctricos, son alternativas prometedoras para enfrentar los desafíos energéticos, estos se basan en la conversión de energía térmica, es decir, calor, en energía eléctrica.

Es por ello que en los últimos años se realizado investigación en materiales termoeléctricos, buscando nuevas formulaciones y mejoras en su rendimiento.

Recientemente, las investigaciones sobre sulfuros metálicos como el Sb_2S_3 han sido objeto de gran interés debido a sus propiedades ópticas y eléctricas.

Se ha demostrado que las propiedades del Sb_2S_3 están determinadas por su estructura cristalina, tamaño y morfología.

Por otra parte, la eficiencia de los materiales termoeléctricos se basa en una cifra o figura de mérito definida como ZT, mostrada en la ecuación 1, la cual depende de la conductividad eléctrica (σ), la conductividad térmica (κ), el coeficiente de Seebeck (α) y la temperatura (T).

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} \quad \text{Ecuación [1]}$$

Por lo tanto, el valor de ZT depende de la relación inversa del coeficiente del Seebeck (α) y la conductividad eléctrica (σ), así como de la relación proporcional de la conductividad eléctrica (σ) y la conductividad térmica (κ).

Es decir, los materiales termoeléctricos ideales deben exhibir un coeficiente Seebeck grande, una alta conductividad eléctrica y una baja conductividad térmica. De esta manera se minimiza el calentamiento de efecto Joule y se mantiene un gradiente de temperatura.

En los materiales y dispositivos termoeléctricos cuando se produce un gradiente de temperatura (ΔT) en un semiconductor, se genera un voltaje eléctrico (ΔV) entre el extremo caliente y frío. Debido al movimiento de portadores de carga (electrones y huecos), el cual se conoce como efecto Seebeck.

El coeficiente de Seebeck por lo tanto es un potencial termoeléctrico directamente proporcional a la diferencia de temperatura, ($\Delta V = \alpha * \Delta T$), donde α es el coeficiente de Seebeck.

El estudio de materiales termoeléctricos ha estimulado el desarrollo de estrategias para mejorar su rendimiento.

Se ha reportado una mejora en la eficiencia ZT de los materiales termoeléctricos mediante la disminución de la conductividad térmica (κ) lo cual consiste en obtener materiales que presenten defectos puntuales, dislocaciones, interfaces e inclusiones.

La formación de defectos puntuales puede describirse como átomos faltantes (defectos puntuales nativos, como vacantes) y lugares irregulares (defectos puntuales extrínsecos, como heteroátomos sustitucionales o intersticiales por dopaje) en la red cristalina del material.

Los defectos microestructurales distorsionarán la estructura cristalina ideal interrumpiendo la simetría y aumentando la dispersión de los fonones portadores de calor, que en consecuencia reduce la conductividad térmica de la red cristalina.

La dispersión de fonones por dislocaciones involucra un mecanismo en el cual la estructura cristalina cerca de la línea de dislocación está finamente tensada, por lo tanto, los fonones se dispersarán al pasar cerca de la dislocación. En este caso, la dispersión puede ser dividida en dos contribuciones, que surgen de la línea de dislocación y el núcleo de dislocación.

Se ha reportado la reducción de la conductividad térmica en materiales que presentan defectos, algunos ejemplos son Bi_2Te_3 , PbSe , PbTe , Zn_4Sb_3 y $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ los cuales a su vez presentaron una mejora en el rendimiento termoeléctrico.

Resultados experimentales y modelos computacionales han demostrado que los campos de tensión inducidos en los defectos puntuales podrían producir cambios significativos en las posiciones de equilibrio atómico, lo que resulta en una dispersión de fonones en materiales termoeléctricos y reduce la conductividad térmica. Por lo tanto, el diseño de defectos puntuales se ha tratado como una estrategia fundamental para mejorar el rendimiento termoeléctrico de los materiales y ha recibido una atención significativa en los últimos años.

Por lo tanto, la síntesis del Sb_2S_3 con forma y tamaño definido es de gran importancia para su aplicación termoeléctrica.

El método solvotermal es una técnica para la síntesis de materiales en el cual los reactivos y el solvente orgánico se colocan en un recipiente cerrado, al calentar dentro de un horno, se genera, alta presión de vapor, permitiendo que los precursores pueden dissociarse en iones en el recipiente, y estos iones puedan reaccionar para formar núcleos cristalinos, seguido de un proceso de crecimiento de cristales.

Las condiciones de síntesis a controlar se pueden considerar como factores internos del sistema de reacción como ejemplo la naturaleza, concentración y estequiometría de reactivos, el pH, la presión, etc. Mientras que de igual manera se pueden modificar factores externos como la temperatura del horno y el tiempo de reacción.

En forma sintética pueden obtenerse estructuras 1D (hilos, barras, etc.) de Sb_2S_3 , así como una variedad de morfologías interconstruidas, (flores, etc).

Se han propuesto diversos mecanismos para la obtención de estructuras no lineales, entre ellos, la división gradual en las puntas de una varilla gruesa individual por fuerzas débiles de Van der Waals entre cadenas $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$ y posterior crecimiento a lo largo de la dirección preferencial inherente a la estructura de Sb_2S_3 .

Generalmente, las estructuras jerárquicas permiten obtener una mayor concentración de interfaces entre los granos del material lo cual podría aumentar la vibración de la red cristalina y como resultado mayor dispersión de los fonones.

El enfoque que se plantea es la obtención Sb_2S_3 con morfología de hilos simples e interconstituidos, de mediante síntesis solvotermal, a partir de la modificación de las condiciones de síntesis.

Se plantea la síntesis del Sb_2S_3 empleando dos precursores de antimonio, cloruro de antimonio (III), SbCl_3 ; tartrato de potasio y antimonio $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{K}_2\text{O}_{15}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (SbKT), y como precursor de azufre, bisulfuro de carbono, CS_2 .

Esto para estudiar las propiedades de ambos materiales y determinar la influencia de los defectos estructurales de Sb_2S_3 en sus propiedades termoeléctricas mediante la medición del coeficiente de Seebeck.

1.4 Aportación científica

Hilos simples e interconstruidos de Sb_2S_3 sintetizados vía solvotermal y medición del coeficiente de Seebeck

1.5 Hipótesis

Los hilos interconstituidos de Sb_2S_3 vía solvotermal presentan propiedades termoeléctricas superiores a las de los hilos simples

1.6 Objetivos

Objetivo general:

Sintetizar y caracterizar hilos de Sb_2S_3 simples e interconstruidos preparados por síntesis solvotermal

Objetivos Específicos

- Sintetizar hilos de Sb_2S_3 simples e interconstruidos por síntesis solvotérmica.
- Caracterizar los hilos de Sb_2S_3 por DRX, para identificar la estructura cristalina.
- Caracterizar los hilos de Sb_2S_3 por SEM, para observar la morfología.
- Caracterizar los hilos de Sb_2S_3 por FESEM-EDS, permitirá identificar los elementos constituyentes de una muestra.

- Caracterizar los hilos de Sb_2S_3 por Raman con el fin de identificar las interacciones en las moléculas.
- Caracterizar los hilos de Sb_2S_3 por FTIR para la identificación de interacciones entre átomos.
- Caracterizar los hilos de Sb_2S_3 por espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa
- Determinar el coeficiente Seebeck de los hilos de Sb_2S_3 empleando el método de punta caliente.
- Efectuar un análisis comparativo de los resultados con los diferentes tipos de hilos.

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Para la síntesis de los materiales se utilizaron como reactivos SbCl_3 (99.9%, Sigma Aldrich), $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{K}_2\text{O}_{15}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (98%, Alfa Aesar), CS_2 (99.5%, Sigma Aldrich) etielenglicol, EG (99.5%, Sigma Aldrich). Se empleó etanol (99.7%, CTR) como solvente de lavado.

2.2 Método de síntesis solvotermal

La síntesis solvotermal consiste en la reacción llevada a cabo empleando un solvente orgánico a condiciones supercríticas, de temperatura y presión (1-100 MPa) en un contenedor sellado.

El método solvotermal, permite llevar a cabo reacciones químicas que no pueden tener lugar mediante reacciones en el estado sólido debido a la evaporación de reactivos a altas temperaturas, materiales con estados de valencia especial, estructuras metaestables, materiales con bajo punto de fusión, alta presión de vapor y baja estabilidad térmica, crecimiento de monocristales, control de la morfología y el tamaño de partícula.

La síntesis hidrotermal presenta ventajas que se relacionan con las condiciones suaves requeridas, procedimiento sintético en un solo paso, así como distribución de tamaño de partícula controlable.

El sistema de reacción se calienta por encima de su punto de ebullición en un reactor sellado; las condiciones de síntesis a controlar se pueden considerar como factores internos del sistema de reacción como la naturaleza, concentración y estequiometría de reactivos, el pH, la presión, etc. y los factores externos como la temperatura de reacción, síntesis asistida, etc.

Un reactor hidrotermal debe lograr un sellado hermético, además poseer alta resistencia mecánica para soportar alta temperatura y presión, resistencia a ácido, álcali y oxidante.

De acuerdo con estas características, los reactores pueden estar hechos de revestimientos inertes como teflón, Pyrex, cuarzo, grafito, platino, etc. y una chaqueta de acero^[60].

2.2.1 Síntesis de Sb_2S_3

La síntesis de Sb_2S_3 se realizó por medio de la técnica solvotermal utilizando un reactor de teflón con carcasa de acero inoxidable.

Se llevo a cabo la síntesis del Sb_2S_3 empleando dos precursores de antimonio, cloruro de antimonio (III), SbCl_3 ; tartrato de potasio y antimonio $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{K}_2\text{O}_{15}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, de aquí en adelante nombrado como SbKT, y como precursor de azufre se empleo bisulfuro de carbono, CS_2 .

Inicialmente se prepararon diferentes disoluciones empleando las condiciones de proporción molar de Sb:S, %v/v y tiempo de reacción, que se

describen en la Tabla 2.1. Cada disolución se preparó dentro de una caja de guantes para evitar la reacción de los reactivos con el agua (humedad) del medio ambiente.

El procedimiento llevado a cabo se describe a continuación: se pesaron cantidades estequiométricas de cristales de SbCl_3 en un vidrio de reloj, se pesó etilenglicol en un vaso de precipitado. El siguiente paso fue disolver los cristales de SbCl_3 en el solvente de etilenglicol con agitación magnética, la mezcla resultante se transfirió a un reactor de teflón y posteriormente se adicionó la cantidad adecuada del CS_2 . Finalmente el reactor de teflón con los reactivos se introdujo dentro de la carcasa de acero, se cerró el reactor y se colocó dentro de una estufa, inicialmente a temperatura ambiente ($30\text{ }^\circ\text{C}$) empleando una rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar a una temperatura de $180\text{ }^\circ\text{C}$. La reacción se llevo a cabo durante diferentes periodos de tiempo (entre 12 a 72 h).

Tabla 2.1. Condiciones experimentales de síntesis de Sb_2S_3 empleando SbCl_3 y CS_2 como precursores.

EXP	RELACIÓN MOLAR Sb:S	% V/V	CONC. MOLAR [Sb]	VOLUMEN CS_2 [S]	TIEMPO h
E0	1:1	10	3 mM	80 μL	18
E1	1:2	10	3 mM	80 μL	24
E2	1:2	25	3 mM	80 μL	24
E3	1:2	50	3 mM	80 μL	24
E4	1:2	10	3 mM	80 μL	72
E5	1:2	25	3 mM	80 μL	72
E6	1:2	50	3 mM	80 μL	72

Transcurrido el tiempo de reacción, el reactor se dejó enfriar hasta temperatura ambiente dentro del horno. Los productos de reacción se separaron mediante centrifugación y se lavaron con etanol, posteriormente se secó el producto a 80 °C en un horno de vacío.

Posteriormente, se prepararon una serie de disoluciones empleando las condiciones de proporción molar Sb:S, %v/v y tiempo de reacción, que se describen en la Tabla 2.2. De manera similar al procedimiento descrito anteriormente, las disoluciones se prepararon dentro de una caja de guantes para evitar la reacción de los reactivos con el agua (humedad) del medio ambiente.

Se pesaron cantidades apropiadas de cristales de $C_8H_{10}K_2O_{15}Sb_2 \cdot 3H_2O$, KSbT en un vidrio de reloj, se pesó etilenglicol en un vaso de precipitado, a continuación se disolvió el SbKT en el solvente de etilenglicol con agitación magnética. La mezcla se transfirió a un reactor de teflón y posteriormente se añadió la cantidad correspondiente de CS_2 . Finalmente se introdujo el reactor de teflón dentro de la carcasa de acero, se cerró el reactor y se colocó dentro de una estufa a una temperatura de 180 °C durante el tiempo correspondiente a cada experimento.

Tabla 2.2. Condiciones experimentales de síntesis de Sb_2S_3 empleando $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{K}_2\text{O}_{15}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y CS_2 como precursores.

EXP	RELACIÓN MOLAR Sb:S	% V/V	CONC. MOLAR [Sb]	CONC. MOLAR [S]	TIEMPO h
E	1:1	10 (15 ml)	3 mM	80 μL	24
E	1:2	10	3 mM	80 μL	24
E	1:2	25	3 mM	80 μL	24
E	1:2	50	3 mM	80 μL	24
E	1:2	10	3 mM	80 μL	72
E	1:2	25	3 mM	80 μL	72
E6	1:2	50	3 mM	80 μL	72

Transcurrido el tiempo de reacción, el reactor se dejó enfriar hasta temperatura ambiente dentro del horno. Los productos de reacción se separaron mediante centrifugación y se lavaron con etanol, posteriormente se secó el producto a 80 °C en un horno de vacío.

2.3 Manejo y disposición de residuos

La disposición de residuos se realizó conforme a los lineamientos de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL de acuerdo con la clasificación mostrada en la Tabla 2.3

Tabla 2.3 Disposición de residuos.

RESIDUO	CONTENEDOR
COMBINACIONES ORGÁNICAS SÓLIDAS	G
SALES INORGÁNICAS	B
SOLUCIONES DE SALES INORGÁNICAS	(N) → A
SOLVENTES ORGÁNICOS NO HALOGENADOS	C

2.4 Métodos de caracterización

2.4.1 Difracción de rayos X, DRX

Cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde de nuevo una fracción es dispersada y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz, Figura 2.1.

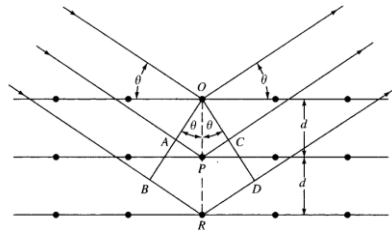


Figura 2.1. Difracción de rayos X producida por un cristal ^[61].

En 1912 W.L. Bragg determinó que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, están dadas por la ecuación 8 ^[61].

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{Ecuación [8]}$$

2.4.1.1 Tamaño de cristalito promedio: Ecuación de Scherrer

El tamaño promedio de cristalito se puede determinar mediante la ecuación de Scherrer, ecuación 9.

$$\beta = \frac{K\lambda}{FWHM(S) \cdot \cos \theta} \quad \text{Ecuación [9]}$$

Donde: β es el tamaño promedio de cristal. K es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu}), θ es la posición del pico de difracción y $FWHM(S)$ es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra ^[62].

Esta técnica se empleó para identificar y determinar el grado de cristalinidad y las estructuras cristalinas del compuesto obtenido.

Se colocó la muestra directamente en un porta-muestra de cero-fondo (zero background) o MMA sin realizar molienda, y se llevó a cabo el análisis.

Este análisis se realizó en un equipo Bruker D2 Phaser, empleando la radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) en el rango de $2\theta = 5 - 90^\circ$ con un tamaño de paso de 0.05° cada 0.5 segundos. Se utilizó la base de datos PDF-2 2013-2018 siglas en inglés Powder Diffraction File, The International Centre for Diffraction Data, para identificación de fases cristalinas presentes.

Además, se determinó el tamaño de cristal a partir de los difractogramas de Sb_2S_3 sintetizado utilizando la ecuación de Scherrer con ayuda del software DIFFRAC.EVA.

2.4.2 Microscopía electrónica de barrido, SEM

La microscopía electrónica de barrido, SEM por sus siglas en inglés permite observar la morfología de una muestra mediante el barrido con un haz de electrones

generado por una corriente alta que pasa a través de un filamento de tungsteno o cristales de LaB_6 o CeB_6 . Los electrones expulsados del filamento son enfocados por un cilindro de Wehnelt cargado negativamente y atraídos hacia una placa cargada positivamente que contiene una pequeña abertura. Los electrones que se escapan a través de la abertura se dirigen a la muestra y en consecuencia se producen en la superficie diversos tipos de señales que son almacenadas en un sistema computarizado donde posteriormente se convierten en una imagen morfológica o topográfica. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversa energía^[63].

Con el fin de caracterizar morfológicamente y determinar el tamaño de partícula del compuesto sintetizado, se recurrió a la técnica de microscopía electrónica de barrido. Las imágenes fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío JEOL JCM-6000 y con voltaje de aceleración de 15 kV.

2.4.3 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS

La espectroscopia dispersión de energía de rayos X de (EDS) es un método de análisis que permite identificar los elementos constituyentes de una muestra al emplear un detector de fotones, en un microscopio electrónico de barrido.

Los rayos X se originan de un proceso en el cual los electrones son eliminados de las capas internas de un átomo debido al impacto de electrones

primarios provenientes del haz de electrones. Como resultado, el átomo entra en un estado de energía excitada. Después, el orbital de electrones vacío se llena con un electrón de un nivel superior y se emite de un fotón con una energía correspondiente a la diferencia de energía característica de la configuración electrónica del átomo^[64].

La preparación de la muestra se realizó empleando un área, mesa, pinzas, etc. limpios, desgrasados, usando isopropanol. Para evitar la contaminación por polvo, huellas dactilares, etc, se utilizaron guantes. Se colocó una pequeña cantidad de muestra directamente sobre una cinta de carbón conductor y adhesivo de doble cara, se dejó caer una gota de isopropanol para dispersar y fijar la muestra, se dejó evaporar, se montó sobre un portamuestra de aluminio de tamaño especificado por el proveedor del equipo, finalmente, se montó el portamuestra en el equipo.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL modelo JCM-6490LV con voltaje de aceleración de 8 keV.

2.4.4 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman permite la identificación de interacciones en las moléculas en el material debido a la distorsión momentánea de los electrones distribuidos alrededor de un enlace, cuando una muestra es irradiada con una fuente luz monocromática en la región IR cercano.

La radiación electromagnética puede interactuar con las vibraciones de una molécula mediante dispersión elástica o inelástica de la luz irradiada, produciendo dispersión de Rayleigh o dispersión Raman.

En la Figura 2.2 se puede observar que en la dispersión Raman se producen eventos Stokes (menor frecuencia que la luz irradiada) y anti-Stokes (mayor frecuencia que la luz irradiada) [65].

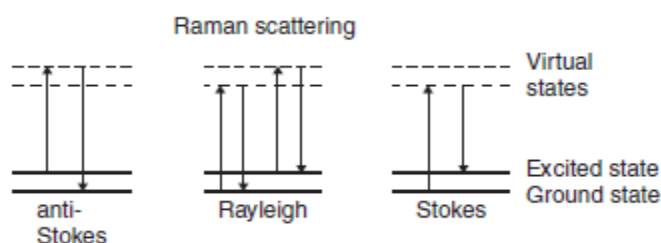


Figura 2.2. Origen de la dispersión Rayleigh y Raman [64].

Esta técnica se empleó para observar las bandas de vibración de Sb-S en el Sb_2S_3 . El análisis se realizó en un equipo DXR Raman Thermo Scientific acoplado a un microscopio Olympus U-TV0.5XC-3. La muestra fue montada en forma de polvo y analizada en un rango de longitud de onda de 100 a 1000 cm^{-1} , con un láser con longitud de onda 785 nm.

2.4.5 Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier, FT-IR

La espectroscopia de absorción Infrarroja (IR) permite la identificación de interacciones entre átomos, que poseen un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de la transferencia de energía de la radiación incidente con una muestra que absorbe la radiación ($\lambda = 850\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$) y cambia la amplitud de su movimiento vibracional y rotacional

Se empleará con el fin de identificar las bandas de estiramiento y flexión correspondientes a los enlaces Sb-S Se llevaron a cabo análisis de espectroscopía

FT-IR del material en un rango de longitud de onda de 400 a 1600 cm^{-1} en un equipo interspec 200-X de Interspectrum, previamente el material será mezclado con bromuro de potasio (KBr) para ser prensado en forma de pastilla.

2.4.6 Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis es una técnica espectrofotométrica básica ampliamente utilizada para el análisis de polvos y superficies, que requiere una preparación de muestra bastante simple. Se basa en la dispersión superficial de una fracción de la radiación UV-Vis incidente sobre ella [66].

La reflexión difusa es un proceso complejo que tiene lugar cuando un haz de radiación incide con la superficie de un polvo fino. En este tipo de muestras se produce una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como hay múltiples superficies planas y se encuentran orientadas en forma aleatoria, la radiación se refleja en todas direcciones. Es característico que la intensidad de la radiación reflejada sea más o menos independiente del ángulo de detección.

Se puede describir la intensidad de la radiación reflejada difusa en términos cuantitativos. Mediante la utilización de la ecuación de Kubelka y Munk [67] se puede demostrar que la intensidad de la reflectancia relativa para un polvo se relaciona mediante la ecuación 10 [68-69].

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad \text{Ecuación [10]}$$

donde R' es el cociente de la intensidad reflejada por la muestra entre la de un patron no absorbente, como el cloruro de potasio finamente pulverizado. La cantidad k es el coeficiente de absorcion molar del analito y s es el coeficiente de dispersion.

Para determinar la energía de banda prohibida (E_g) de los materiales sintetizados, se analizaron los materiales mediante espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa.

Las mediciones de las propiedades ópticas se llevaron a cabo utilizando un equipo UV-Vis Evolution 300 Thermo Scientific. Se utilizó un estándar de reflectancia del 100% de $BaSO_4$ para analizar las muestras. Se midieron espectros de reflectancia para cada material, expresando la intensidad en %. La banda prohibida óptica, se calculó utilizando la función de Kubelka-Munk la cual es descrita en la Ecuación 11

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Ecuación [11]}$$

Donde R es la reflectancia y $F(R)$ es proporcional al coeficiente de extinción, el cual es definido como la capacidad de una sustancia para absorber fotones de cierta energía.

Una modificación a la función de Kubelka-Munk se obtiene multiplicando $F(R)$ por $h\nu$ utilizando el coeficiente correspondiente (n) asociado a la transición electrónica, en el caso del Sb_2S_3 $n = 1/2$, porque presenta una banda de transición directa [70-71]. Obteniendo de esta manera, la ecuación 12:

$$(F(R) * hv)^{1/2} \quad \text{Ecuación [12]}$$

En el gráfico obtenido de $(F(R) * hv)^{1/2}$ contra energía, se extrapola la línea recta obtenida hacia el eje de la abscisa, de este modo es posible estimar el valor de la E_g del material.

2.4.7 Determinación de tipo de semiconductor y coeficiente de Seebeck por

el método de punta caliente

El efecto Seebeck es un fenómeno donde un gradiente de temperatura en un material induce un gradiente de voltaje. El coeficiente de Seebeck, α se puede definir aplicando un gradiente de temperatura, ΔT a través de una muestra de espesor, l y midiendo el voltaje, ΔV inducido en una condición de circuito abierto, es decir, el potencial químico de electrones es constante en toda la muestra.

$$\alpha = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad \text{Ecuación [13]}$$

Este efecto se presenta en metales y semiconductores en los cuales se mueven electrones, portadores de carga o huecos impulsados por el gradiente de temperatura.

Suponiendo que, en un material, la temperatura en el lado caliente es T_1 , y la temperatura del lado frío T_2 ($T_1 > T_2$). El promedio de la velocidad del

electrón es mayor en T_1 , los electrones comienzan a transportarse debido a la diferencia de temperatura. Debido a la neutralidad de carga, el lado T_1 está positivamente cargado, mientras el T_2 está negativamente cargado lo cual origina un voltaje, como se puede observar en la Figura 2.3 [72].

El coeficiente de Seebeck se expresa en ($V K^{-1}$), puede tomar valores negativos para metales y semiconductores de tipo n (electrones, $\alpha < 0$) y positivos para semiconductores de tipo p (huecos, $\alpha > 0$). También puede ser cero cuando la dispersión es simétrica por debajo y por encima del potencial químico.

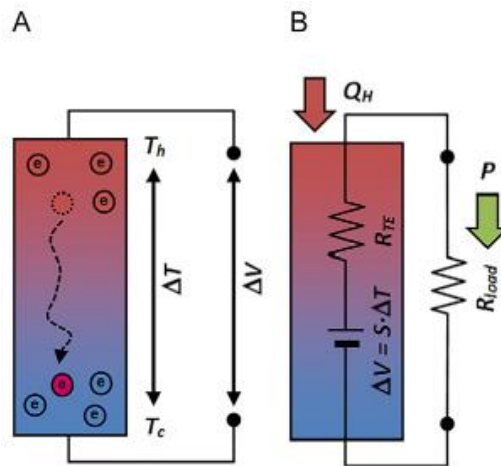


Figura 2.3 A) Efecto Seebeck de un material conductor de electrones (metal o semiconductor tipo n). B) Conexión de un termoelemento a una carga eléctrica [72].

Hay dos fuerzas que intervienen en el transporte de portadores durante una medición Seebeck: el gradiente de temperatura y el gradiente de voltaje inducido.

Un electrón por encima del potencial químico se transportará desde del lado caliente al lado frío, mientras que los electrones con energías inferiores a el potencial químico, se transportará del lado frío al lado caliente. Esta asimetría nos permite distinguir los semiconductores tipos n o p [23].

El coeficiente Seebeck depende de la composición (estructura cristalina del conductor, banda prohibida), concentración del portador, y varía como una función no lineal de la temperatura [23-24].

Los valores típicos del coeficiente Seebeck para metales, semiconductores y aislantes son 10, 200 y $> 200 \mu\text{V K}^{-1}$, respectivamente.

El método de punta caliente proporciona una forma simple pero eficiente para distinguir entre un semiconductor tipo p y un semiconductor tipo n, utilizando una sonda caliente y un multímetro estándar.

Si el multímetro proporciona una lectura con voltaje positivo indica la obtención de un semiconductor tipo p, mientras que para un semiconductor tipo n la respuesta es negativa [73].

Una explicación sencilla para este experimento es que los portadores de carga mayoritarios excitados térmicamente son trasladados dentro del semiconductor desde la sonda caliente hacia la sonda fría. El mecanismo para este movimiento dentro del semiconductor es de difusión ya que el material se dopa de manera uniforme debido al calentamiento constante en el contacto de la sonda caliente. Estos portadores mayoritarios trasladados definen el signo del potencial eléctrico de la corriente medida en el multímetro. Por lo tanto, la zona que rodea la sonda caliente se carga de portadores minoritarios y la sonda fría se mantiene neutral [74].

Este es un método simple y económico, lo que la convierte en una técnica adecuada para la identificación de materiales termoeléctricos.

Se ha reportado que, en la determinación del coeficiente de Seebeck el método de punta caliente es simple y económico, además de obtener valores similares al método de 4 puntas.

Como ejemplo, Nandhakumar et al. ^[75] reportan un coeficiente de Seebeck por el método de punta caliente y 4 puntas respectivamente en materiales semiconductores obteniendo los siguientes resultados, Bi_4SnTe_7 105.85 y 106.21 $\mu\text{V K}^{-1}$, GeBi_4Te_7 139.34 y 138.15 $\mu\text{V K}^{-1}$ y Bi_2Te_3 223.77 y 220.02 $\mu\text{V K}^{-1}$. Por lo tanto el método de punta caliente consiste en una técnica adecuada para la medición de coeficiente de Seebeck en materiales.

Mediante la gráfica de ajuste lineal de ΔT vs ΔV para una muestra de Sb_2S_3 empleando el método de la punta caliente se puede obtener el coeficiente de Seebeck.

En este trabajo, la preparación de la muestra consistió en trazar dos líneas de plata sobre vidrio no conductor. La separación entre líneas fue de 5 mm. En la sección entre los contactos metálicos se trató de depositar una línea continua de partículas de las muestras de Sb_2S_3 , obtenidas con los 2 precursores de Sb. Las partículas se dispersaron en alcohol isopropílico como solvente con aglutinante PTFE al 1%. Se hicieron los depósitos de cada muestra mediante goteo, procurando que las partículas de semiconductor toque ambos contactos metálicos.

Para el montaje del sistema de medición se utilizó, un cautín como fuente de calor, tres multímetros para monitorear tanto la temperatura en cada uno de los contactos así como para la medición de la diferencia de voltaje, temporizador digital para la medición del tiempo.

Un multímetro se conectó de forma permanente a los contactos de plata, midiendo voltaje, y con otros 2 multímetros se midió temperatura en cada contacto de plata. Esto se realizó con el objetivo de determinar la diferencia de potencial en relación a la diferencia de temperatura.

En la figura 2.4 se muestra el esquema para la medición empleando el método de punta caliente. En la figura 2.5 se muestra el montaje experimental (fotografías) para la medición de punta caliente.

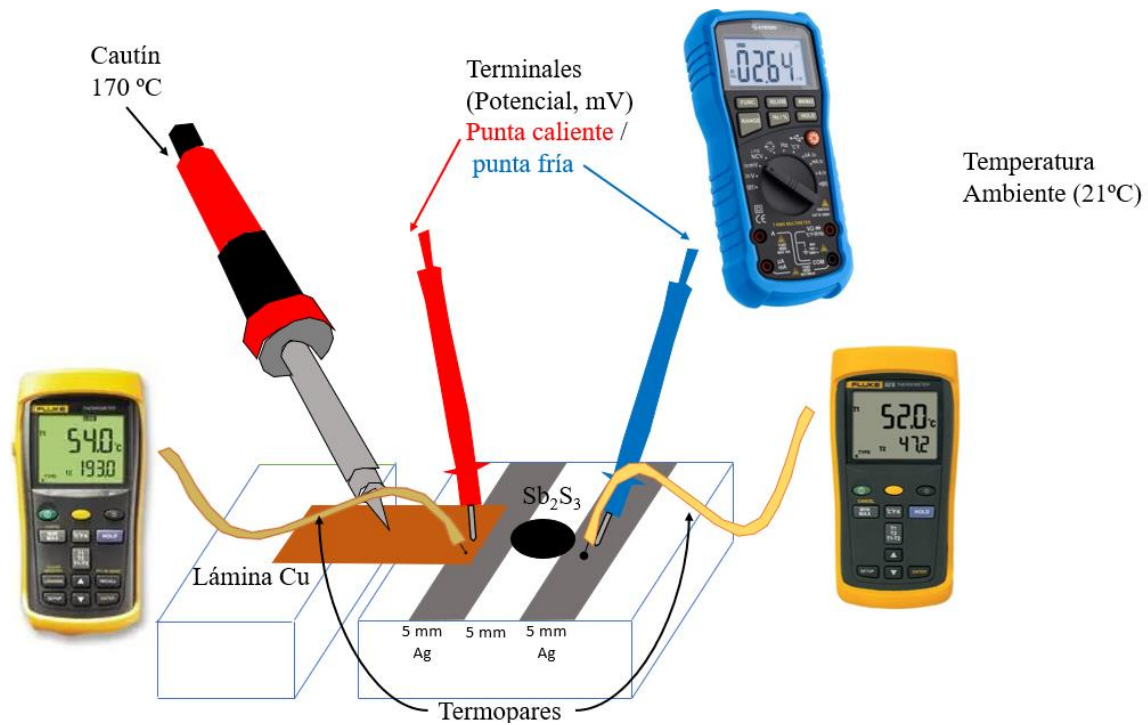


Figura 2.4. Esquema para la medición empleando el método punta caliente.



Figura 2.5. Montaje experimental para la medición empleando el método punta caliente.

El espesor de las películas se midió por medio de un Vernier marca Neiko en la figura 2.6 se muestra una representación de la vista lateral y vista superior de la

película de Sb_2S_3 depositada por drop casting sobre vidrio no conductor y los contactos de plata.

El espesor del contacto de plata es 0.02 mm, el ancho del contacto es 4 mm. La película de Sb_2S_3 tiene un espesor de 0.05 mm, el ancho de la película de Sb_2S_3 es 5 mm.

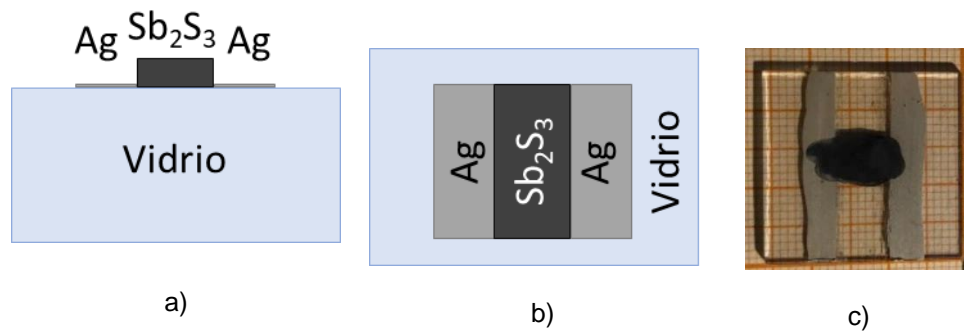


Figura 2.6 Esquema a) Vista lateral b) Vista superior, c) Fotografía de la película de Sb_2S_3 depositada sobre vidrio y contactos de plata.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el capítulo 2, se describió la metodología de síntesis solvotermal de Sb_2S_3 empleando como precursor inorgánico, cloruro de antimonio, SbCl_3 y como precursor orgánico $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{K}_2\text{O}_{15}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (SbKT).

A continuación se incluyen los resultados de las diferentes técnicas de caracterización.

3.1 Caracterización

3.1.1 Difracción de rayos X, DRX

El estudio de las fases cristalinas presentes, así como la determinación de la estructura de los materiales se llevaron a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X en polvos. Con los difractogramas obtenidos por esta técnica también se fue posible evaluar el tamaño promedio de cristalito mediante cálculos, empleando la ecuación de Scherrer.

En la figura 3.1 se muestra el difractograma de los productos de reacción obtenidos para la síntesis llevada a cabo empleando como reactivos $\text{SbCl}_3:\text{CS}_2$ en relación molar 1:1 con condiciones de síntesis, tiempo 18 h, temperatura 180 °C, llenado del reactor 10% v/v (experimento identificado como E0). En dicho difractograma sólo se detectó la presencia de una fase cristalina de oxiclорuro de antimonio, $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ (ICDD PDF 01-030-0091) con estructura monoclinica y parámetros de celda $a = 13.53 \text{ \AA}$, $b = 5.11 \text{ \AA}$, $c = 6.24 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 97.23^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

Figura 3.1. Este resultado inicial promovió a realizar ajustes en el manejo de los reactivos que son sensibles a la humedad que afectaron la estequiometría de los productos de la reacción.

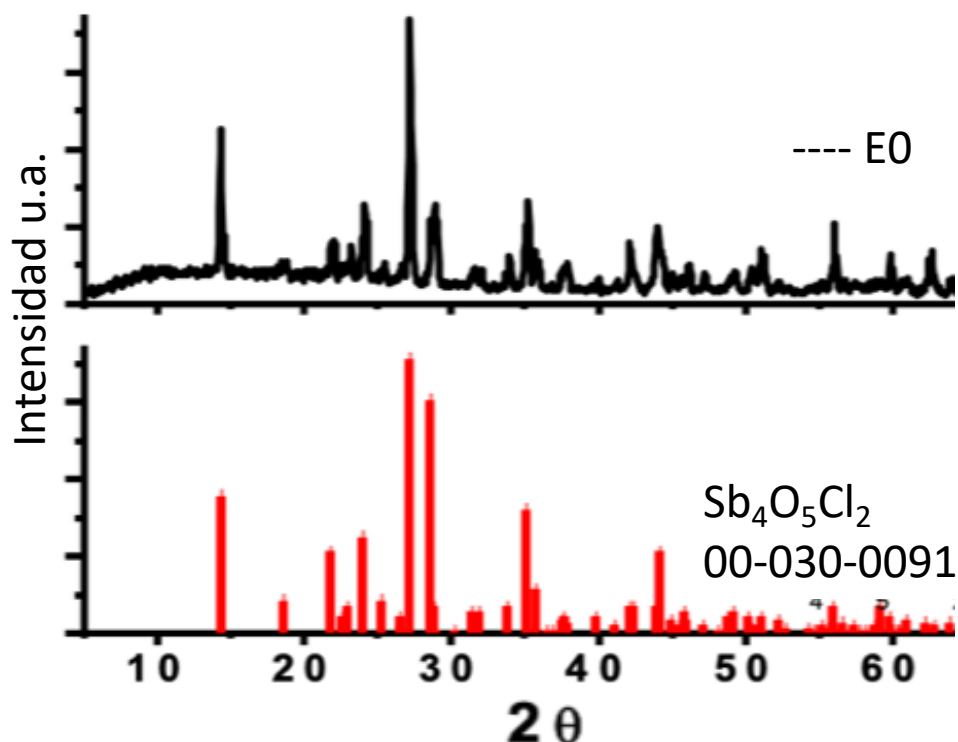


Figura 3.1. Difractograma de la síntesis de Sb_2S_3 empleando $\text{SbCl}_3:\text{CS}_2$ (1:1) 18 h, 180 °C, llenado 10% v/v. y referencia de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$.

De acuerdo con algunos reportes la formación de óxidos se inhibe al utilizar un exceso de azufre. Como ejemplo Krunk *et al.* [76] reportan la obtención de películas de Sb_2S_3 mediante la técnica de pirólisis por rocío químico utilizando una relación molar Sb:S de 1:6. Por su parte Li *et al.* [77] encontraron que solo al utilizar $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en un exceso del 10-30% junto con SbCl_3 , les permitió obtener nanobarras de Sb_2S_3 .

Consecuentemente la obtención de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ en el presente trabajo se atribuyó a una cantidad insuficiente de azufre. Por lo tanto, un exceso apropiado de los iones sulfuro favorecería la formación de Sb_2S_3 .

De acuerdo con los resultados preliminares de este trabajo y las referencias bibliográficas consultadas se decidió modificar la relación molar de $\text{SbCl}_3:\text{CS}_2$ a 1:2, así como variar tanto el tiempo de reacción entre 24 y 72 h y el volumen de llenado del reactor entre 10, 25 y 50% con el fin de encontrar las condiciones para obtener la fase cristalina de Sb_2S_3 . Las condiciones experimentales se muestran en la tabla 2.1.

En las figuras 3.2 y 3.3 a continuación, se muestran los difractogramas obtenidos para 3 experimentos de la síntesis de Sb_2S_3 , empleando $\text{SbCl}_3:\text{CS}_2$ en relación molar 1:2, calentando a una temperatura de 180 °C, con variaciones de llenado del reactor de a) 10%, b) 25 % y c) 50% v/v por períodos de tiempo de 72 h y tiempo 24 h, respectivamente.

La identificación de fases cristalinas presentes mediante difracción de rayos-X muestran la presencia del Sb_2S_3 con estructura ortorrómbica y parámetros de celda $a = 11.2 \text{ \AA}$, $b = 11.28 \text{ \AA}$, $c = 3.83 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, de acuerdo a las tarjetas ICDD PDF-2 01-074-1046 y/o 00-042-1393.

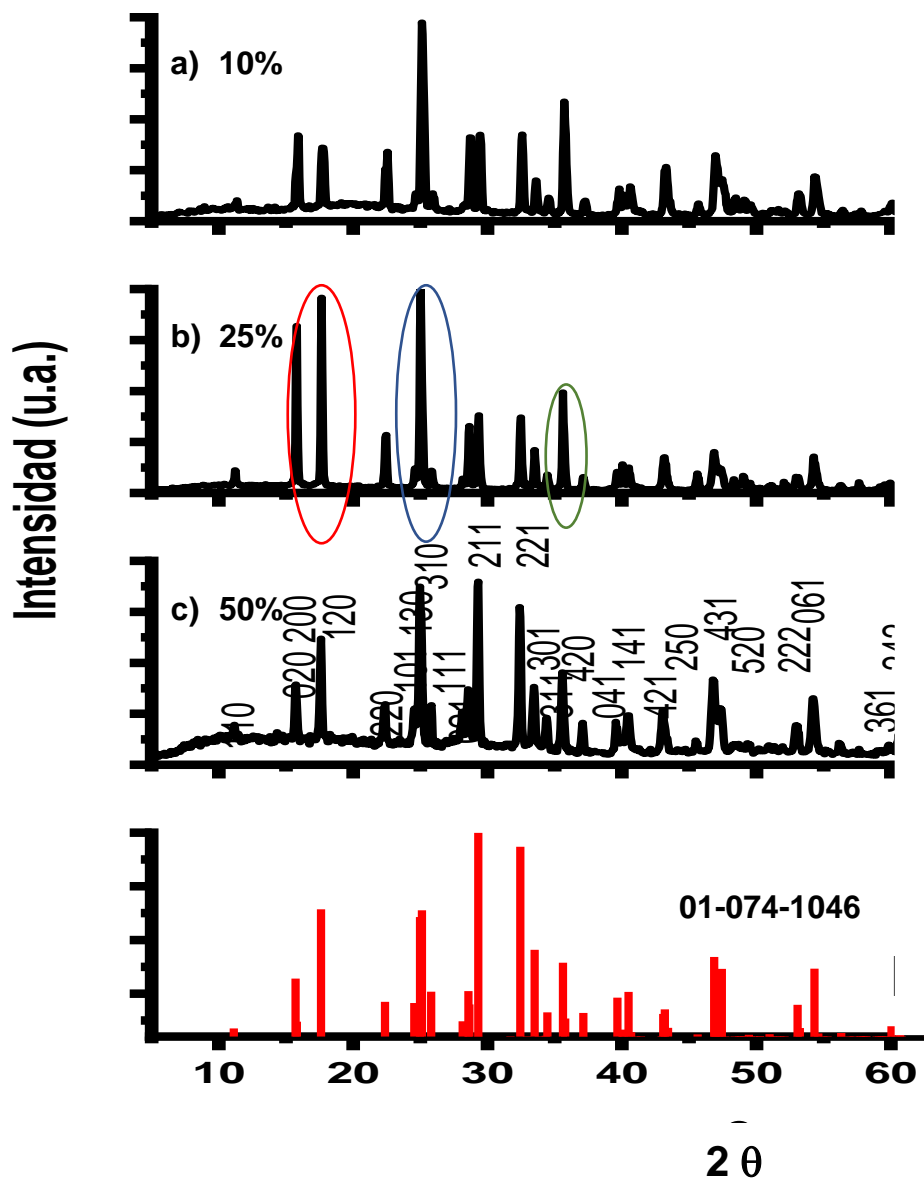


Figura 3.2. Difractogramas de la síntesis de Sb_2S_3 empleando, $\text{SbCl}_3:\text{CS}_2$ (1:2) a 180°C , por 72 h, con llenado del reactor a) 10%, b) 25 % y c) 50% v/v y referencia de Sb_2S_3 .

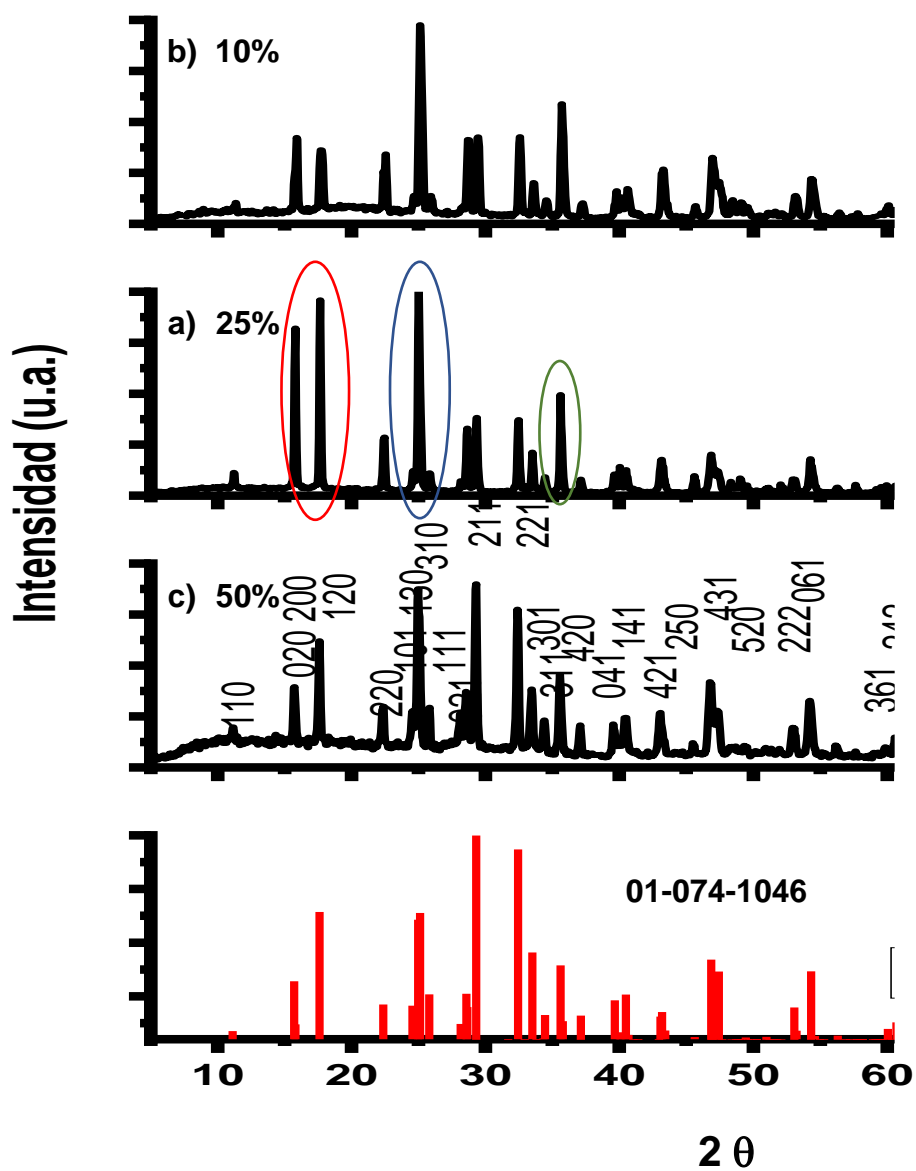


Figura 3.3. Difractogramas de la síntesis de Sb_2S_3 empleando, $\text{SbCl}_3:\text{CS}_2$ (1:2) a 180°C , por 24 h, con llenado del reactor a) 10%, b) 25 % y c) 50% v/v y referencia de Sb_2S_3 .

No se detectaron reflexiones de ninguna otra fase cristalina, lo que indica que las condiciones experimentales favorecen la formación de una fase con estructura cristalina ortorrómbica de Sb_2S_3 . Los difractogramas de rayos X de las muestras presenta picos de difracción relativamente intensos, presentando además orientación preferencial de los planos (h k l) con índices de Miller (2 0 0), (1 0 1), de manera similar este comportamiento ha sido reportado por Xinyu *et al.* [78].

De acuerdo con el patron de referencia los picos de difracción que muestran mayor intensidad (orientación preferencial) son los (020), (130) y (240), marcados en los difractogramas de las figuras 3.2 y 3.3.

Las diferencias en intensidad de los picos de difracción (orientación preferencial) se han atribuido a la velocidad de nucleación y crecimiento que dependen de la sobresaturación, la cual está definida como la concentración real y la concentración de la especie en solución, ya que al modificar el porcentaje de volumen de llenado empleando la misma cantidad, (masa) de reactivos, la concentración es diferente, además de utilizar agitación previa a la síntesis.

Con los patrones de difracción de las muestras sintetizadas con el precursor de cloruro, se realizaron mediciones de tamaño promedio de cristalito, empleando la ecuación de Sherrer, los resultados se muestran en la Tabla 3.1.

De manera general existe un ligero aumento del tamaño de cristalito promedio cuando se utiliza menor volumen de etilenglicol (10%v/v) en comparación al utilizar mayor volumen (50%v/v).

Tabla 3.1 Tamaño promedio de cristalito de Sb_2S_3 obtenido con SbCl_3 .

Exp	% v/v	Tiempo, h	Tamaño, nm
E1	10	24	46.4
E2	25	24	46.8
E3	50	24	42.0
E4	10	72	46.6
E5	25	72	48.9
E6	50	72	42.5

A partir de estos resultados se seleccionaron como mejores condiciones de síntesis el tratamiento empleando 25 % v/v de llenado por un tiempo de 24 h y temperatura de 180° C.

Como se mencionó en la parte de metodología se llevaron a cabo otra serie de experimentos empleando diferente precursor de antimonio bajo las condiciones 25 % v/v de llenado por un tiempo de 24 h. Para ello se utilizó cloruro de antimonio, SbCl_3 o tartrato de antimonio y potasio hidrato, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{K}_2\text{O}_{15}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (SbKT), se utilizó como solvente etilenglicol, EG y disulfuro de carbono, CS_2 como precursor de azufre.

Los difractogramas de rayos X en polvo obtenidos de los productos de reacción para la síntesis de Sb_2S_3 se presentan en la Figura 3.4. La identificación de la fase cristalina confirma la presencia de Sb_2S_3 con estructura ortorrómbica de acuerdo a la tarjeta PDF 042-1393. No se detectaron fases secundarias, lo que indica que las condiciones experimentales para las dos muestras favorecen la formación de un fase única.

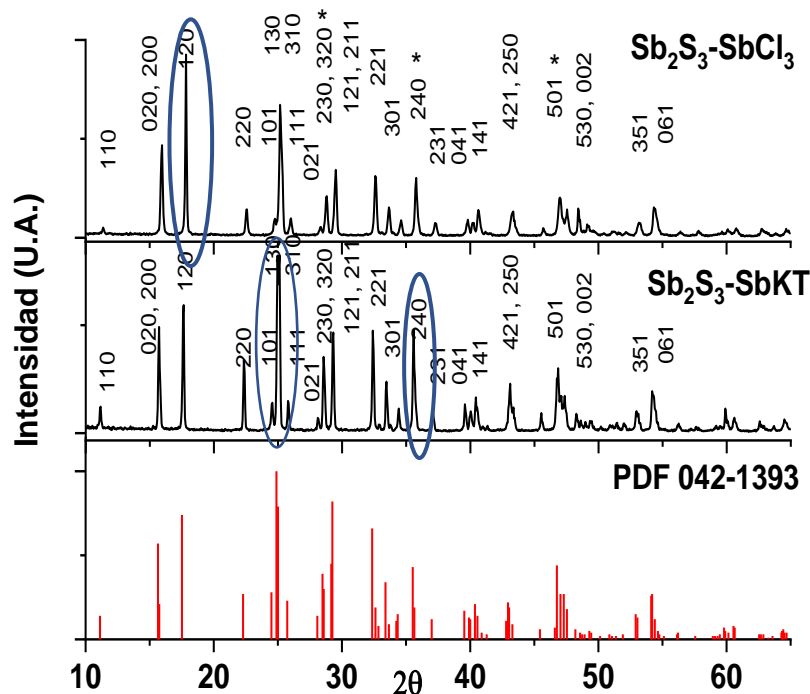


Figura 3.4. Difractogramas de la síntesis de Sb_2S_3 , empleando $\text{SbCl}_3\text{:CS}_2$ y SbKT:CS_2 (1:2), 24 h, 180 °C, con llenado del reactor 25 % v/v y referencia de Sb_2S_3 .

Los picos de difracción muestran una intensidad relativamente alta originada a partir de planos cristalográficos con índices de Miller (120), (130) y (240). Esto sugiere que el crecimiento de cristales es preferiblemente a lo largo de la dirección (010), que está de acuerdo con el crecimiento unidimensional de estructuras comparables al trabajo informado por Xinyu et al. [78].

En la Tabla 3.2 se muestra un análisis de los difractogramas de rayos X en polvo obtenidos de los productos de reacción para la síntesis de Sb_2S_3 con diferentes precursores (SbCl_3 o SbKT) y el patrón de referencia del Sb_2S_3 (PDF 042-1393), donde se incluyen los valores de ángulos de difracción (2θ), la intensidad

como % y los planos cristalográficos (HKL). La intensidad de 100%, corresponde a la señal (pico de difracción) más alto.

Tabla 3.2 Correlación de planos cristalográficos, ángulos de difracción e Intensidad para patrón de referencia y productos de Sb_2S_3 obtenidos por precursores de $SbKT$ y $SbCl_3$.

HKL	Sb_2S_3 PDF 042-1393		Sb_2S_3 (SbKT)		Sb_2S_3 (SbCl ₃)	
	2 θ	%	2 θ	%	2 θ	%
110	11.12	8.81	11.12	14.23	11.13	5.47
020	15.70	32.03	15.72	59.77	15.72	50.54
200	15.81	11.91	15.77	37.06	15.82	12.82
120	17.59	64.36	17.59	72.06	17.59	100.00
220	22.35	21.22	22.34	41.16	22.29	15.29
101	24.54	20.62	24.86	28.24	24.52	10.25
130	24.96	60.76	24.97	99.83	24.97	65.52
310	25.10	63.86	25.12	100.00	25.12	33.49
111	25.80	25.93	25.77	18.14	25.78	10.54
021	28.14	12.11	28.10	8.53	28.11	5.81
230	28.57	26.23	28.56	42.89	28.56	22.64
320	28.65	20.02	28.61	36.39	28.66	10.29
121	29.32	100.00	29.31	56.61	29.27	37.09
221	32.44	93.49	32.45	57.66	32.45	32.70
301	33.49	45.45	33.46	28.92	33.47	15.14
311	34.45	16.32	34.42	13.85	34.43	7.30
240	35.62	39.44	35.58	58.04	35.59	23.42
420	35.77	13.41	35.73	18.35	35.74	8.22
041	39.66	23.12	39.58	16.25	39.58	9.77
141	40.50	25.83	40.49	20.09	40.49	11.15
411	40.68	7.01	40.54	14.48	40.54	8.27
421	43.08	15.52	43.06	22.96	43.07	13.87
250	43.20	17.72	43.11	27.82	43.12	14.26
520	43.43	9.11	43.37	14.42	43.32	5.41

Para el patrón de difracción de Sb_2S_3 de referencia, se observa la estructura ortorrómbica según el archivo PDF 042-1393, las señales con mayor intensidad corresponden a los planos cristalográficos (121) 100%, (221) 93.49 %.

Por otro lado para el Sb_2S_3 obtenido a partir del precursor de SbKT , las señales de difracción de rayos x con mayor intensidad pertenecen a los planos cristalográficos (120) 72.06%, (130) 99.83% y (310) 100%, respectivamente.

En la síntesis de Sb_2S_3 obtenido a partir de SbCl_3 , las señales de difracción de rayos X con mayor intensidad corresponden a los planos hkl (120) 100%, (130) 72.54% , respectivamente. Igualmente se observó que en comparación con el PDF 042-1393 los planos hkl (020) y (120) son 50% más intensos.

Al comparar los difractogramas de rayos X en polvo obtenidos de los productos de reacción para la síntesis de Sb_2S_3 se puede notar que en los planos cristalográficos con índices de Miller (120), (130) y (240) muestran una intensidad relativamente alta en el producto Sb_2S_3 obtenido con SbKT que en los materiales de Sb_2S_3 obtenidos con SbCl_3 .

La intensidad de los picos de difracción de un material depende de su estructura cristalina, tamaño de los cristales, orientación preferencial, entre otras características.

En la figura 3.5, se presentan imágenes de la celda unitaria de la estructura del Sb_2S_3 generada por el software Mercury . Las esferas amarillas corresponden a los átomos de azufre, S y las esferas rojas a los átomos de antimonio Sb. Se pueden observar los planos cristalográficos con índices de Miller (hkl), (130) rojo y (120) verde y (310) azul.

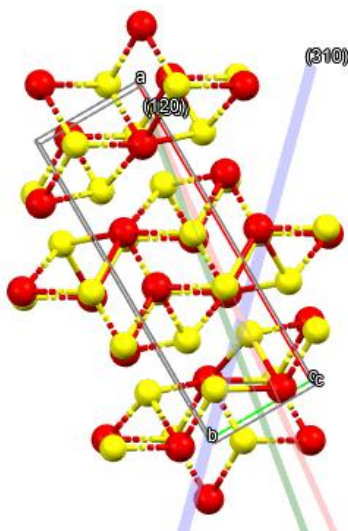


Figura 3.5 Celda unitaria de Sb_2S_3 , S (O), Sb (O) que incluye los planos con índices de Miller hkl, (130) rojo y (120) verde y (310) azul.

Diversos autores también han reportado la señal más intensa hkl (130), de manera similar a lo observado en los difractogramas de rayos X en polvo obtenidos para los productos de reacción de la síntesis de Sb_2S_3 llevada a cabo en este trabajo. Se ha relacionado que el plano (130) forma una superficie expuesta cuando se obtienen cintas 1D apiladas a lo largo de la dirección $[001]$ ^[79-80].

3.1.2 Microscopía electrónica de barrido, SEM

En las Figuras 3.6 a 3.11 se muestran las imágenes SEM correspondientes a la caracterización morfológica de los productos obtenidos de la síntesis de Sb_2S_3 ; empleando $\text{SbCl}_3:\text{CS}_2$ en proporción molar 1:2, temperatura 180 °C, con volumen

de llenado del reactor de 10, 25, 50% v/v y tiempos de reacción de 24 y 72h respectivamente.

La Figura 3.6 (a-b) correspondiente al producto de síntesis empleando un volumen de llenado de 10 % v/v por 72h. La muestra presenta una morfología de alambres con diferente tamaño, en la figura 3.6a se observan alambres con dimensiones de 53 μm de longitud y 5 μm de diámetro. Dichos alambres parecen estar formados por alambres de menor diámetro que parecen estar unidos como se observa en la Figura 3.6b. Se observan alambres de una longitud y diámetro de 74 μm x 9 μm , conectados a alambres de menor longitud 30 – 42 μm y diámetro de 2.4 $\mu\text{m} \pm 0.4 \mu\text{m}$.

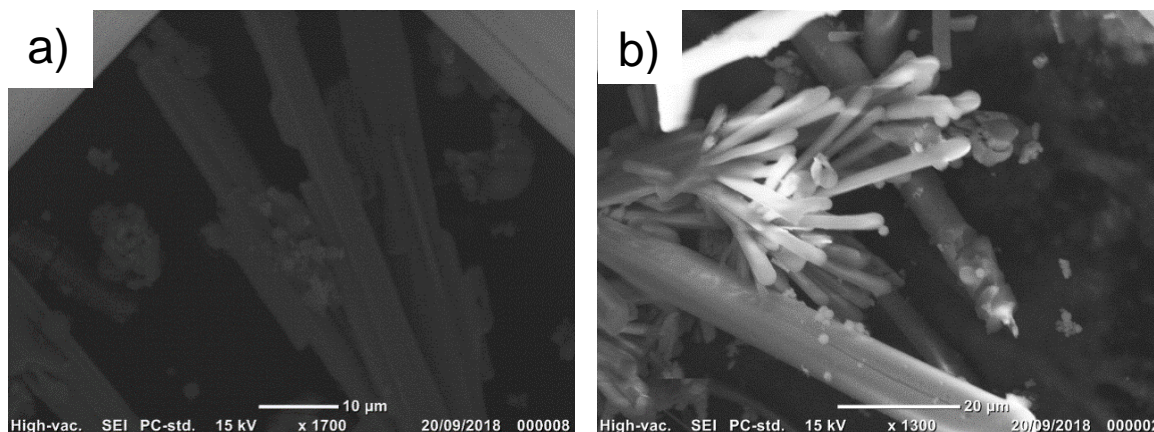


Figura 3.6 (a-b) Imágenes SEM de Sb_2S_3 empleando SbCl_3 , 10% v/v, 72 h.

La Figura 3.7 (a-b) muestra el producto de síntesis empleando un volumen de llenado de 25 % v/v por 72h. Para este material se produjeron alambres de

tamaño alrededor de $60\ \mu\text{m}$ longitud y $7.5\ \mu\text{m}$ de diámetro además de alambres más pequeños con longitud entre 8 y $20\ \mu\text{m}$.

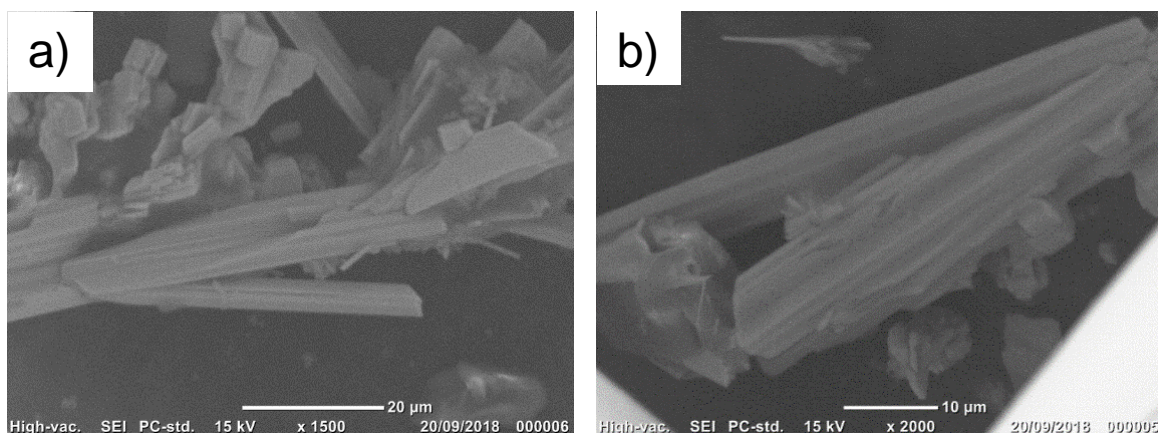


Figura 3.7 (a-b) Imágenes SEM de Sb_2S_3 empleando SbCl_3 , 25% v/v, 72 h.

Cuando se emplearon condiciones de volumen de llenado del reactor de 50 % v/v y tiempo de reacción de 72 h, se produjeron una variedad de morfologías desde alambres, conos y aglomerados, como se puede ver en la Figura 3.8 (a-b).

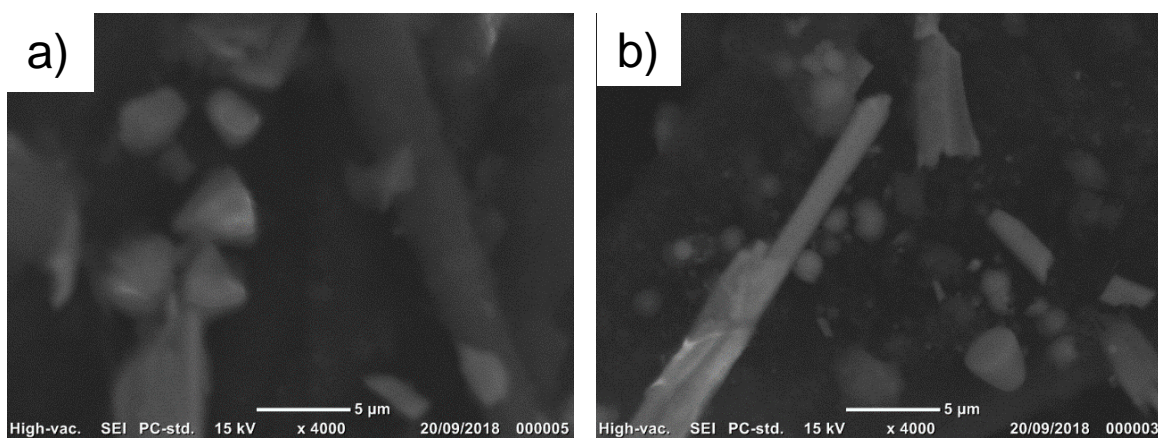


Figura 3.8 (a-b) Imágenes SEM de Sb_2S_3 empleando SbCl_3 , 50% v/v, 72 h.

Los materiales obtenidos al emplear las condiciones de volumen de llenado de 10% v/v y tiempo de 24 h produjeron alambres con diferente tamaño y grosor. En la Figura 3.9a, se observan los alambres más grandes que poseen dimensiones de longitud y grosor de $210\ \mu\text{m} \times 18\ \mu\text{m}$, además de alambres de menor tamaño con grosor entre $2 - 5\ \mu\text{m}$. En la Figura 3.9b se muestra la unión de dos alambres por un extremo con grosor $28\ \mu\text{m}$, la longitud de cada alambre es de 71 y $92\ \mu\text{m}$ y el grosor de 15 a $12\ \mu\text{m}$, los cuales a su vez se encuentran unidos a alambres más delgados con longitud y grosor de $28 - 14\ \mu\text{m} \times 1.6 - 2\ \mu\text{m}$.

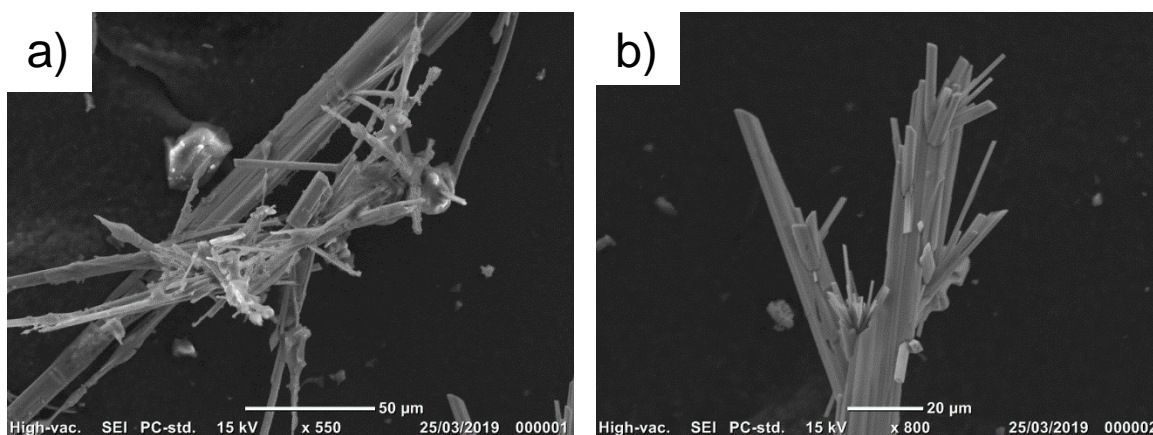


Figura 3.9 (a-b) Imágenes SEM de Sb_2S_3 empleando SbCl_3 , 10% v/v, **24 h**.

En la Figura 3.10 (a-c) se muestran las imágenes correspondientes a los productos de reacción obtenidos empleando las condiciones de 25% v/v y 24 h así como un histograma de distribución de tamaño de diámetro de partícula/cables. El material posee una morfología de alambres simples y alambres que comparten un punto de crecimiento. Los alambres poseen dimensiones de longitud y diámetro de alrededor de $40 - 60\ \mu\text{m} \times 1.2 - 3\ \mu\text{m}$.

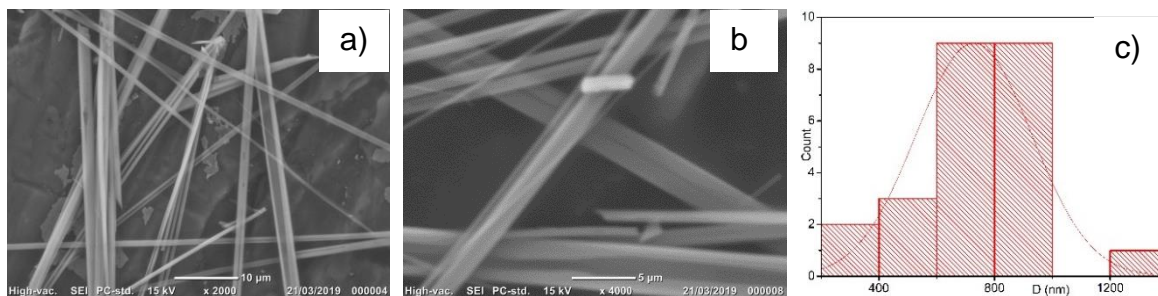


Figura 3.10 (a-c) Imágenes SEM de Sb_2S_3 empleando SbCl_3 - 25% v/v, 24 h e histograma de distribución de tamaño.

El material obtenido empleando un volumen de llenado de 50% v/v, durante 24 h, presenta una morfología de alambres que muestran ramificación o punto de unión en las puntas o extremos de los mismos como se observa en la Figura 3.11a además de aglomerados de partículas de menor tamaño, figura 3.11b.

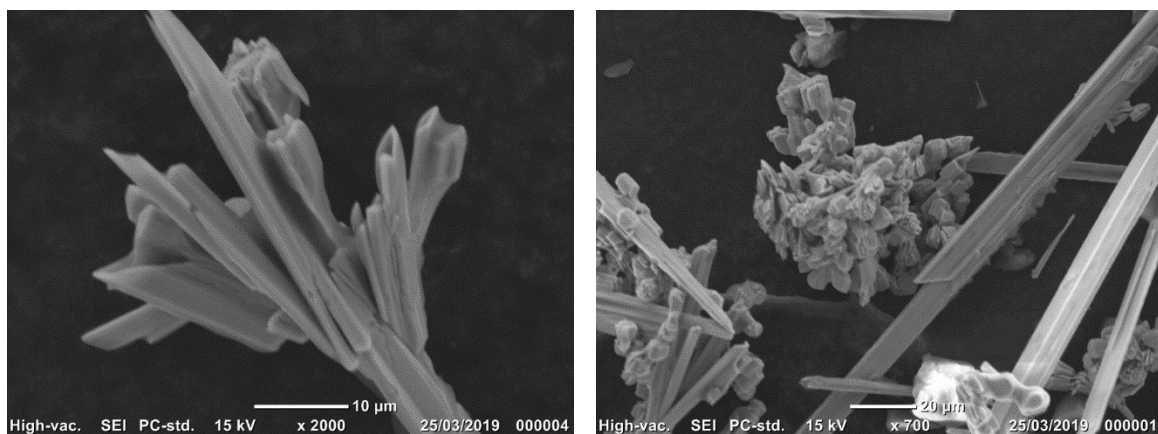


Figura 3.11 (a-b) Imagen SEM de Sb_2S_3 empleando SbCl_3 , 50% v/v, 24 h.

Como puede observarse, el Sb_2S_3 obtenido con un precursor inorgánico cristaliza como largas agujas. Algunas de las agujas están aisladas y algunas de

ellas crecen juntas con una morfología tipo apio con longitud entre 40-60 μm y ancho que va de 200-1400 nm. Aparentemente, los grupos de 4 agujas crecen juntos. Para las agujas se realizaron diversas mediciones y se observó un diámetro medio de 730 nm \pm 157 nm (desviación estándar). Aunque es bien conocido que el EG actúa como agente que limita el crecimiento (capado) para la obtención de nanopartículas, en este trabajo actúa como solvente y medio dispersivo para los materiales de partida, desempeñando un papel importante en la nucleación y crecimiento de microagujas de Sb_2S_3 .

A partir de las imágenes de micrografías de los materiales obtenidos de la síntesis de Sb_2S_3 vía solvotermal empleando como reactivos SbCl_3 , CS_2 , etilenglicol, llenado del reactor 10% 25% y 50% v/v, tiempo de 72 h y 24 h, a la temperatura de 180 °C, se puede concluir que dichas condiciones permiten obtener un crecimiento en una dimensión (1D) lo cual corrobora lo observado mediante difracción de rayos X en cuanto a orientación preferencial a lo largo del plano (200) y (101) lo cual favorece la formación de alambres.

De acuerdo con la morfología observada de hilos simples del material de Sb_2S_3 obtenido con SbCl_3 y condiciones de 25%v/v durante 24 h, se evaluarán sus propiedades.

Como se describió en el capítulo 2, se realizaron síntesis empleando un precursor de antimonio diferente bajo las condiciones 25 % v/v de llenado por un tiempo de 24 h. Para ello se utilizó tartrato de antimonio y potasio hidrato,

$C_8H_{10}K_2O_{15}Sb_2 \cdot 3H_2O$ (SbKT), se utilizó como solvente etilenglicol, EG y disulfuro de carbono, CS_2 como precursor de azufre.

En la Figura 3.12 a-c, se presentan las imágenes SEM así como un histograma de la distribución del tamaño del diámetro de los hilos.



Figura 3.12 (a-c) Imagen SEM de Sb_2S_3 empleando SbKT, 25% v/v, 24 h e histograma de distribución de tamaño.

De acuerdo a las imágenes de SEM, el Sb_2S_3 obtenido utilizando el precursor orgánico, presenta morfología completamente diferente. La estructura se formó a partir de una gran rama de aproximadamente 60-90 μm de longitud x 8- 13 μm de ancho y un ramo de ramas más pequeñas (cientos de ellas) en un extremo con largo entre 10 - 30 μm y ancho de 200-1800 nm. Las ramas más pequeñas tienen un diámetro promedio de 607 nm \pm 201 nm . El empleo de precursor de tartrato afecta al crecimiento jerárquico. Debido a su estructura, esta muestra puede considerarse con un elevado número de defectos estructurales.

De acuerdo con la morfología observada de hilos interconstruidos del material de Sb_2S_3 obtenido con SbKT y condiciones de 25%v/v durante 24 h, se evaluarán sus propiedades.

Se sabe que el EG actúa como agente limitante del tamaño (capado) para la obtención de nanopartículas, en este trabajo actúa como disolvente y medio dispersivo para los materiales de partida, desempeñando un papel importante en la nucleación y crecimiento de hilos interconstruidos de Sb_2S_3 .

3.1.3 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS

Además de la observación de la morfología se realizó un análisis de la composición mediante EDS del material obtenido empleando $\text{SbCl}_3:\text{CS}_2$ en relación molar 1:2, tiempo 72 h, temperatura 180 °C, llenado del reactor 25% v/v.

En la Figura 3.13 (a-d), se muestran, la micrografía obtenida a un voltaje de 8 kV, así como el mapeo de la composición en la cual se detectaron las energías características para los elementos S y Sb.

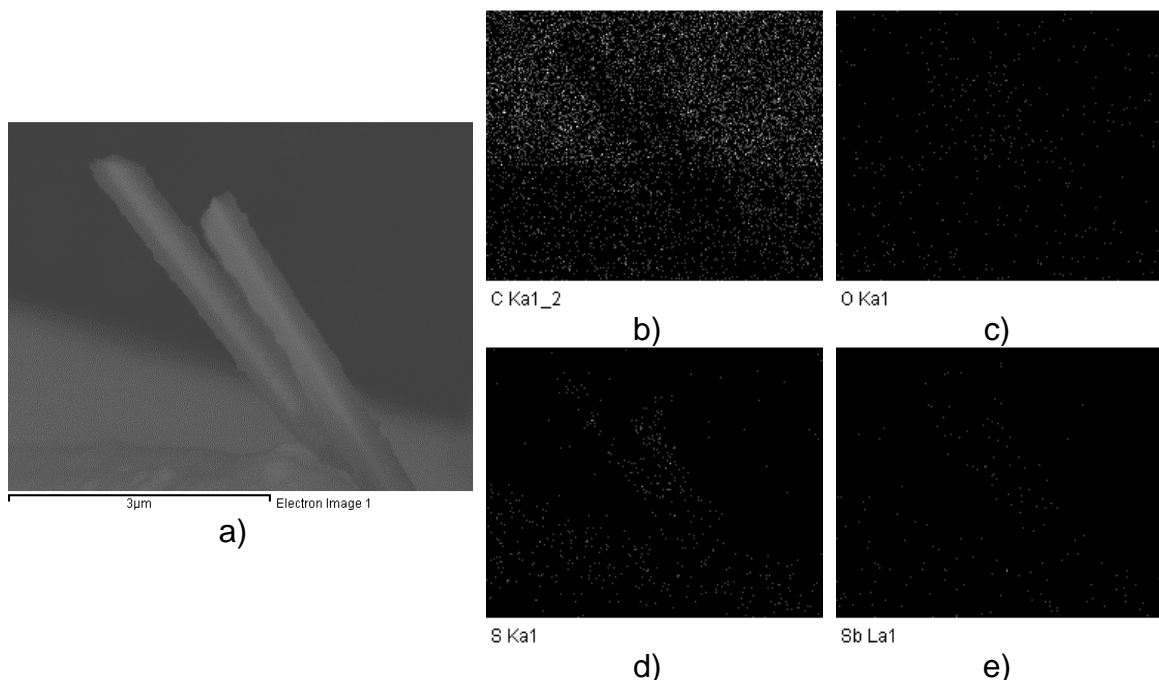


Figura 3.13 a) Imagen FESEM de Sb_2S_3 sintetizado empleando $SbCl_3$, (SEI, voltaje 8 kV a 20 000x); Mapeo elemental b) C, c) O, d) S y e) Sb.

Se observaron alambres conectados por un extremo, de acuerdo a la composición observada la determinación de Carbón en la muestra corresponde a la cinta de carbón empleada para soportar la muestra, así como el oxígeno corresponde a oxígeno de la atmósfera adsorbido por la muestra, en cuanto al Sb, se observaron las bandas correspondientes a los desplazamientos en KeV de los niveles energéticos $L\alpha_1 = 3.60472$, $L\alpha_2 = 3.59532$, $L\beta_1 = 3.84357$, $L\beta_2 = 4.10078$, $L\gamma_1 = 4.34779$. El S se determinó mediante la presencia de las bandas correspondientes a los niveles energéticos $K\alpha_1 = 2.30784$, $K\alpha_2 = 2.30664$, $K\beta_1 = 2.46404$, reportados en la literatura y que corresponden con la identidad química esperada de la muestra. En la Figura 3.14, se muestra el espectro EDX, de la muestra.

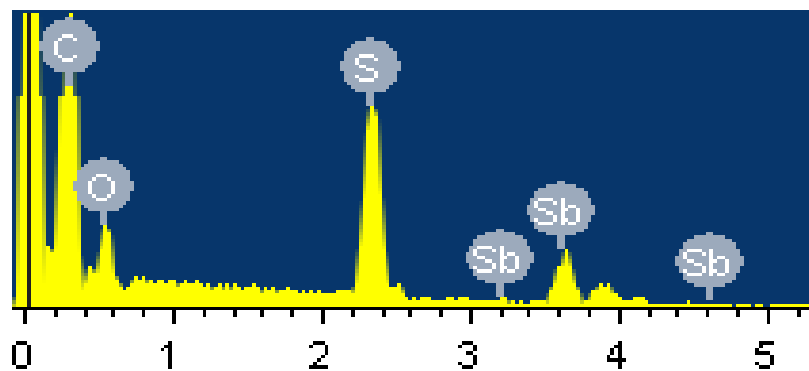


Figura 3.14. Espectro de dispersión de energía de rayos X (EDS) del Sb_2S_3 sintetizado empleando SbCl_3 .

3.1.4 Espectroscopia Raman

En las figuras 3.15 y 3.16 se muestran los espectros de Raman para las muestras de Sb_2S_3 obtenido a $180\text{ }^\circ\text{C}$, empleando un volumen de llenado del reactor de 10%, 25% y 50% v/v, durante 24 h y 72 h, respectivamente.

En el espectro Raman se observaron las bandas de estiramiento y flexión características del Sb_2S_3 , las cuales se presentan a un desplazamiento Raman y se pueden asignar de la siguiente manera 307 cm^{-1} y 282 cm^{-1} modo de estiramiento asimétrico Sb–S, a 237 cm^{-1} modo de flexión simétrica Sb–S, a 193 cm^{-1} modo de flexión asimétrico S–Sb–S, 154 cm^{-1} y 91 cm^{-1} asociados a la celda cristalina de la estructura estibina Sb_2S_3 , tal como lo reportan Medina-Montes *et al.* [2] y Paraguay-Delgado *et al.* [54], Medles *et al.* [81].

Sin embargo, en comparación con el espectro Raman de las películas delgadas de Sb_2S_3 obtenidas por ellos en los cuales la banda a un desplazamiento de 281 cm^{-1} es la más intensa, en nuestro caso la banda más intensa se encuentra

a un desplazamiento de 307 cm^{-1} , estas diferencias en intensidad se atribuyen a las diferencias en la morfología de las partículas.

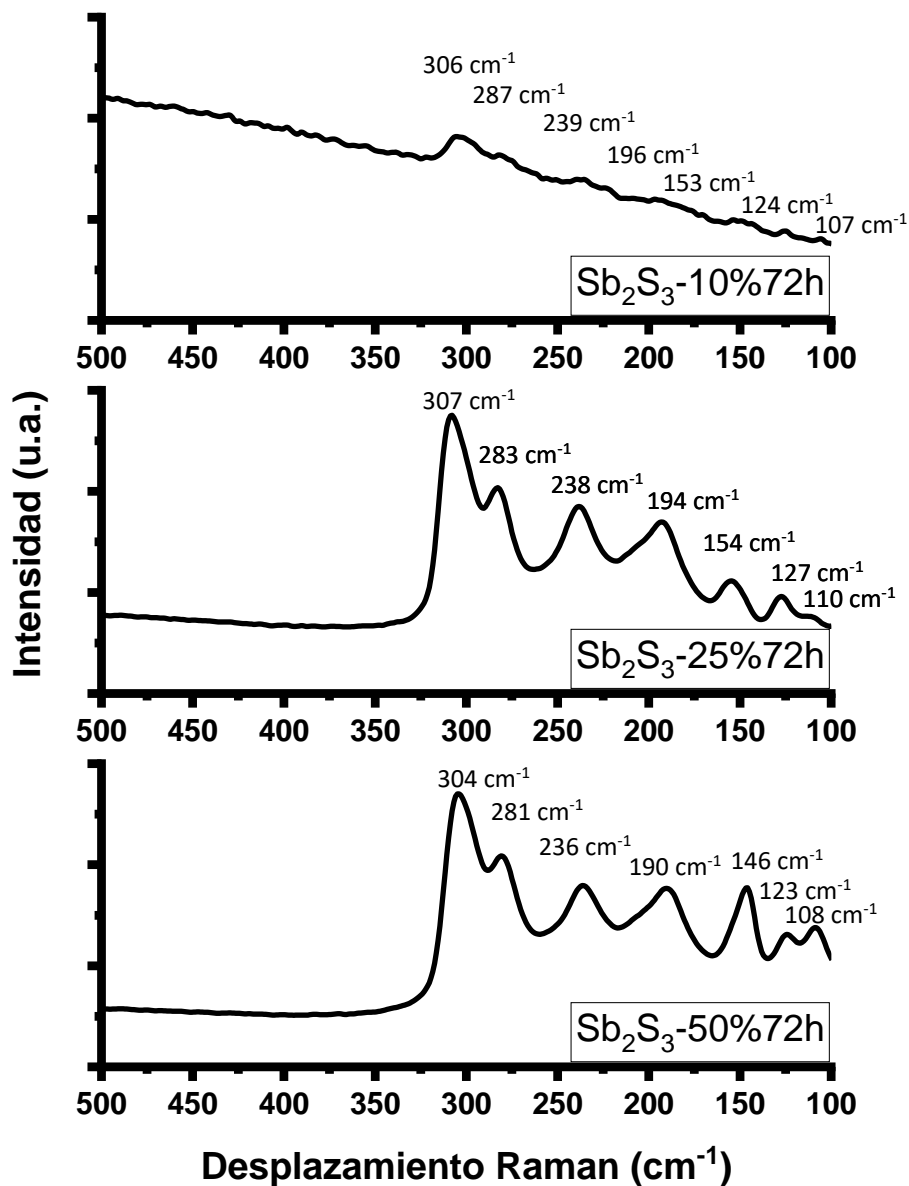


Figura 3.15. Espectro Raman de la síntesis de Sb_2S_3 empleando $\text{SbCl}_3:\text{CS}_2$ (1:2) 72 h, 180°C , llenado del reactor 10%, 25 % y 50% v/v.

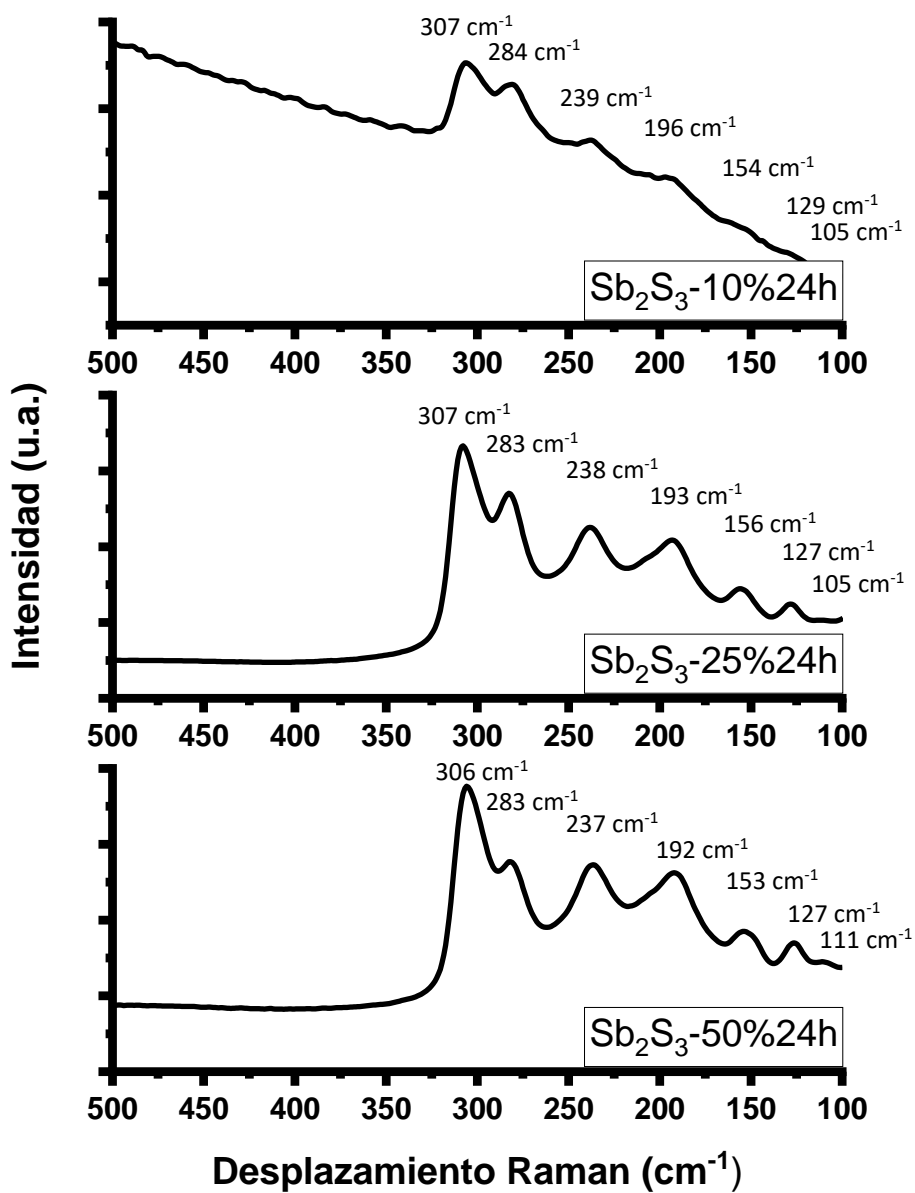


Figura 3.16. Espectro Raman de la síntesis de Sb_2S_3 empleando $\text{SbCl}_3:\text{CS}_2$ (1:2), 24 h, 180 °C, llenado del reactor 10%, 25 % y 50% v/v.

En la figura 3.17 se incluyen los espectros Raman para los materiales de Sb_2S_3 obtenidos empleando los precursores de SbCl_3 y SbKT .

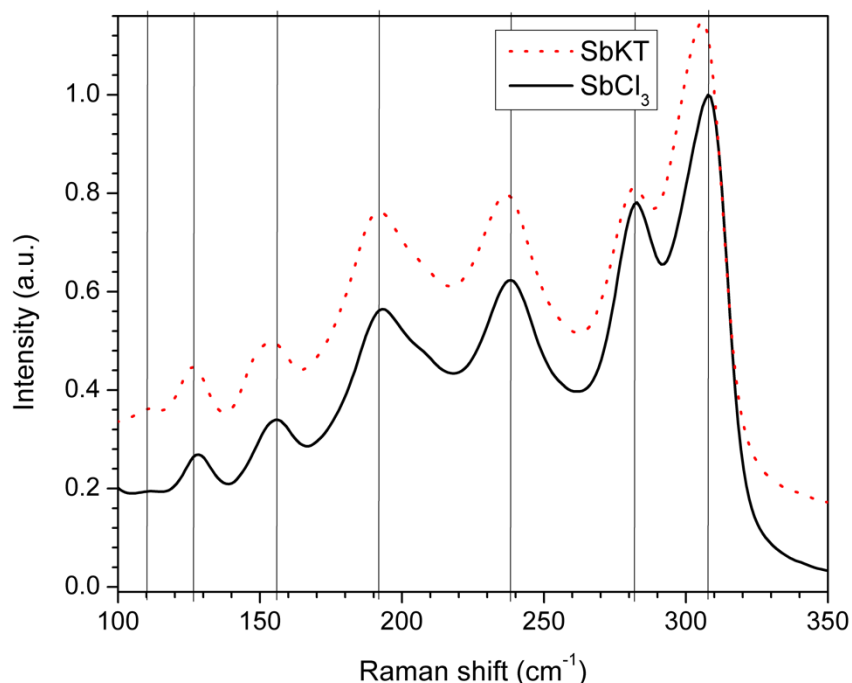


Figura 3.17. Espectro Raman de la síntesis de Sb_2S_3 empleando SbCl_3 y SbKT , a $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 24h, con llenado del reactor 25 % v/v.

En comparación con los espectros Raman reportados para películas delgadas de Sb_2S_3 , en el presente trabajo la banda más intensa es la de 307 cm^{-1} , en lugar de 281 cm^{-1} ; esta diferencia en intensidad se puede atribuir a diferencias en la morfología de las partículas: los cristales del presente informe son 1D, como se indicó anteriormente en el análisis por SEM. Por otro lado, es importante notar que hay un corrimiento al rojo en las posiciones de algunos picos de la muestra preparada con SbKT en comparación con el espectro de la muestra preparada con SbCl_3 . Se ha reportado que los picos relacionados con los estiramientos simétricos son más sensibles al estrés ^[82]. En ese informe, aplicando un compresor estrés, un

desplazamiento azul de la banda Raman a 156 cm^{-1} es obtenido. Como se observa un corrimiento al rojo en el presente trabajo, la tensión debe ser de tracción. Ese esfuerzo de tracción podría ser causado por una gran cantidad de defectos estructurales de la muestra preparada con SbKT y es principalmente observable para Sb-S con enlaces más cortos.

Cabe señalar también que las condiciones de medición empleadas durante el análisis Raman juegan un papel importante en cuanto a los espectros Raman obtenidos, en particular la longitud de onda de excitación del láser y la densidad de potencia, que son fundamentales para analizar las características Raman y evitar la degradación de la muestra que generalmente resulta en la asignación de picos característicos de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ a la fase Sb_2S_3 ^[83-87].

Se ha reportado que las longitudes de onda de excitación de 632,8 o 785 nm son las óptimas para el análisis Raman para materiales como el Sb_2S_3 , ya que están cerca de las condiciones resonantes que permiten la detección de cantidades muy bajas de material (por ejemplo, en aplicaciones de película extremadamente delgada), o revelar la presencia de la fase Sb_2S_3 como un subproducto no deseado en la síntesis de otros compuestos. Para las mediciones de análisis Raman del presente trabajo en Sb_2S_3 se utilizó un láser con longitudes de onda de excitación de 785 nm como se describió en materiales y métodos.

Otro factor importante está relacionado con la orientación cristalográfica de las muestras analizadas y sus efectos en los espectros Raman obtenidos, donde la anisotropía cristalográfica se refleja en diferencias entre los espectros observados en diferentes planos cristalinos ^[85]. En el presente trabajo la banda más intensa observada para los materiales de Sb_2S_3 , fue de 307 cm^{-1} para los materiales

sintetizados con orientación preferencial observada en los picos de difracción de rayos X en planos cristalográficos con índices de Miller (120), (130) y (240).

En la tabla 3.3 se reportan las señales observadas para el Sb_2S_3 obtenido en este trabajo y se comparan con los modos vibracionales activos experimentales y calculados (a 20K) por Rotaru *et al.* [88].

Tabla 3.3 Bandas de Raman para Sb_2S_3 sintetizado en este trabajo y comparación con modos vibracional activos de Sb_2S_3 , experimentales y calculados, a 20K, por Rotaru *et al.* [88].

Este trabajo		Rotaru <i>et al.</i> [88]		
Posición de la banda, (cm^{-1})	Origen	λ ex (nm)	RS ex [Sym] (cm^{-1})	RS cal [Sym] (cm^{-1})
110	S-Sb(1)-S flexion simétrica	632.8	100 [A_g] 116 [B_{xg}]	102.9 [A_g] 11.5 [B_{2g}]
126	S-Sb(1)-S flexión asimétrica	785 442	125 [B_{xg}] 128 [A_g]	121.2 [B_{2g}] 125.4 [A_g]
156	S-Sb(1)-S estiramiento simétrico	785	155 [A_g]	147.0 [A_g]
192	S-Sb(2)-S flexion simétrica	785	190 [A_g]	191.0 [A_g]
238	S-Sb(2)-S flexión asimétrica	785	238 [B_{3g}]	249.8 [B_{3g}]
282	S-Sb(2)-S estiramiento simétrico	Todas	282 [A_g]	286.2 [A_g]
308	S-Sb(2)-S estiramiento simétrico, Sb-S corto	632.8 785	300 [A_g] 310 [A_g]	305.2 [A_g] 321.7 [A_g]

Cabe mencionar que la técnica de análisis Raman consiste en un metodología no invasiva y de alta resolución que también permite evaluar la orientación cristalográfica y la concentración de defectos en una muestra.

De acuerdo con lo reportado por varios autores, los veinte átomos que forman la celda unitaria de Sb_2S_3 dan un total de 60 modos fonónicos; de estos modos, 30 son activos en Raman y pueden describirse mediante la siguiente Ecuación 14 Donde Γ es la teoría de respuesta lineal en el centro de la zona [89-90].

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 10A_g \otimes 5B_{1g} \otimes 10B_{2g} \otimes 5B_{3g} \quad \text{Ecuación 14}$$

En el caso de modos de bajo número de onda ($<130 \text{ cm}^{-1}$) predominan principalmente las vibraciones de los cationes **Sb**, mientras que en el rango de altos números de onda ($>130 \text{ cm}^{-1}$) predominan las vibraciones de los aniones **S**, como se puede observar en la figura 3.18 reportada por Rotaru *et al.* [88].

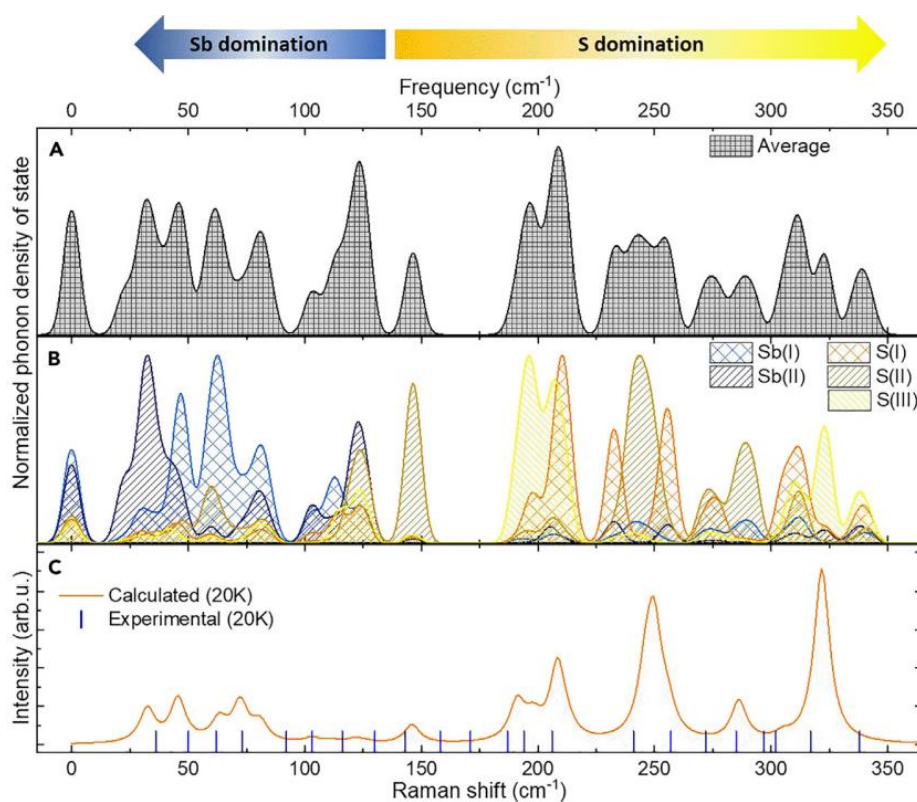


Figura 3.18. Densidad de estado de fonones DOS de Sb_2S_3 , (A) DOS total de fonones. (B) DOS parcial de fonones calculada para cada sitio atómico no equivalente. (C) Espectros de dispersión Raman calculados. [Rotaru *et al.*, 88]

En la figura 3.19 se observa los patrones vibracionales de los modos Raman con diferentes simetrías, donde se visualizan los movimientos atómicos correspondientes.

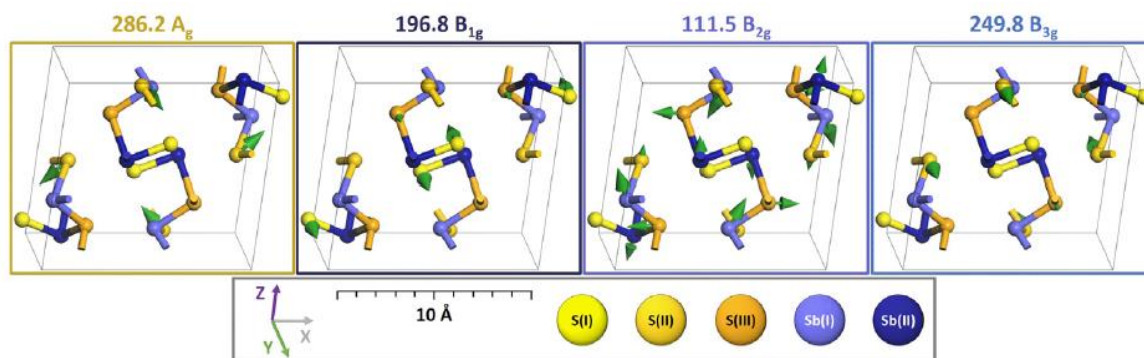


Figura 3.19 Ejemplos del desplazamiento atómico en Sb_2S_3 de los modos Raman con diferentes simetrías, Rotaru et al. [88].

Todos los modos A_g y B_{2g} involucran movimientos atómicos paralelos al plano vertical XZ o (010), mientras que los modos B_{1g} y B_{3g} están estrictamente alineados con el eje Y o la dirección cristalográfica [010] lo cual puede emplearse en la evaluación de la orientación cristalográfica de Sb_2S_3 .

Además, un análisis más detallado de los modos en el rango de números de onda altos ($>130 \text{ cm}^{-1}$) muestra que la mayoría de ellos involucran vibraciones de solo uno de los tres átomos de azufre no equivalentes, que pueden usarse en las estimaciones de defectos.

El desplazamiento atómico (Figura 3.20 de los modos B_{1g} y B_{3g} en Sb_2S_3 es perpendicular en el plano (010) al resto de los modos que están vibrando en el plano (100) cuando se realiza la medición con un haz en diferentes ángulos.

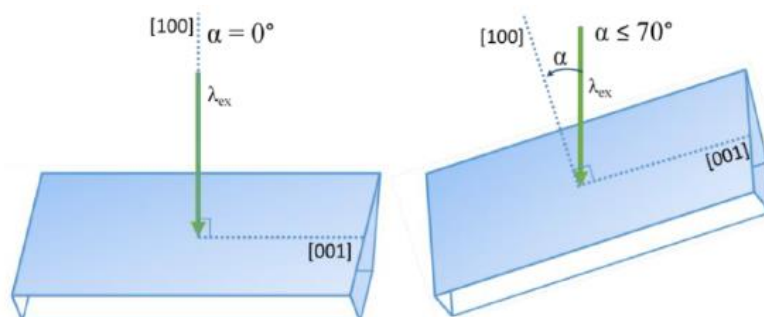


Figura 3.20 Representación esquemática del experimento de medición Raman realizado con la variación del ángulo entre la longitud de onda de excitación y la dirección [100] Rotaru *et al.* [88].

Es bien sabido que la estructura cristalográfica de Sb_2S_3 es anisotrópica, lo que tiene un impacto significativo en sus propiedades ópticas y eléctricas, una fuerte variación en la orientación cristalográfica tiene un impacto significativo en los espectros Raman.

Por otro lado, el pico Raman más intenso a 282 cm^{-1} se asigna al modo que involucra vibraciones de solo átomos de S. Teniendo esto en cuenta, es posible asumir que el cambio en la intensidad relativa de estos dos picos debería correlacionarse con el cambio en la relación de S/Sb o, en otras palabras, con la cantidad de defectos puntuales en la estructura Sb_2S_3 .

Además, los otros dos picos Raman a 300 y 310 cm^{-1} también se asignan a los modos que incluyen la vibración de solo aniones S, lo que los hace también adecuado para la evaluación de la formación de defectos puntuales en la estructura Sb_2S_3 . Además, a partir de los desplazamientos atómicos calculados para los tres picos relacionados con S (a 282 , 300 y 310 cm^{-1}) se observa que involucran solo

uno de los aniones de azufre en una posición no equivalente específica. En este sentido, el cambio de la intensidad relativa de solo uno de estos picos en comparación con el pico a 100 cm^{-1} indicará una formación preferencial de defectos puntuales relacionados con S (vacantes de azufre, sustituciones o intersticiales) en una posición no equivalente específica. Sin embargo, estas suposiciones aún deben verificarse realizando el análisis de los espectros Raman de un conjunto específico de muestras con diferentes proporciones S/Sb.

Se recomienda realizar mediciones de polarización y la deconvolución de los picos empleando el Lorentziano para con ello poder determinar los modos Raman activos para diferentes planos cristalográficos.

3.1.5 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier FT-IR

En la Figura 3.21 se muestra la comparación de dos espectros FTIR de una pastilla de cloruro de potasio, KCl, que fue utilizada como referencia y el espectro del Sb_2S_3 sintetizado empleando SbCl_3 con llenado de reactor 25%, por 24 h, dicha muestra fue dispersada y formada dentro de una pastilla de KCl.

Se observó la presencia de dos señales correspondientes a la deslocalización de carga en Sb-S a 1024 cm^{-1} características del Sb_2S_3 tal como lo reportan Subramanian *et al.*^[91] 104 y Eensalu *et al.*^[92]

Además se observa una banda con la interacción (metal-S) en este caso Sb-S a 1376 cm^{-1} , características del Sb_2S_3 tal como lo como se ha informado por Chauhan *et al.*^[93].

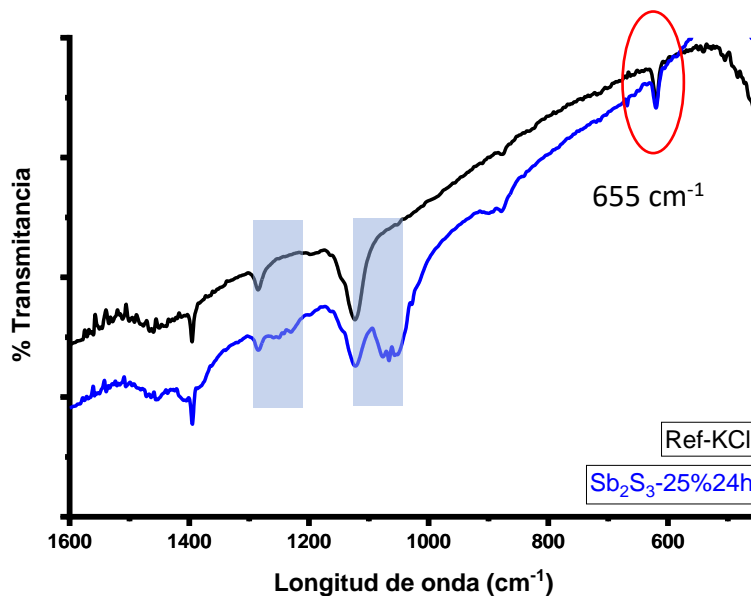


Figura 3.21 Espectro de infrarrojo de **KCl** y **KCl-Sb₂S₃** - 25% 24 h

Los espectros FTIR también muestran bandas por debajo de 700 cm^{-1} que se pueden asignar a las vibraciones de estiramiento Sb–S o a las vibraciones de flexión S–Sb–S; se identificó una banda de absorción débil observada a 655 cm^{-1} que está relacionada con la vibración de estiramiento de Sb–S de manera similar a lo reportado por Farrage *et al.* [94], Sharma *et al.* [95], Li *et al.* [96]. No se observó ningún modo vibracional atribuido a especies orgánicas.

En la Tabla 3.4 se incluyen las bandas FTIR características del Sb_2S_3 sintetizado en este trabajo y se comparan con trabajos de otros autores.

Tabla 3.4. Bandas FTIR características de Sb₂S₃.

Numero de Onda (cm ⁻¹)	Origen	Referencia
1376	interacción (Metal-S) Sb-S	Chauhan <i>et al.</i> [93].
1024	deslocalización de carga en Sb-S	Subramanian <i>et al.</i> [91] Eensalu <i>et al.</i> [92]
655	estiramiento Sb-S flexión simétrica S-Sb-S	Farrage <i>et al.</i> [97]. Sharma <i>et al.</i> [98], Li <i>et al.</i> [99].

3.1.6 Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa

En la Figura 3.22 se presenta un diagrama de Kubelka-Munk para la determinación de la banda prohibida óptica de dos muestras de Sb₂S₃ obtenidos con precursores de SbCl₃ y SbKT, respectivamente.

Desde el espectro de absorción se ha confirmado que el Sb₂S₃ tiene una banda prohibida directa. El valor estimado de la banda prohibida para la muestra preparada con el precursor orgánico (SbKT) es de 1,415, y para la muestra preparada con precursor inorgánico (SbCl₃) es de 1,445. Estos valores son relativamente cercanos a los leídos en gráficos UV-vis de otros informes de agujas Sb₂S₃, de aproximadamente 1,6 eV [100-104]

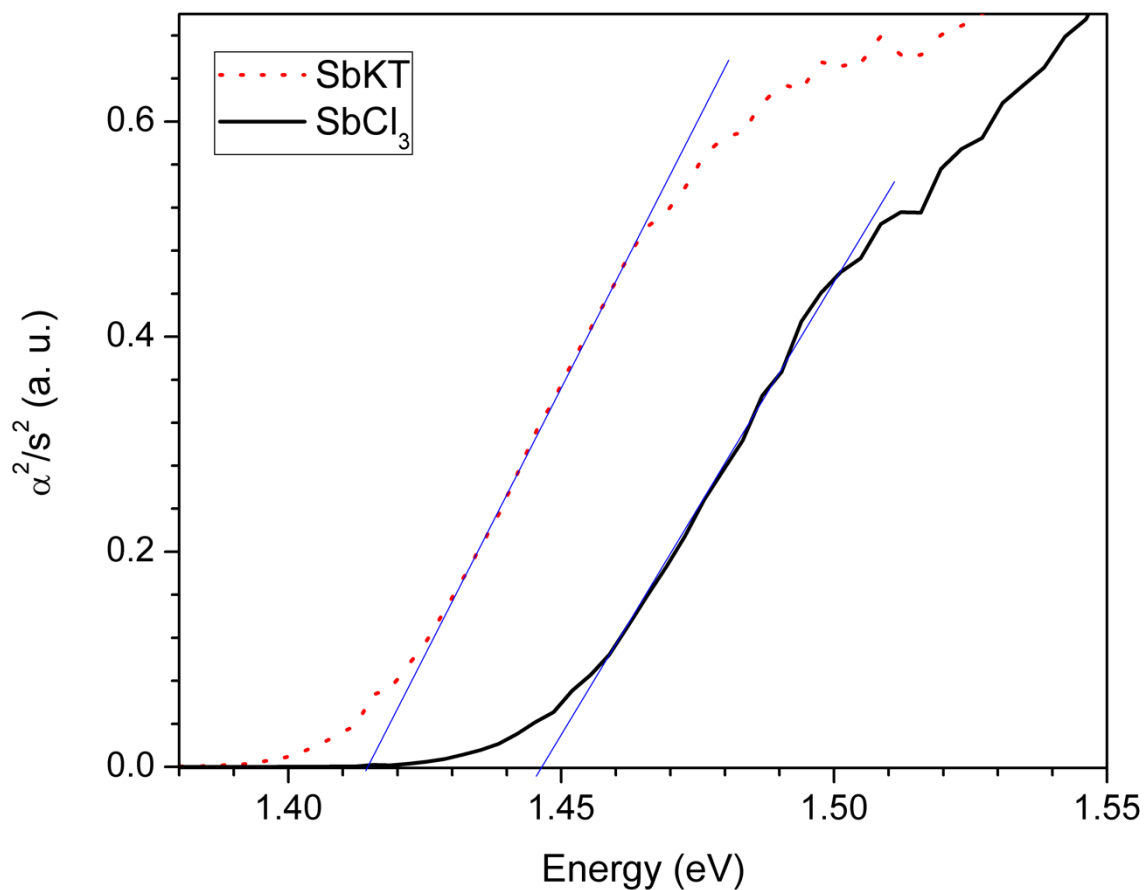


Figura 3.22. Gráfico de Kubelka-Munk para Sb_2S_3 preparado con $SbCl_3$ y $SbKT$.

Los cálculos de la estructura de bandas de Sb_2S_3 con cuasipartículas indican una banda prohibida de 1,54 eV ^[104], valor que coincide con el obtenido para películas delgadas recocidas estequiométricamente de este material ^[105]. El corrimiento al rojo de las muestras del presente trabajo puede deberse a los defectos estructurales. La muestra con más agujas intercrecidas, y por tanto más defectos estructurales (muestra preparada con $SbKT$), presenta el valor de banda prohibida más bajo. Esto concuerda con un estudio de nanocristales de Ag_2Se ,

donde su fotoluminiscencia sufría un corrimiento al rojo cuando aumentaba el número de defectos (dislocaciones) ^[106].

3.1.7 Propiedades Experimentos de Punta Caliente

3.1.7.1 Coeficiente de Seebeck

Se llevó a cabo el método de la punta caliente para los materiales sintetizados de Sb_2S_3 empleando como precursor SbCl_3 así como también SbKT .

Para ello se depositó el Sb_2S_3 sobre vidrio mediante drop casting entre dos contactos de plata, la configuración del sistema de medición experimental se muestra en la sección materiales y métodos.

A partir de la medición empleando el método de punta caliente se obtuvieron los datos experimentales de tiempo, temperatura y voltaje.

El tipo de conductividad del material Sb_2S_3 se analizó mediante la técnica de punta caliente. Se encontró que Sb_2S_3 es un semiconductor de tipo p sin importar el precursor de síntesis empleado SbCl_3 ó SbKT , puesto que en ambos casos el multímetro proporciona una lectura con voltaje positivo en la obtención del coeficiente de Seebeck. En semiconductores de tipo p son los huecos los portadores mayoritarios.

Se obtuvieron las graficas de 1) temperatura de la punta caliente, tiempo (desde el momento en que se hace contacto la punta caliente con la película de semiconductor ; 2) temperatura en punta fría vs tiempo; 3) dV/dT vs tiempo con el cual se determinó el coeficiente de seebeck.

Se realizó un promedio de 5 datos contiguos, de esta forma se pudieron identificar tendencias, y fue posible calcular un coeficiente Seebeck promedio.

Para la muestra de Sb_2S_3 empleando como precursor $SbCl_3$ se obtuvo lo siguiente.

En la figura 3.23 se observan los resultados de temperatura para una muestra de Sb_2S_3 empleando como precursor $SbCl_3$ vs tiempo (desde el momento en que se hace contacto la punta caliente con la película de semiconductor. Se observa que la temperatura promedio es de $47.6^\circ C$.

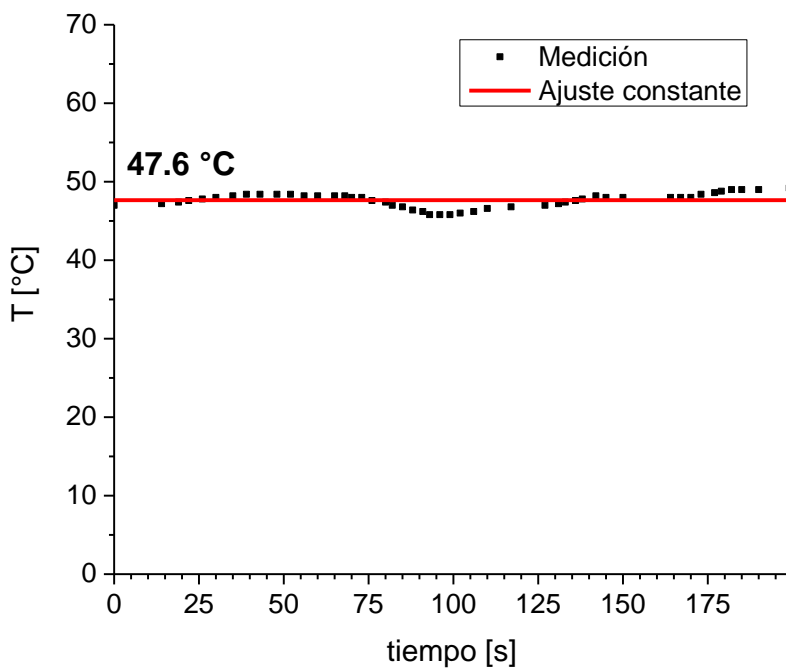


Figura 3.23. Temperatura vs tiempo en la punta caliente para una muestra de Sb_2S_3 empleando como precursor SbCl_3 .

En la Figura 3.24 se observan los resultados de tiempo (desde el momento en que se hace contacto de la punta caliente con la película de semiconductor en este caso se registró el cambio en la temperatura en la punta fría vs tiempo para una muestra de Sb_2S_3 empleando como precursor SbCl_3 . Se obtuvo una pendiente con valor de 0.011 K/s .

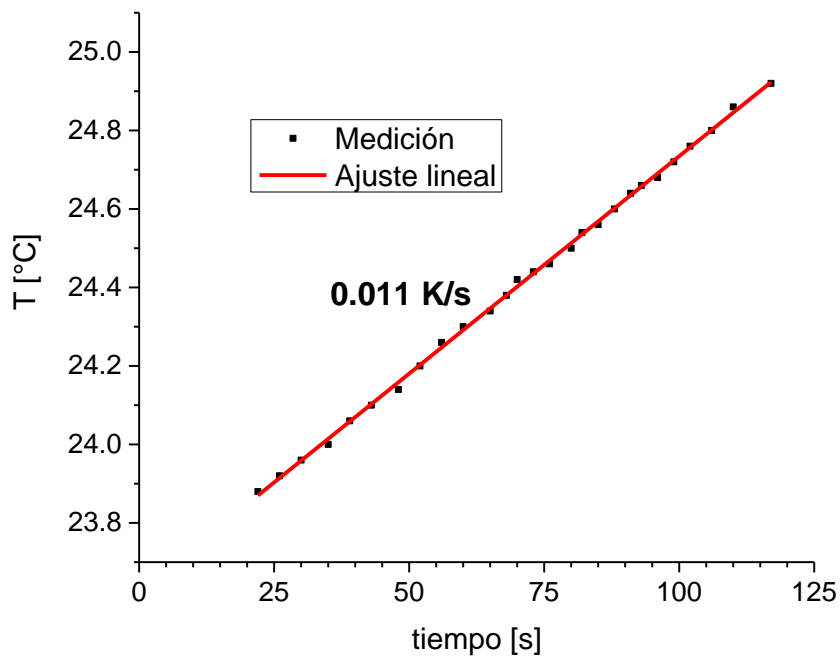


Figura 3.24. Temperatura vs tiempo en la punta fría para una muestra de Sb_2S_3 empleando como precursor SbCl_3 .

Para la muestra de Sb_2S_3 empleando como precursor SbKT se obtuvo lo siguiente.

En la figura 3.25 se observan los resultados de temperatura (desde el momento en que se hace contacto la punta caliente con la película de semiconductor vs temperatura para una muestra de Sb_2S_3 empleando como precursor SbKT vs tiempo. Se observa que la temperatura se encuentra estable de 65.4°C a 70.3°C

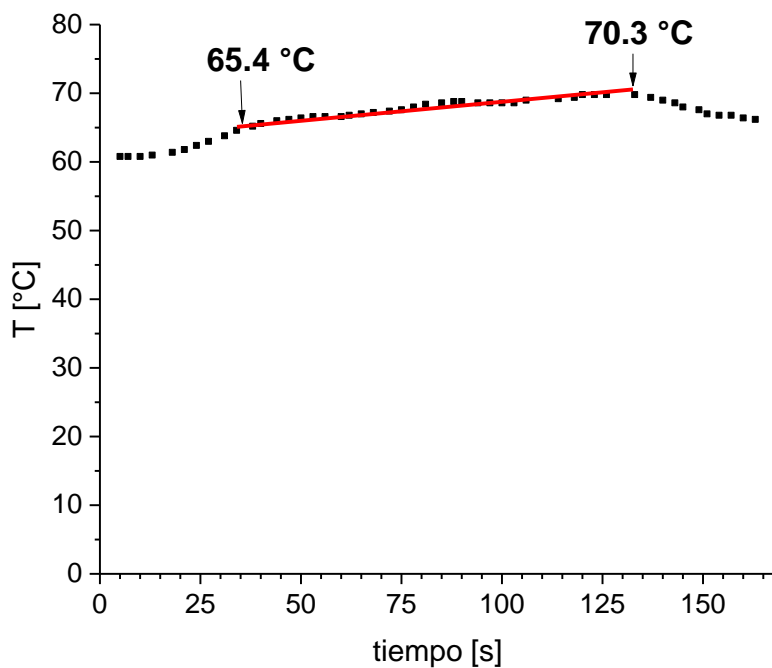


Figura 3.25. Temperatura vs tiempo en la punta caliente para una muestra de Sb_2S_3 empleando como precursor SbKT.

En la figura 3.26 se observan los resultados de tiempo (desde el momento en que se hace contacto de la punta caliente con la película de semiconductor en este caso se registró el cambio en la temperatura en la punta fría para una muestra de Sb_2S_3 empleando como precursor SbKT vs tiempo se obtuvo una pendiente con valor de 0.013 K/s.

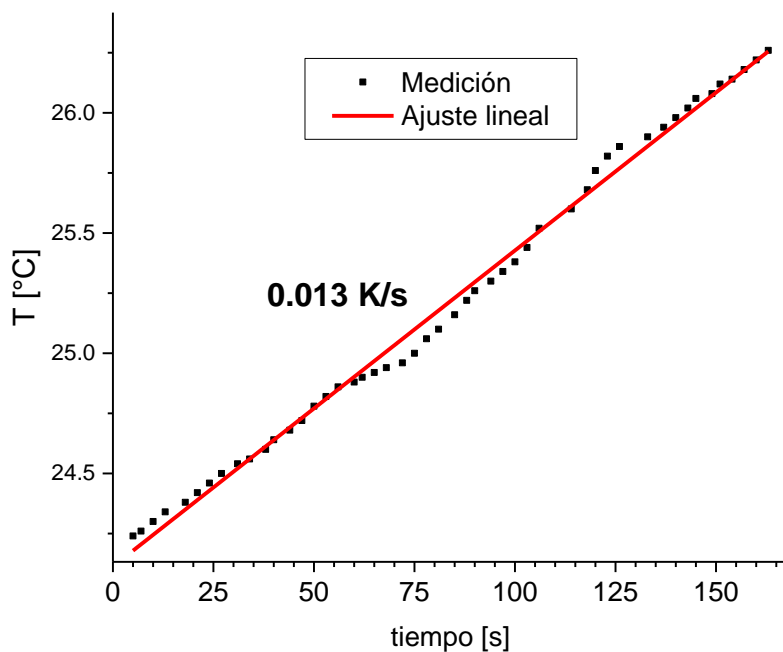


Figura 3.26. Temperatura vs tiempo en la punta fría para una muestra de Sb_2S_3 empleando como precursor SbKT .

Se puede observar como la diferencia de temperatura entre el estado estacionario inicial y final, ΔT , puede obtenerse experimentalmente a partir de las gráficas de temperatura vs tiempo.

Donde un $\Delta T/t$ mayor corresponde a una conductividad térmica más alta del material debido a su mayor capacidad para eliminar el calor de la sonda. Aunque la conductividad térmica no fue calculada, si se observan variaciones en la razón de cambio $\Delta T/t$.

Las diferencias en el valor obtenido de la pendiente $\Delta T/t$ pueden atribuirse a la modificación en la morfología, donde Sb_2S_3 sintetizado con el precursor SbKT ,

muestra una morfología de hilos interconstituidos pendiente de 0.011 K/s, mientras que Sb_2S_3 sintetizado con precursor SbCl_3 , muestra una morfología de hilos simples pendiente de 0.013 K/s como se puede observar en las imágenes SEM.

Por lo tanto, hay una disminución de la pendiente $\Delta T/t$ en $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SbKT}$, la cual se asocia a una menor conductividad térmica en materiales interconstruidos, como ha sido reportado por otros autores, el incremento de las interfaces y límites de grano en un material aumenta la dispersión de los fonones, reduciendo la conductividad térmica es decir, el transporte de energía en forma de calor, a través de un cuerpo, desde la punta caliente, hacia la punta fría.

En la figura 3.27 se observan los resultados de dV/dT vs tiempo para una muestra de Sb_2S_3 empleando como precursor SbCl_3 en donde dV/dT corresponde/representa el coeficiente de Seebeck con un valor de $8.54 \mu\text{V/K}$.

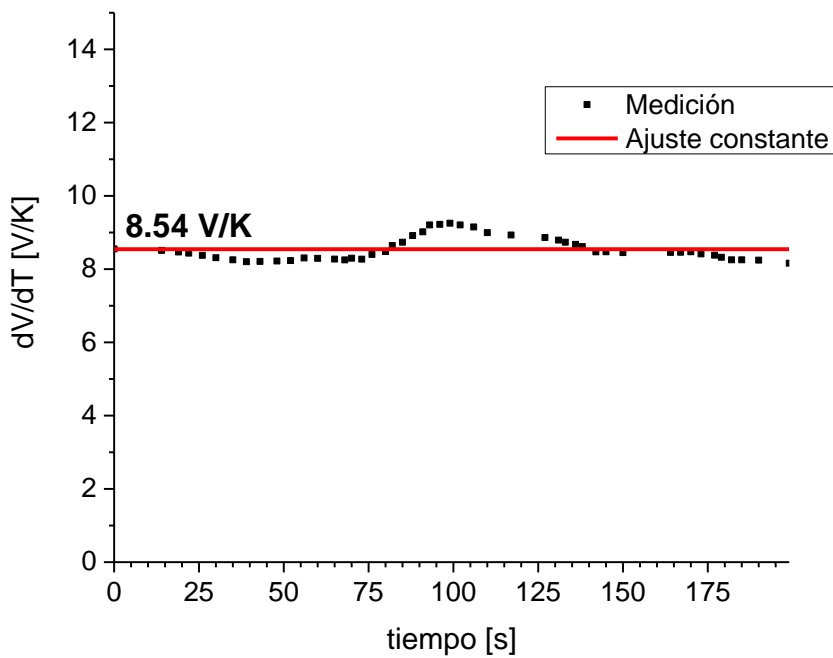


Figura 3.27. dV/dT vs tiempo para una muestra de Sb_2S_3 empleando como precursor $SbCl_3$.

En la figura 3.28 se observan los resultados de dV/dT vs tiempo para una muestra de Sb_2S_3 empleando como precursor $SbKT$ en donde dV/dT es el coeficiente de Seebeck de 4.14 V/K.

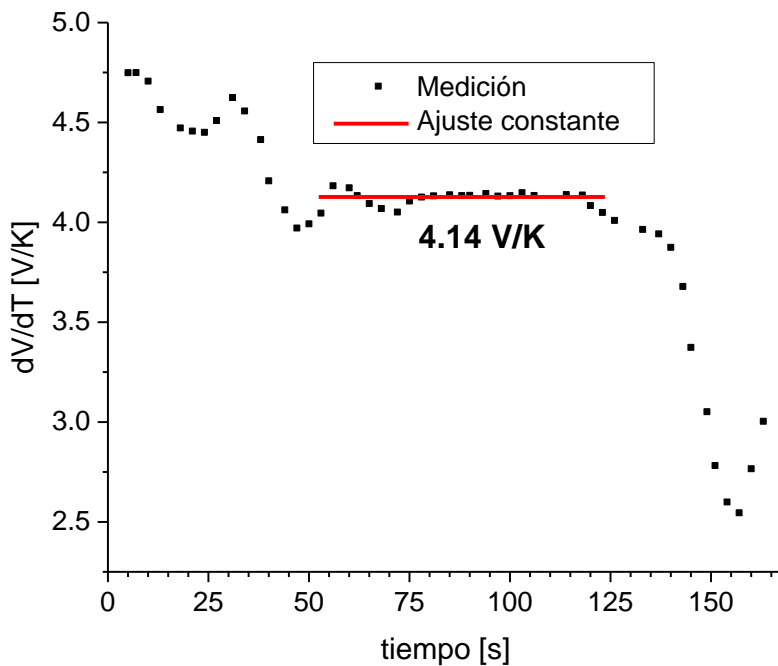


Figura 3.28. dV/dT vs tiempo para una muestra de Sb_2S_3 empleando como precursor $SbKT$.

Al comparar los materiales sintetizados se determinó un incremento en el coeficiente de Seebeck de $Sb_2S_3 - SbKT$ donde el coeficiente de Seebeck es de $8.54 \mu V/K$, en comparación con $Sb_2S_3 - SbCl_3$ tiene un coeficiente de Seebeck de $4.14 \mu V/K$. Por lo tanto se confirma que la modificación de la morfología en el Sb_2S_3 obtenido a partir de $SbKT$ trae consigo un incremento en el coeficiente de Seebeck, lo cual mejoraría su desempeño como material termoeléctrico.

Se ha reportado que los materiales termoeléctricos ideales deben exhibir un coeficiente Seebeck grande, una alta conductividad eléctrica y una baja conductividad térmica. De esta manera se minimiza el calentamiento de efecto Joule

y se mantiene un gradiente de temperatura^[2, 26]. Para el caso de Sb_2S_3 sintetizado, se comprobó como la modificación de la morfología mediante el incremento de las interfaces y límites de grano puede tener un impacto en el coeficiente de Seebeck.

En la tabla 3.5 se muestra un resumen de los valores de temperatura en la punta caliente, temperatura en la punta fría y coeficiente de Seebeck calculado gráficamente. El valor del coeficiente ha sido tomado en un rango de tiempo en que la temperatura se comportó de forma monotonía.

tabla 3.5 Propiedades de Sb_2S_3

Material	$\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SbKT}$	$\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SbCl}_3$
	0.011 K/s	0.013 K/s
Coeficiente Seebeck	8.54 $\mu\text{V}/\text{K}$	4.14 $\mu\text{V}/\text{K}$
Morfología	Hilos interconstruidos	Hilos
Band gap eg	1.415 eV	1.445 eV

El trisulfuro de antimonio (Sb_2S_3), es un calcogenuro metálico binario, que ha despertado notable interés debido a su potencial aplicación como semiconductor en módulos termoeléctricos de conversión de energía.^[107-109]

No se realizaron mediciones de conductividad eléctrica y conductividad térmica, por lo cual se recomienda sean evaluadas estas propiedades con el fin de determinar la figura de mérito ZT la cual es el indicativo de eficiencia empleado en módulos termoeléctricos.

3.1.8 Mecanismo de formación de hilos interconstruidos

Con base en los resultados experimentales, se plantea que el mecanismo de crecimiento de los hilos interconstruidos involucra dos pasos principales: el

ensamblaje asistido por EG-Tartrato y un mecanismo de división de cristales múltiples.

En la síntesis del Sb_2S_3 , el EG juega varios roles importantes como: disolvente para evitar la volatilización de CS_2 , medio para dispersar las partículas del precursor orgánico de SbKT, su combinación con la parte orgánica del precursor de antimonio para la formación de un quelato, como agente estabilizador de superficie así como agente limitante del tamaño de las partículas (capado). De acuerdo a algunos reportes recientes de la literatura [110-112], se propone que al comienzo de la síntesis, el EG y el Tartrato del precursor forman una red flexible con carácter amorfo (quelato) EG-T, donde el Sb se disuelve en forma de iones Sb^{3+} y se encuentra inmerso dentro de la red, formando un complejo, que sirven como plantilla para los ensamblajes siguientes.

Posteriormente se lleva a cabo la liberación de iones HS^- o S^{2-} del CS_2 , que favoreceran la formación de núcleos de Sb_2S_3 dispersos en la solución. Durante el tratamiento solvotérmico, los núcleos crecen hasta convertirse en pequeños cristales a través de un proceso sólido-solución-sólido, el cual es conocido como maduración Ostwald.

A medida que avanza la reacción, surgen nuevos cristales de Sb_2S_3 de la superficie de las partículas de Sb-EG-T a una velocidad de crecimiento en la dirección [001], lo que da lugar a los microcables de Sb_2S_3 pseudo ensamblados en una morfología similar a la del diente de león [111].

Por otro lado el uso de EG como agente estabilizante del crecimiento de nanocables de Bi_2S_3 ha sido reportado por Zhou *et al.* [113]. Ellos lo atribuyen a una

fuerte unión del EG con el anión S^{2-} disociado del CS_2 ($S^{2-} - EG - S^{2-}$). Esto podría ser el caso para la síntesis del Sb_2S_3 en el presente trabajo.

El Sb_2S_3 exhibe una estructura cristalina similar a la del Bi_2S_3 , una estructura en forma de cadena, la cual tiende a realizar una rápida división de los cristales durante el crecimiento de los mismos. Se atribuye a la fuerte unión entre EG y átomos de azufre en los planos de baja energía, por ejemplo planos (100), las moléculas de EG fuertemente unidas probablemente se insertan entre los planos del cristal de Sb_2S_3 durante el proceso de crecimiento como una “palanca (cuña) molecular” que favorece el inicio de la división cristalina.

El crecimiento posterior del alambre continua hasta la siguiente división cristalina iniciada por la inserción superficial de moléculas de EG.

Las ramificaciones múltiples en los materiales interconstruidos sintetizados en este trabajo, empleando el precursor de SbKT en proporción molar (1:2) con CS_2 , en EG a 180 °C por 24h y con llenado de reactor de 25% v/v, podría indicar que el motivo repetido de división cristalina sería la principal causa/fuerza impulsora para el crecimiento latitudinal de hilos de Sb_2S_3 en las estructuras tridimensionales de rama principal y un ramillete de ramas más pequeñas (cientos de ellas) en un extremo.

Los resultados obtenidos para la formación de Sb_2S_3 en el presente estudio demuestran que la presencia de SbKT como agente complejante favorecen la morfología interconstruida. En la literatura Ota *et al.*^[114] observan un comportamiento similar pero ellos emplean ácido tartárico y $SbCl_3$. Reportan que se forma un complejo de Sb^{3+} . Por tanto la liberación de iones Sb^{3+} de este complejo

se produce de manera controlada, y los iones reaccionan con el ión sulfuro obtenido a partir del CS_2 . Podemos afirmar también que el empleo del precursor orgánico evita la formación de intermediarios del tipo $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{S}_z$ que potencialmente al hidrolizarse producirían oxiclорuros de antimonio, como se observó en el resultado de experimentos preliminares con una relación (1:1) de $\text{SbCl}_3:\text{CS}_2$ en este trabajo.

3.1.9 Discusión de estructura de hilos interconstruidos

Con el objetivo de analizar la formación de hilos interconstruidos que se observaron mediante SEM, para el material sintetizado con el precursor orgánico, se llevaron a cabo mediciones de los ángulos que presentan los hilos mediante software de imagen imageJ. En la figura 3.29 se muestra una ampliación de la imagen SEM del Sb_2S_3 obtenido utilizando el precursor orgánico tartrato de antimonio potasio, presenta una estructura o rama principal a la cual se unen ramas más pequeñas en un extremo con ángulos entre $5.5^\circ - 86.1^\circ$.

En la figura 3.29 (a), se encontró la presencia de un ángulo formado entre el hilo más grande (tallo) conectado a un hilo más pequeño que se encuentra en un extremo, con ángulo de $17.75^\circ \pm 0.8^\circ$ el cual corresponde a la intersección entre los planos (130) y (020).

Por otra parte, en la figura 3.29 (b) que corresponde a la unión de dos hilos que parten de un punto de crecimiento, se encontró la formación de un ángulo de $27.02^\circ \pm 0.3^\circ$ el cual corresponde a la intersección entre los planos (120) y (020); o

bien, un ángulo de $27.02^\circ \pm 0.3^\circ$ que corresponde a la intersección entre los planos (240) y (020)

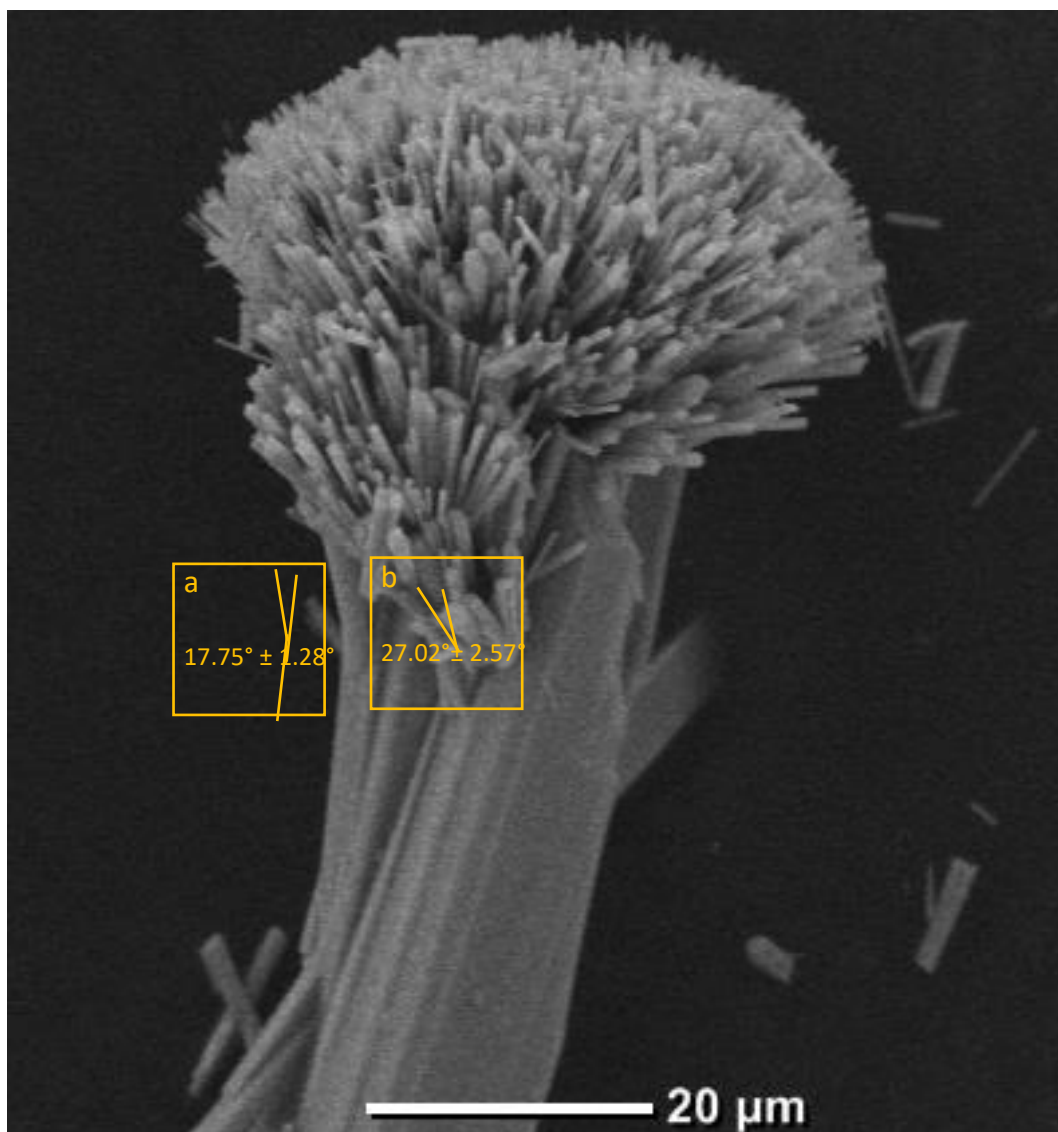


Figura 3.29 ampliación de la imagen SEM del Sb_2S_3 empleando SBKT. a) Angulo de 17.75° corresponde al plano (130) y (020); b) Angulo de 27.02° corresponde al plano (130) y (020);

Como se discutió en los resultados de análisis mediante DRX, los picos de difracción muestran una intensidad relativamente alta originada a partir de planos cristalográficos con índices de Miller (120), (130) y (240). Tomando en cuenta la

bibliografía sobre hilos de Sb_2S_3 , donde la evidencia por microscopía TEM ^[80, 112-114], indica que el crecimiento es en la dirección $[130]$, aunque similar a la dirección $[001]$ que presenta la misma distancia interplanar, los hilos del presente trabajo, tienen una dirección de crecimiento $[130]$. Las paredes de los hilos, de acuerdo a la literatura, deben ser entonces los planos (020) .

En la Figura 3.30 se muestra un esquema donde se indica la dirección de crecimiento $[130]$ de los hilos y el plano (020) que corresponde a las paredes de los hilos. Esto está de acuerdo con los patrones de difracción, que muestran que el pico relacionado con el plano (130) es de los más intensos.

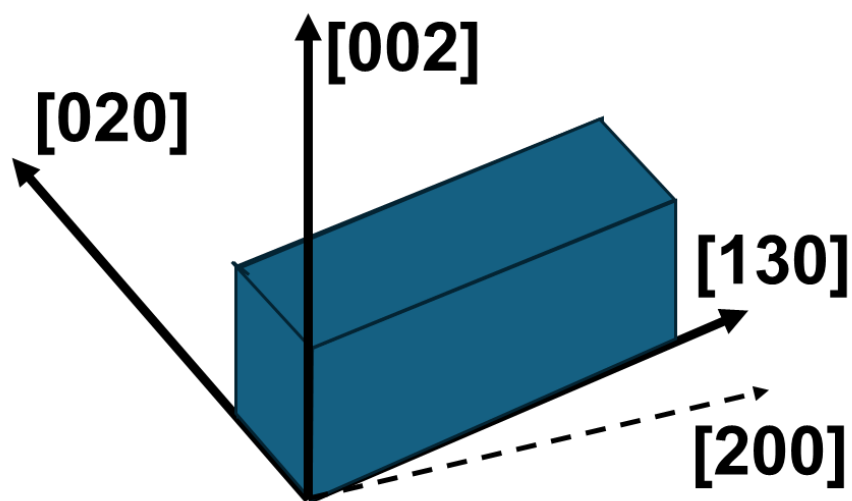


Figura 3.30 Esquema de crecimiento de hilos de Sb_2S_3 con dirección $[130]$ y el plano (020) correspondiente a las paredes de los hilos.

Con la información del Sb_2S_3 con estructura ortorrómbica $a = 11.2390 \text{ \AA}$; $b = 11.3130 \text{ \AA}$ y $c = 3.8411 \text{ \AA}$, ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, reportada en la tarjeta 00-042-

1393 y empleando la fórmula de celdas unitarias ortorrómbicas (Ecuación 14) , se procedió a realizar el cálculo del ángulo entre dos planos.

$$\cos \varphi = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left[\left(\frac{h_1}{a}\right)^2 + \left(\frac{k_1}{b}\right)^2 + \left(\frac{l_1}{c}\right)^2\right] \times \left[\left(\frac{h_2}{a}\right)^2 + \left(\frac{k_2}{b}\right)^2 + \left(\frac{l_2}{c}\right)^2\right]}} \quad \text{Ecuación 14}$$

En la tabla 3.6 se reporta el valor del ángulo que corresponde a los diferentes valores de planos cristalográficos (índices de Miller hkl) en los planos principales de la estructura cristalina del Sb_2S_3 . En el Anexo 1, se muestra una tabla con todos los hkl correspondientes a Sb_2S_3 con estructura ortorrómbica JCPDS no. 00-042-1393

Por medio de este cálculo buscamos evaluar la posible orientación de los cristales y comparar con lo observado tanto en los patrones de difracción de rayos-X como en las imágenes de las morfologías observadas por SEM.

Tabla 3.6 Cálculo de ángulo de intersección entre planos hkl del Sb_2S_3 .

hkl	110	020	200	120	220	101	130	310	121	240
020	45.19	0.00	90.00	26.72	45.19	90.00	18.55	71.68	57.28	26.72
200	44.81	90.00	0.00	63.28	44.81	71.13	71.45	18.32	74.21	63.28
120	18.47	26.72	63.28	0.00	18.47	81.64	8.17	44.96	52.76	0.00
220	0.00	45.19	44.81	18.47	0.00	76.74	26.64	26.49	54.97	18.47
101	76.74	90.00	71.13	81.64	76.74	0.00	84.10	72.12	32.72	81.64
130	26.64	18.55	71.45	8.17	26.64	84.10	0.00	53.13	53.20	8.17
310	26.49	71.68	18.32	44.96	26.49	72.12	53.13	0.00	64.65	44.96
301	59.48	90.00	44.28	71.23	59.48	26.85	76.84	47.19	41.36	71.23
240	18.47	26.72	63.28	0.00	18.47	81.64	8.17	44.96	52.76	0.00

CAPITULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

- Se consiguió sintetizar con éxito fases cristalinas de Sb_2S_3 con estructura de alambre (1D) o ramificada (3D) vía solvotérmal utilizando una relación molar 1:2 de Sb:S a partir de precursores de SbCl_3 (inorgánico) y SbKT (orgánico). Se reportó por primera vez la obtención de Sb_2S_3 con hilos interconstruidos empleando como precursor tartrato de potasio y amonio, CS_2 como fuente de azufre y etilenglicol como disolvente.
- Se encontró por medio del análisis estructural por difracción de rayos X que la fase cristalina del Sb_2S_3 para los materiales sintetizados, presentaron una orientación preferencial a lo largo de los planos (h k l) con índices de Miller (120), (130) y (240). La señal de difracción más intensa fue hkl (130), esto sugiere que el crecimiento de cristales es preferiblemente a lo largo de la dirección (010).
- Se investigó el efecto sobre la estructura cristalina, morfología y las propiedades de los materiales obtenidos, con respecto al tipo de precursor utilizado. De acuerdo a los resultados de SEM, fue posible evidenciar que la morfología de los materiales obtenidos depende del tipo de precursor. A partir del precursor SbCl_3 (inorgánico) se obtuvieron hilos simples mientras que con el precursor SbKT (orgánico) se obtuvo un material con hilos interconstruidos.

- Se comprobó mediante espectroscopia Raman, la presencia de las bandas características del Sb_2S_3 . Sin embargo, se observó que el desplazamiento de 307 cm^{-1} presenta mayor intensidad, esta discrepancia se atribuye a las diferencias en la morfología de las partículas. El corrimiento al rojo para el material de hilos interconstruidos indica que los estiramientos simétricos son más sensibles al estrés. Ese esfuerzo de tracción podría atribuirse a una gran cantidad de defectos estructurales del material.
- Se determinaron los valores de energía de banda prohibida a través de espectroscopia de UV-Vis. El material con agujas intercrecidas, con mayor número de defectos estructurales presentó el valor de banda prohibida más bajo.
- Se evaluó mediante el método de la punta caliente que los materiales sintetizados de Sb_2S_3 empleando como precursores SbCl_3 y SbKT presentan propiedades de semiconductores de tipo p.
- La evaluación de las propiedades termoeléctricas para los materiales, sugirió que a mayor presencia de hilos interconstruidos se presenta un mayor valor de coeficiente de Seebeck. Por lo tanto se confirma que la modificación de la morfología en el $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SbKT}$ trae consigo un incremento en el coeficiente de Seebeck, lo cual mejoraría su desempeño como material termoeléctrico.

4.2 Recomendaciones

- 1) Futuros estudios de estos materiales podrían incluir la obtención de materiales empleando diferentes relaciones molares de Sb:S, con el objetivo de evaluar sus propiedades de conductividad eléctrica y conductividad térmica y establecer su aplicación potencial en dispositivos termoeléctricas.
- 2) Sería recomendable que en futuras investigaciones se abordasen estudios RAMAN, TEM para elucidar la presencia y tipo de defectos en los materiales. Con el objetivo de correlacionar la presencia de dichos defectos con sus propiedades termoeléctricas.

ANEXO 1

Tabla. Cálculo de ángulo entre planos hkl correspondientes a Sb_2S_3 con estructura ortorrómbica JCPDS no. 00-042-1393

hkl	110	020	200	120	220	101	130	310	111	021
110	0.00	45.19	44.81	18.47	0.00	76.74	26.64	26.49	64.28	66.68
20	45.19	0.00	90.00	26.72	45.19	90.00	18.55	71.68	72.19	55.82
200	44.81	90.00	0.00	63.28	44.81	71.13	71.45	18.32	72.07	90.00
120	18.47	26.72	63.28	0.00	18.47	81.64	8.17	44.96	65.69	59.88
220	0.00	45.19	44.81	18.47	0.00	76.74	26.64	26.49	64.28	66.68
101	76.74	90.00	71.13	81.64	76.74	0.00	84.10	72.12	17.81	38.48
130	26.64	18.55	71.45	8.17	26.64	84.10	0.00	53.13	67.17	57.82
310	26.49	71.68	18.32	44.96	26.49	72.12	53.13	0.00	67.14	79.83
111	64.28	72.19	72.07	65.69	64.28	17.81	67.17	67.14	0.00	23.49
21	66.68	55.82	90.00	59.88	66.68	38.48	57.82	79.83	23.49	0.00
230	11.32	33.86	56.14	7.15	11.32	79.62	15.32	37.81	64.81	62.19
320	11.30	56.48	33.52	29.77	11.30	74.36	37.94	15.19	64.81	71.93
121	54.97	57.28	74.21	52.76	54.97	32.72	53.20	64.65	14.91	15.79
221	46.06	60.72	60.51	48.85	46.06	32.79	51.67	51.61	18.21	29.49
301	59.48	90.00	44.28	71.23	59.48	26.85	76.84	47.19	31.85	54.72
311	48.95	76.66	45.85	58.72	48.95	29.76	63.88	42.80	26.22	46.24
240	18.47	26.72	63.28	0.00	18.47	81.64	8.17	44.96	65.69	59.88
420	18.40	63.59	26.41	36.87	18.40	73.16	45.04	8.09	65.68	75.53
231	40.54	49.94	64.41	39.73	40.54	42.47	41.62	52.24	25.96	27.84
41	55.42	36.36	90.00	44.00	55.42	55.87	40.23	75.34	38.70	19.46
430	8.12	53.31	36.69	26.59	8.12	74.97	34.76	18.37	64.55	70.39
141	45.80	37.89	78.54	37.42	45.80	52.11	35.77	64.11	34.30	22.47
411	45.58	78.66	37.69	57.90	45.58	36.51	64.02	35.61	34.38	53.89
421	37.46	68.15	41.48	48.00	37.46	40.46	53.77	34.09	33.05	48.52
250	23.26	21.93	68.07	4.78	23.26	83.06	3.38	49.75	66.50	58.59
520	23.14	68.33	21.67	41.61	23.14	72.51	49.78	3.35	66.48	78.03

hkl	230	320	121	221	301	311	240	420	231	041
110	11.32	11.30	54.97	46.06	59.48	48.95	18.47	18.40	40.54	55.42
20	33.86	56.48	57.28	60.72	90.00	76.66	26.72	63.59	49.94	36.36
200	56.14	33.52	74.21	60.51	44.28	45.85	63.28	26.41	64.41	90.00
120	7.15	29.77	52.76	48.85	71.23	58.72	0.00	36.87	39.73	44.00
220	11.32	11.30	54.97	46.06	59.48	48.95	18.47	18.40	40.54	55.42
101	79.62	74.36	32.72	32.79	26.85	29.76	81.64	73.16	42.47	55.87
130	15.32	37.94	53.20	51.67	76.84	63.88	8.17	45.04	41.62	40.23
310	37.81	15.19	64.65	51.61	47.19	42.80	44.96	8.09	52.24	75.34
111	64.81	64.81	14.91	18.21	31.85	26.22	65.69	65.68	25.96	38.70
21	62.19	71.93	15.79	29.49	54.72	46.24	59.88	75.53	27.84	19.46
230	0.00	22.62	53.10	47.13	66.49	54.57	7.15	29.72	39.19	48.04
320	22.62	0.00	58.31	47.12	53.36	44.92	29.77	7.10	44.32	63.60
121	53.10	58.31	0.00	13.70	41.36	31.23	52.76	61.04	14.43	24.86
221	47.13	47.12	13.70	0.00	31.22	19.10	48.85	48.82	10.79	34.84
301	66.49	53.36	41.36	31.22	0.00	13.34	71.23	50.12	41.38	65.54
311	54.57	44.92	31.23	19.10	13.34	0.00	58.72	43.41	28.53	53.94
240	7.15	29.77	52.76	48.85	71.23	58.72	0.00	36.87	39.73	44.00
420	29.72	7.10	61.04	48.82	50.12	43.41	36.87	0.00	47.69	69.01
231	39.19	44.32	14.43	10.79	41.38	28.53	39.73	47.69	0.00	26.76
41	48.04	63.60	24.86	34.84	65.54	53.94	44.00	69.01	26.76	0.00
430	19.45	3.17	57.24	46.62	54.97	45.86	26.59	10.27	43.04	61.24
141	40.00	53.03	19.39	25.56	56.78	44.34	37.42	58.06	16.08	11.46
411	52.83	39.80	38.52	25.51	13.90	8.16	57.90	37.23	33.48	59.90
421	43.41	33.89	32.73	19.03	23.23	11.48	48.00	33.23	24.59	51.35
250	11.93	34.55	52.91	50.40	74.49	61.70	4.78	41.65	40.68	41.67
520	34.46	11.84	63.10	50.36	48.30	42.90	41.61	4.74	50.28	72.70

hkl	430	141	411	421	250	520
110	8.12	45.80	45.58	37.46	23.26	23.14
20	53.31	37.89	78.66	68.15	21.93	68.33
200	36.69	78.54	37.69	41.48	68.07	21.67
120	26.59	37.42	57.90	48.00	4.78	41.61
220	8.12	45.80	45.58	37.46	23.26	23.14
101	74.97	52.11	36.51	40.46	83.06	72.51
130	34.76	35.77	64.02	53.77	3.38	49.78
310	18.37	64.11	35.61	34.09	49.75	3.35
111	64.55	34.30	34.38	33.05	66.50	66.48
21	70.39	22.47	53.89	48.52	58.59	78.03
230	19.45	40.00	52.83	43.41	11.93	34.46
320	3.17	53.03	39.80	33.89	34.55	11.84
121	57.24	19.39	38.52	32.73	52.91	63.10
221	46.62	25.56	25.51	19.03	50.40	50.36
301	54.97	56.78	13.90	23.23	74.49	48.30
311	45.86	44.34	8.16	11.48	61.70	42.90
240	26.59	37.42	57.90	48.00	4.78	41.61
420	10.27	58.06	37.23	33.23	41.65	4.74
231	43.04	16.08	33.48	24.59	40.68	50.28
41	61.24	11.46	59.90	51.35	41.67	72.70
430	0.00	50.89	41.23	34.61	31.38	15.02
141	50.89	0.00	49.56	40.45	36.27	61.57
411	41.23	49.56	0.00	10.51	61.45	36.10
421	34.61	40.45	10.51	0.00	51.32	33.53
250	31.38	36.27	61.45	51.32	0.00	46.40
520	15.02	61.57	36.10	33.53	46.40	0.00

REFERENCIAS

- [1] Mele, P., Endo, T., Arisawa, S., Li, C., & Tsuchiya, T. (Eds.). (2015). *Oxide thin films, multilayers, and nanocomposites* (pp. 123-155). Switzerland: Springer International Publishing.
- [2] Medina-Montes, M. I., Montiel-González, Z., Mathews, N. R., & Mathew, X. (2017). The influence of film deposition temperature on the subsequent post-annealing and crystallization of sputtered Sb_2S_3 thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 111, 182-189.
- [3] M. C. Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., & Nichols, (1999). *Handbook of Mineralogy, Mineralogical Society of America*.
- [4] P. C. Rickwood, "The largest crystals.," *Am. Mineral.*, 66,. 9–10,. 885–907, 1981.
- [5] Marquina, R. S., Sanchez, T. G., Mathews, N. R., & Mathew, X. (2017). Vacuum coated Sb_2S_3 thin films: Thermal treatment and the evolution of its physical properties. *Materials Research Bulletin*, 90, 285-294.
- [6] Zhou, Z., Xiong, H., Xu, B., Yang, B., & Jiang, W. (2023). Coagulation morphology and performance analysis of antimony sulfide crystals during vacuum evaporation. *Vacuum*, 212, 112015.
- [7] Rajpure, K. Y., & Bhosale, C. H. (2002). Preparation and characterization of spray deposited photoactive Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 thin films using aqueous and non-aqueous media. *Materials chemistry and physics*, 73(1), 6-12.
- [8] Abraham, P., Shaji, S., Avellaneda, D. A., Aguilar-Martínez, J. A., & Krishnan, B. (2023). Sb_2S_3 thin films: from first principles to in situ crystalline thin film growth by ultrasonic spray pyrolysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 156, 107269
- [9] Pi, N., Huang, Y., Yao, P., Wei, Q., Liu, Y., & Yang, Y. (2016). Synthesis and Characterization of Water-soluble Sb_2S_3 Quantum Dots. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 67, p. 01008). EDP Sciences.

-
- [10] Majidzade, V. A., Jafarova, S. F., Javadova, S. P., Sh, A. A., & Tagiyev, D. B. (2023). THE LATEST PROGRESS ON SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF Sb_2S_3 -BASED THIN FILMS. *Kimya Problemleri*, 21(2), 99-122..
- [11] P. C. Rickwood, (1981). The largest crystals., *Am. Mineral.* 66,. 9–10, 885–907,.
- [12] Marquina, R. S., Sanchez, T. G., Mathews, N. R., & Mathew, X. (2017). Vacuum coated Sb_2S_3 thin films: Thermal treatment and the evolution of its physical properties. *Materials Research Bulletin*, 90, 285-294.
- [13] Reichle, S., & Felderhoff, M. (2023). On the Theory and Recent Developments in “Batch Mechanochemical Synthesis–Scale-Up”. *Mechanochemistry and Emerging Technologies for Sustainable Chemical Manufacturing*, 151-172
- [14] Rajpure, K. Y., & Bhosale, C. H. (2002). Preparation and characterization of spray deposited photoactive Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 thin films using aqueous and non-aqueous media. *Materials chemistry and physics*, 73(1), 6-12.
- [15] Nisar, F., Malik, M. A., Mirza, M. A., Murtaza, G., & Naveed, M. (2023). Green synthesis of antimony sulphide (Sb_2S_3) nano-rods in plant oils and study of photocatalytic activity. *Materials Science and Engineering: B*, 293, 116467.
- [16] Pi, N., Huang, Y., Yao, P., Wei, Q., Liu, Y., & Yang, Y. (2016). Synthesis and Characterization of Water-soluble Sb_2S_3 Quantum Dots. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 67, p. 01008). EDP Sciences.
- [17] P. Salinas-Estevané and E. M. Sánchez, (2010). Preparation of Sb_2S_3 nanostructures by the ionic liquid-assisted sonochemical method, *Cryst. Growth Des.* 10,(9). 3917–3924.
- [18] Velpula, N., Thota, N., Chandra, G. H., Raghavender, M., & Reddy, D. A. (2024). Facile hydrothermal synthesis of Sb_2S_3 thin-film photo-cathodes for green hydrogen energy production. *Physica B: Condensed Matter*, 695, 416484
- [19] Wang, H., Lu, Y. N., Zhu, J. J., & Chen, H. Y. (2003). Sonochemical fabrication and characterization of stibnite nanorods. *Inorganic Chemistry*, 42(20), 6404-6411.
- [20] Iqbal, S., Ma, Y., Wei, B., Ali, M., & Zhao, T. (2023). Na Storage in Sb_2S_3 @ C Composite: A Synergistic Capacity Contribution Mechanism with Wider

Temperature Adaptability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15(13), 16692-16701.

- [21] Validžić, I. L., & Mitrić, M. (2011). Colloidal synthesis of Sb_2S_3 nanorods/bars with strong preferred orientation. *Materials Letters*, 65(12), 1919-1922.
- [22] Wu, L., Xu, H., Han, Q., & Wang, X. (2013). Large-scale synthesis of double cauliflower-like Sb_2S_3 microcrystallines by hydrothermal method. *Journal of alloys and compounds*, 572, 56-61..
- [23] Chen, G. Y., Zhang, W. X., & Xu, A. W. (2010). Synthesis and characterization of single-crystal Sb_2S_3 nanotubes via an EDTA-assisted hydrothermal route. *Materials Chemistry and Physics*, 123(1), 236-240.
- [24] Zhang, H., Hu, C., Ding, Y., & Lin, Y. (2015). Synthesis of 1D Sb_2S_3 nanostructures and its application in visible-light-driven photodegradation for MO. *Journal of Alloys and Compounds*, 625, 90-94.
- [25] Siddique, A. R. M., Mahmud, S., & Van Heyst, B. (2017). A review of the state of the science on wearable thermoelectric power generators (TEGs) and their existing challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 730-744.
- [26] Zheng, X. F., Liu, C. X., Yan, Y. Y., & Wang, Q. (2014). A review of thermoelectrics research—Recent developments and potentials for sustainable and renewable energy applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 486-503.
- [27] Pennelli, G. (2014). Review of nanostructured devices for thermoelectric applications. *Beilstein journal of nanotechnology*, 5(1), 1268-1284.
- [28] Ju, H., Kim, M., Park, D., & Kim, J. (2017). A strategy for low thermal conductivity and enhanced thermoelectric performance in SnSe : porous $\text{SnSe}_{1-x}\text{S}_x$ nanosheets. *Chemistry of Materials*, 29(7), 3228-3236.
- [29] Liu, Z., Zhang, Y., Mao, J., Gao, W., Wang, Y., Shuai, J., ... & Ren, Z. (2017). The microscopic origin of low thermal conductivity for enhanced thermoelectric performance of Yb doped MgAgSb . *Acta Materialia*, 128, 227-234.
- [30] Mao, J., Liu, Z., Zhou, J., Zhu, H., Zhang, Q., Chen, G., & Ren, Z. (2018). Advances in thermoelectrics. *Advances in Physics*, 67(2), 69-147.

-
- [31] Liu, Z., Mao, J., Liu, T. H., Chen, G., & Ren, Z. (2018). Nano-microstructural control of phonon engineering for thermoelectric energy harvesting. *Mrs Bulletin*, 43(3), 181-186.
- [32] Biswas, K., He, J., Blum, I. D., Wu, C. I., Hogan, T. P., Seidman, D. N., ... & Kanatzidis, M. G. (2012). High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, 489(7416), 414-418.
- [33] Zhong, M., Wang, X., Liu, S., Li, B., Huang, L., Cui, Y., ... & Wei, Z. (2017). High-performance photodetectors based on Sb_2S_3 nanowires: wavelength dependence and wide temperature range utilization. *Nanoscale*, 9(34), 12364-12371.
- [34] Guo, L., Zhang, B., Li, S., Zhang, Q., Buettner, M., Li, L., ... & Yan, F. (2019). Scalable and efficient Sb_2S_3 thin-film solar cells fabricated by close space sublimation. *APL Materials*, 7(4).
- [35] Tumelero, M. A., Faccio, R., & Pasa, A. A. (2016). Unraveling the native conduction of trichalcogenides and its ideal band alignment for new photovoltaic interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(3), 1390-1399.
- [36] Maiti, A., Chatterjee, S., & Pal, A. J. (2019). Sulfur-vacancy passivation in solution-processed Sb_2S_3 thin films: influence on photovoltaic interfaces. *ACS Applied Energy Materials*, 3(1), 810-821.
- [37] Yazyev, O. V., & Chen, Y. P. (2014). Polycrystalline graphene and other two-dimensional materials. *Nature nanotechnology*, 9(10), 755-767.
- [38] . Klemens, P. (1955). *Proc. Phys. Soc. Sec. A*,. 68. 1113.
- [39] Carruthers, P. (1959). Scattering of phonons by elastic strain fields and the thermal resistance of dislocations. *Physical Review*, 114(4), 995.
- [40] Sproull, R. L., Moss, M., & Weinstock, H. (1959). Effect of dislocations on the thermal conductivity of lithium fluoride. *Journal of Applied Physics*, 30(3), 334-337.
- [41] Moss, M. (1966). Scattering of phonons by dislocations. *Journal of Applied Physics*, 37(11), 4168-4172.

-
- [42] J. E. Estermann, I., & Zimmerman, (1952). Heat conduction in alloys at low temperatures., *J. Appl. Phys.*, 23(5), 578–588,.
- [43] Kemp, W. R. G., Klemens, P. G., Sreedhar, A. K., & White, G. K. (1956). The thermal and electrical conductivity of silver-palladium and silver-cadmium alloys at low temperatures. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 233(1195), 480-493.
- [44] Mao, J., Liu, Z., Zhou, J., Zhu, H., Zhang, Q., Chen, G., & Ren, Z. (2018). Advances in thermoelectrics. *Advances in Physics*, 67(2), 69-147.
- [45] Kim, S. I., Lee, K. H., Mun, H. A., Kim, H. S., Hwang, S. W., Roh, J. W., ... & Kim, S. W. (2015). Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics. *Science*, 348(6230), 109-114.
- [46] Alemi, A., Hanifehpour, Y., & Joo, S. W. (2011). Synthesis and characterization of Sb₂S₃ nanorods via complex decomposition approach. *Journal of Nanomaterials*, 2011(1), 414798.
- [47] Xu, Y., Ren, Z., Cao, G., Ren, W., Deng, K., & Zhong, Y. (2009). A template-free route for controlled synthesis of dumbbell-like Sb₂S₃ microcrystals. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 44(8), 851-856.
- [48] Kavinchan, J., Thongtem, T., Thongtem, S., & Saksornchai, E. (2013). Synthesis of Coral-Like, Straw-Tied-Like, and Flower-Like Antimony Sulfides by a Facile Wet-Chemical Method. *Journal of Nanomaterials*, 2013(1), 719679.
- [49] Lu, Q., Zeng, H., Wang, Z., Cao, X., & Zhang, L. (2006). Design of Sb₂S₃ nanorod-bundles: imperfect oriented attachment. *Nanotechnology*, 17(9), 2098.
- [50] Joschko, M., Wafo, F. Y. F., Malsi, C., Kisić, D., Validžić, I., & Graf, C. (2021). Revealing the formation mechanism and band gap tuning of Sb₂S₃ nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 12(1), 1021-1033.
- [51] Tao, W., Wang, J., Wu, D., Chang, J., Wang, F., Gao, Z., ... & Jiang, K. (2013). Solvothermal synthesis of antimony sulfide dendrites for electrochemical detection of dopamine. *Dalton Transactions*, 42(32), 11411-11417.
- [52] Klammer, J., Bachmann, J., Töllner, W., Bourgault, D., Cagnon, L., Gösele, U.,

-
- & Nielsch, K. (2010). Electrochemical route to thermoelectric nanowires via organic electrolytes. *physica status solidi (b)*, 247(6), 1384-1392.
- [53] Liu, M., Gong, Y., Li, Z., Dou, M., & Wang, F. (2016). A green and facile hydrothermal approach for the synthesis of high-quality semi-conducting Sb_2S_3 thin films. *Applied Surface Science*, 387, 790-795.
- [54] Medina-Montes, M. I., Montiel-González, Z., Paraguay-Delgado, F., Mathews, N. R., & Mathew, X. (2016). Structural, morphological and spectroscopic ellipsometry studies on sputter deposited Sb_2S_3 thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 9710-9719.
- [55] Yu, Y., Cagnoni, M., Cojocaru-Mirédin, O., & Wuttig, M. (2020). Chalcogenide thermoelectrics empowered by an unconventional bonding mechanism. *Advanced Functional Materials*, 30(8), 1904862.
- [56] Ismail, B., Mushtaq, S., Khan, R. A., Khan, A. M., Zeb, A., & Khan, A. R. (2014). Enhanced grain growth and improved optical properties of the Sn doped thin films of Sb_2S_3 orthorhombic phase. *Optik*, 125(21), 6418-6421.
- [57] Nasr, T. B., Maghraoui-Meherzi, H., & Kamoun-Turki, N. (2016). First-principles study of electronic, thermoelectric and thermal properties of Sb_2S_3 . *Journal of Alloys and Compounds*, 663, 123-127.
- [58] Karthikeyan, V., Li, T., Medasani, B., Luo, C., Shi, D., Wong, J. C., ... & Roy, V. A. (2020). Defect and Dopant Mediated Thermoelectric Power Factor Tuning in $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$. *Advanced Electronic Materials*, 6(4), 1901284.
- [59] Deng, R., Su, X., Zheng, Z., Liu, W., Yan, Y., Zhang, Q., ... & Tang, X. (2018). Thermal conductivity in $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3+x}$ and the role of dense dislocation arrays at grain boundaries. *Science advances*, 4(6), eaar5606.
- [60] Feng S.-H. and Li, G.-H. (2017). Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, *Mod. Inorg. Synth. Chem.*, 73–104,.
- [61] Skoog T. A., Holler D. A., Nieman, F. J, "Espectrometría atómica de rayos X. Principios de análisis instrumental.," E. M. Graw-Hill, Ed. 2001, pp. 291–297, 314.
- [62] García M. L. R., (2007). Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5.," in *Universidad Nacional Autónoma, México*, 1–52.

-
- [63] F. B.D, (2018). What Is 'Materials Chemistry'?,” in *In: Materials Chemistry*, D. Springer. 1–12.
- [64] D. C. Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, (2017). X-Ray Spectral Measurement: EDS and WDS,” in *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.*, Springer,297-299.
- [65] Skoog T. A., Holler D. A., , Nieman F. J. (2001) “Espectroscopía Raman,” in *Principios de análisis instrumental.* 463-474.
- [66] M. Milosevic, S. L. Berets, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2002, 37, p. 347; P. R. Griffiths y M. P. Fuller en *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, R. J. H. Clark y R. E. Hester, eds., vol. 9, cap. 2, Londres: Heydon and Sons, 1982.
- [67] P. Kubelka y E. Munk, *Tech. Phys.*, 1931, 12, p. 593; P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.*, 1948, 38, p. 448.
- [68] M. P. Fuller y P. R. Griffiths, *Anal. Chem.*, 1978, 50, p. 1906.
- [69] Christy, A.A.; Kvalheim, O.M.; Velapoldi, R.A. (1995). Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation. *Vibrational Spectroscopy* 9: 19-27
- [70] Azadparvar, M., Rahnamaye Aliabad, H. A., & Özdemir, E. G. (2023). Optoelectronic and thermoelectric properties of Sb_2S_3 under hydrostatic pressure for energy conversion. *AIP Advances*, 13(6).
- [71] AL-Obeidi, A. H. H., & AL-Maiyaly, B. K. (2023,). Annealing effect on structural and optical properties of Sb_2S_3 thin film. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2475, No. 1). AIP Publishing.
- [72] Gadea, G., Pacios, M., Morata, Á., & Tarancón, A. (2018). Silicon-based nanostructures for integrated thermoelectric generators. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(42), 423001.
- [73] Martínez Ortiz Pablo Francisco, (2018), Obtención de películas delgadas de compuestos ternarios de Cu-Sb-Se Y Ag-Sb-Se por DBQ para aplicación en celdas solares, Tesis Doctoral FCQ-UANL

-
- [74] Golan G., Axelevitch A., Gorenstein B., Manevych V. (2006). Hot-Probe method for evaluation of impurities concentration in semiconductors. *Microelectronics Journal*, 37(9), 910-915.
- [75] Nandhakumar, I., White, N. M., & Beeby, S. (Eds.). (2017). *Thermoelectric materials and devices* (No. 17). Royal Society of Chemistry.
- [76] Kärber, E., Katerski, A., Acik, I. O., Mere, A., Mikli, V., & Krunks, M. (2016). Sb₂S₃ grown by ultrasonic spray pyrolysis and its application in a hybrid solar cell. *Beilstein journal of nanotechnology*, 7(1), 1662-1673.
- [77] Li, C., Yang, X., Liu, Y., Zhao, Z., & Qian, Y. (2003). Growth of crystalline Sb₂S₃ nanorods by hydrothermal method. *Journal of Crystal Growth*, 255(3-4), 342-347.
- [78] Xinyu, Y., Jiasong, Z., Lijun, L., Xiaojuan, L., Haitao, L., & Weidong, X. (2009). L-Cystine-assisted growth of Sb₂S₃ nanoribbons via solvothermal route. *Materials Chemistry and Physics*, 118(2-3), 432-437.
- [79] Chen, J., Li, G., Xu, Z., Xu, C., Naveed, F., Liu, B., ... & Li, L. (2024). Recent Advances and Prospects of Solution-Processed Efficient Sb₂S₃ Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 34(18), 2313676.
- [80] Wang, G., & Cheung, C. L. (2012). Building crystalline Sb₂S₃ nanowire dandelions with multiple crystal splitting motif. *Materials Letters*, 67(1), 222-225.
- [81] Medles, M., Benramdane, N., Bouzidi, A., Sahraoui, K., Miloua, R., Desfeux, R., & Mathieu, C. (2014). Raman and optical studies of spray pyrolysed Sb₂S₃ thin films. *J. Optoelectron. Adv. Mater*, 16(5), 726-731
- [82] Efthimiopoulos, I., Buchan, C., & Wang, Y. (2016). Structural properties of Sb₂S₃ under pressure: evidence of an electronic topological transition. *Scientific reports*, 6(1), 24246.
- [83] Juárez, B. H., Rubio, S., Sánchez-Dehesa, J., & López, C. (2002). Antimony trisulfide inverted opals: growth, characterization, and photonic properties. *Advanced Materials*, 14(20), 1486-1490.
- [84] Fleck, N., Hobson, T. D., Savory, C. N., Buckeridge, J., Veal, T. D., Correia, M. R., ... & Jäckel, F. (2020). Identifying Raman modes of Sb₂Se₃ and their symmetries using angle-resolved polarised Raman spectra. *Journal of materials chemistry A*, 8(17), 8337-8344.
- [85] Gutiérrez, Y., Ovryan, A. P., Santos, G., Juan, D., Rosales, S. A., Junquera, J.,

... & Losurdo, M. (2022). Interlaboratory study on Sb_2S_3 interplay between structure, dielectric function, and amorphous-to-crystalline phase change for photonics. *Iscience*, 25(6).

- [86] (2023). RUFF Database Stibnite R120137.<https://ruff.info/stibnite/display=default/R120137>.
- [87] Makreski, P., Petruševski, G., Ugarković, S., & Jovanovski, G. (2013). Laser-induced transformation of stibnite (Sb_2S_3) and other structurally related salts. *Vibrational Spectroscopy*, 68, 177-182.
- [88] Rotaru, V., Vidal-Fuentes, P., Alcobe, X., Jawhari, T., López-García, A., Pérez-Rodríguez, A., ... & Guc, M. (2024). Structural and vibrational properties of Sb_2S_3 : Practical methodologies for accelerated research and application of this low dimensional material. *Iscience*, 27(4).
- [89] Liu, Y., Chua, K. T. E., Sum, T. C., & Gan, C. K. (2014). First-principles study of the lattice dynamics of Sb_2S_3 . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(1), 345-350.
- [90] Kharbish, S., Libowitzky, E., & Beran, A. (2009). Raman spectra of isolated and interconnected pyramidal XS_3 groups ($X = \text{Sb}, \text{Bi}$) in stibnite, bismuthinite, kermesite, stephanite and bournonite. *European Journal of Mineralogy*, 21(2), 325-333.
- [91] Subramanian, S. (2010). Influence of polyaniline doping concentration in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{S}_3$ thin polycrystalline films on structural, electrical and optical properties. *Journal of non-crystalline solids*, 356(23-24), 1173-1179.
- [92] Eensalu, J. S., Tonsuaadu, K., Acik, I. O., & Krunks, M. (2022). Sb_2S_3 thin films by ultrasonic spray pyrolysis of antimony ethyl xanthate. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 137, 106209
- [93] Chauhan, K., Deshpande, M. P., Patel, K. N., Rajput, P., Bhoi, H. R., Chaki, S. H., & Pandya, S. (2020). Influence of Bi substitution on structural, optical and photoluminescence behaviour of Sb_2S_3 nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122276.
- [94] Farrage, N. M., Teleb, N. H., & Abd El-Ghany, W. A. (2024). Investigation of the structural and optical properties of Sb_2S_3 /PVA/PVP nanocomposites blended sheets for optoelectronic applications. *Optical and Quantum Electronics*, 56(3), 488.
- [95] Sharma, V., Ilaiyaraja, P., Dakshinamurthy, A. C., & Sudakar, C. (2021). One step thermolysis of Sb-Mercaptopropionic acid complex in ambient air

atmosphere for growing Sb_2S_3 thin films with controlled microstructure. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 121, 105330.

- [96] Li, L., Yuan, Y., Wu, J., Zhu, B., & Gu, Y. (2022,). The Third-Order Nonlinear Optical Properties of Sb_2S_3 /RGO Nanocomposites. In *Photonics* . 9,(4). 213). MDPI.
- [97] Farrage, N. M., Teleb, N. H., & Abd El-Ghany, W. A. (2024). Investigation of the structural and optical properties of Sb_2S_3 /PVA/PVP nanocomposites blended sheets for optoelectronic applications. *Optical and Quantum Electronics*, 56(3), 488.
- [98] Sharma, V., Ilaiyaraja, P., Dakshinamurthy, A. C., & Sudakar, C. (2021). One step thermolysis of Sb-Mercaptopropionic acid complex in ambient air atmosphere for growing Sb_2S_3 thin films with controlled microstructure. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 121, 105330.
- [99] Li, L., Yuan, Y., Wu, J., Zhu, B., & Gu, Y. (2022). The Third-Order Nonlinear Optical Properties of Sb_2S_3 /RGO Nanocomposites. In *Photonics* (9 4. 213). MDPI.
- [100] Chao, J., Liang, B., Hou, X., Liu, Z., Xie, Z., Liu, B., ... & Shen, G. (2013). Selective synthesis of Sb_2S_3 nanoneedles and nanoflowers for high performance rigid and flexible photodetectors. *Optics express*, 21(11), 13639-13647.
- [101] Validžić, I. L., Mitrić, M., Abazović, N. D., Jokić, B. M., Milošević, A. S., Popović, Z. S., & Vukajlović, F. R. (2014). Structural analysis, electronic and optical properties of the synthesized Sb_2S_3 nanowires with small band gap. *Semiconductor Science and Technology*, 29(3), 035007.
- [102] AL-Obeidi, A. H. H., & AL-Maiyaly, B. K. (2023). Annealing effect on structural and optical properties of Sb_2S_3 thin film. In *AIP Conference Proceedings*. 2475, 1. AIP Publishing.
- [103] Aslan, E., Sahin, G., & Goktas, A. (2023). Facile synthesis of Sb_2S_3 micro-materials for highly sensitive visible light photodetectors and photocatalytic applications. *Materials Chemistry and Physics*, 307, 128160.
- [104] Filip, M. R., Patrick, C. E., & Giustino, F. (2013). GW quasiparticle band structures of stibnite, antimonselite, bismuthinite, and guanajuatite. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 87(20), 205125.
- [105] Mahanty, S., Merino, J. M., & Leon, M. (1997). Preparation and optical studies on flash evaporated Sb_2S_3 thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 15(6), 3060-3064.

-
- [106] Cao, Q., Cheng, Y. F., Bi, H., Zhao, X., Yuan, K., Liu, Q., ... & Che, R. (2015). Crystal defect-mediated band-gap engineering: a new strategy for tuning the optical properties of Ag₂Se quantum dots toward enhanced hydrogen evolution performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(40), 20051-20055.
- [107] Shankar, Hari and S, Nanthini and Veluswamy, Pandiyarasan, (2024). Thermoelectric Power Generator Module Using N-Type Sb₂S₃ and P-Type Bi₂Te₃-Coated Cotton Fabric for Wearable Device Applications
- [108] Rafiq, Q., Azam, S., Hayat, S. S., ali, M., Nazeer, F., Jawad, M., ... & Ahmad, M. (2024). Exploring the impact of Ag, Au, and Cu doping on the electrical, optical, and thermoelectric properties of Sb₂S₃: an ab-initio study. *Indian Journal of Physics*, 1-14.
- [109] Bhoi, H. R., Deshpande, M. P., Bhatt, S. V., Rajput, P., Patel, S., Joshi, Y. V., ... & Chaki, S. H. (2023). Investigation of thermoelectric properties and photoresponse of Sb₂S₃-_xSe_x crystals grown by Bridgman technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(15), 1217.
- [110] Zhou, X., Zhao, X., Zhang, D., Chen, S., Guo, X., Ding, W., & Chen, Y. (2006). Hollow microscale organization of Bi₂S₃ nanorods. *Nanotechnology*, 17(15), 3806.
- [111] Zhu GQ, Liu P, Miao HY, Zhu JP, Bian XB, Liu Y, Chen B, Wang XB. (2008). Large-scale synthesis of ultralong Sb₂S₃ sub-microwires via a hydrothermal process. *Mater Res Bull* 43(10), 2636–42.
- [112] Tang, J., & Alivisatos, A. P. (2006). Crystal splitting in the growth of Bi₂S₃. *Nano letters*, 6(12), 2701-2706.
- [113] Zhou, X., Ma, L., & Feng, Z. (2015). Synthesis and characterization of bismuth sulfide nanorods by solvothermal route. *Chemistry Letters*, 44(8), 1113-1115
- [114] Ota, J., & Srivastava, S. K. (2007). Tartaric acid assisted growth of Sb₂S₃ nanorods by a simple wet chemical method. *Crystal growth & design*, 7(2), 343-347.
- [115] Zhang, Z., Zhao, J., Xu, M., Wang, H., Gong, Y., & Xu, J. (2018). Facile synthesis of Sb₂S₃/MoS₂ heterostructure as anode material for sodium-ion batteries. *Nanotechnology*, 29(33), 335401.
- [116] Nan, H., Liu, Y., Li, Q., Shen, P., & Chu, K. (2020). A Janus antimony sulfide catalyst for highly selective N₂ electroreduction. *Chemical Communications*, 56(71), 10345-10348.

-
- [117] Han, J., Wang, S., Li, X., Tang, H., Cao, Q., Yang, J., ... & Liu, W. (2019). Alcohol vapor post-annealing for highly efficient Sb_2S_3 planar heterojunction solar cells. *Solar RRL*, 3(8), 1900133.