

## CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ÓPTICA DE $Sb_2S_3$ CON MORFOLOGÍA HEXAHEDRAL

### STRUCTURAL AND OPTICAL CHARACTERIZATION OF $Sb_2S_3$ WITH HEXAHEDRAL MORPHOLOGY

Gómez-Zavala J.D., Courel-Piedrahita M., Ojeda-Martínez M., Rodríguez-Osorio. K.G., Morán-Lázaro, J.P\*.

Centro Universitario de los Valles (CUValles), Universidad de Guadalajara, Ameca, Jalisco 46600, México.

\* pablo.moran@academicos.udg.mx

Artículo Científico

Publicado: 15 de septiembre 2024

#### RESUMEN

En este trabajo, se sintetizaron hexaedros de  $Sb_2S_3$  por medio de un método coloidal asistido por microondas, usando como surfactante dodecilamina. Las muestras obtenidas de  $Sb_2S_3$  fueron caracterizadas por difracción de rayos X (XRD, espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia UV-Vis. Mediante XRD, la fase cristalina de  $Sb_2S_3$  fue identificada a una temperatura de cristalización de 350 °C y, por espectroscopia Raman, las principales bandas de vibración Raman (135, 184 y 246  $cm^{-1}$ ) confirmaron la fase de  $Sb_2S_3$ . Mientras, por SEM se observaron hexaedros con un tamaño promedio de arista de 1.57  $\mu m$ . Finalmente, por espectroscopia UV-Vis se obtuvo la banda de absorción característica al  $Sb_2S_3$ .

**Palabras clave:** Estibinita, hexaedros, microondas, sulfuro de antimonio.

#### ABSTRACT

In this work,  $Sb_2S_3$  hexahedrons were synthesized by a microwave-assisted

colloidal method using dodecylamine as a surfactant. The samples obtained from synthesis were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and UV-Vis spectroscopy. The crystalline phase of  $Sb_2S_3$  was identified by XRD at a crystallization temperature of 350 °C, and by Raman spectroscopy, the main Raman vibrational bands (135, 184 and 246  $cm^{-1}$ ) confirmed the phase of  $Sb_2S_3$ . Meanwhile, hexahedrons with an average size of 1.57  $\mu m$  were observed by SEM. Finally, the characteristic absorption band for  $Sb_2S_3$  was obtained by UV-Vis spectroscopy.

**Keywords:** Stibnite, hexahedrons, microwave, antimony sulfide.

#### INTRODUCCIÓN

Es conocido que las propiedades físicas y químicas de un material semiconductor están relacionadas principalmente con su estructura, morfología y tamaño de la partícula [1]. En ese sentido, los métodos de síntesis se vuelven relevantes y de mucha importancia para el desarrollo de materiales con morfologías bien definidas. En particular, el método de síntesis

coloidal asistido por microondas es un proceso simple y económico que se ha llevado a cabo para la síntesis de diversos materiales semiconductores [2,3]. El uso de irradiación por microondas en los procesos de síntesis produce reacciones rápidas y a bajas temperaturas [4,5]. Entonces, incluir microondas en los procesos de síntesis es de gran interés.

El sulfuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) es un material semiconductor que recientemente ha tomado interés en el campo de las celdas solares como material absorbente, debido a sus propiedades químicas y optoelectrónicas, no toxicidad y sus constituyentes abundantes en la corteza terrestre [6,7]. El sulfuro de antimonio ha sido sintetizado por diferentes métodos, entre los más empleados están los métodos hidrotérmicos y solvotérmicos [8-11]. Sin embargo, en estos procesos el uso de altas temperaturas por tiempos prolongados incide en un gasto importante de tiempo y energía. También, morfologías bien definidas del sulfuro de antimonio tales como barras, esferas y alambres, por mencionar algunas, han sido exitosamente sintetizadas [12-14].

En este trabajo, el método coloidal asistido por microondas se aplicó por primera vez para la síntesis de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Los hexaedros de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sintetizados en este trabajo poseen una energía de la zona prohibida por debajo de lo reportado, y por lo tanto, el sulfuro de antimonio podría ser un material de interés para el campo de las energías limpias. Los hexaedros de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sintetizados fueron caracterizados estructuralmente mediante las técnicas de

XRD, Raman y SEM; y por UV-Vis se analizaron sus propiedades ópticas.

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

**Síntesis de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .** Los hexaedros de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se prepararon por el método coloidal asistido por microondas. Se usaron cantidades estequiométricas de cloruro de antimonio (III) ( $\text{SbCl}_3$ , Sigma Aldrich al 99%) y de tiourea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ , J.T. Baker al 99%); en el caso del surfactante, la cantidad de dodecilamina ( $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}$ , Sigma Aldrich al 98%) fue de acuerdo con lo reportado previamente [15]. El proceso de la síntesis fue de la forma siguiente. Primero, tres soluciones se obtuvieron a partir de mezclar por separado 5 mmol de cloruro de antimonio, 7.5 mmol de tiourea y 5.3 mmol de dodecilamina, en 5 mL de etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , Sigma Aldrich al 99.8%). Segundo, la solución de cloruro de antimonio se mezcló con la solución de dodecilamina bajo una agitación rigurosa de 500 rpm. Tercero, a la solución resultante se le agregó la solución de tiourea. Finalmente, la solución coloidal obtenida quedó en agitación por 9 h. Después del tiempo de agitación, la solución coloidal fue irradiada con microondas por periodos de 20 a 40 s hasta que el solvente fue evaporado. Para este proceso se usó un horno de microondas convencional (Whirlpool WM1311S) con potencia de salida de 1500 W. Una vez evaporado el solvente, el material resultante se secó a una temperatura de 250 °C por 5 h, siguiendo una rampa de calentamiento de 100 °C/h en una mufla (Terlab TE-M20DR). El polvo resultante se cristalizó a una temperatura

de 350 °C por 20 min en un horno de atmósferas controladas (Nabatherm P330), usando una atmósfera de argón a una presión de 1 Torr. De esta forma, se obtuvo un polvo de color negro de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

### Caracterización estructural y óptica

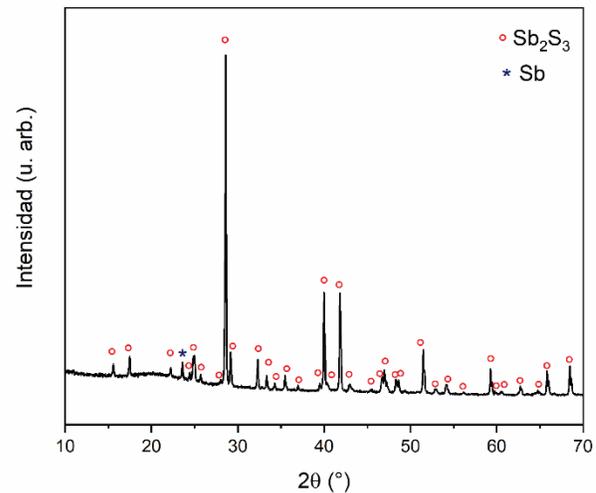
Para conocer la estructura cristalina del material se realizaron mediciones de XRD en un equipo PANalytical Empyrean operado a 45 kV y 40 mA, con  $\text{CuK}\alpha$  y  $\lambda = 1.546 \text{ \AA}$ , en el rango de  $2\theta = 10$  a  $70^\circ$ . Para obtener las principales bandas de vibración Raman de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se realizaron mediciones Raman en un microscopio confocal Raman Thermo Scientific DXR ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) usando una potencia láser de 5 mW. Para el estudio de la morfología superficial del polvo de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  por SEM, se empleó un equipo Tescan MIRA 3 LMU operado a 20 kV. Mientras, la caracterización óptica se realizó mediante la técnica UV-Vis, usando un espectrofotómetro Shimadzu UV3600 para determinar las propiedades ópticas de interés como la absorbancia y la energía de la zona prohibida. Las mediciones de UV-Vis se realizaron en el rango de 300 a 1000 nm.

## RESULTADOS

El patrón de difracción de rayos X de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se muestra en la **Figura 1**.

Como se observa en la **Figura 1**, todos los picos de difracción están indexados a la fase cristalina de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  con estructura ortorrómbica y con grupo espacial Pbnm (62) y constantes de red de  $a = 11.20 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.28 \text{ \AA}$  y  $c = 3.83 \text{ \AA}$  (JCPDF No. 74-1046). Sin embargo, una fase secundaria

de Sb fue identificada con el JCPDF No. 05-0562 y ubicada a  $23.7^\circ$ .



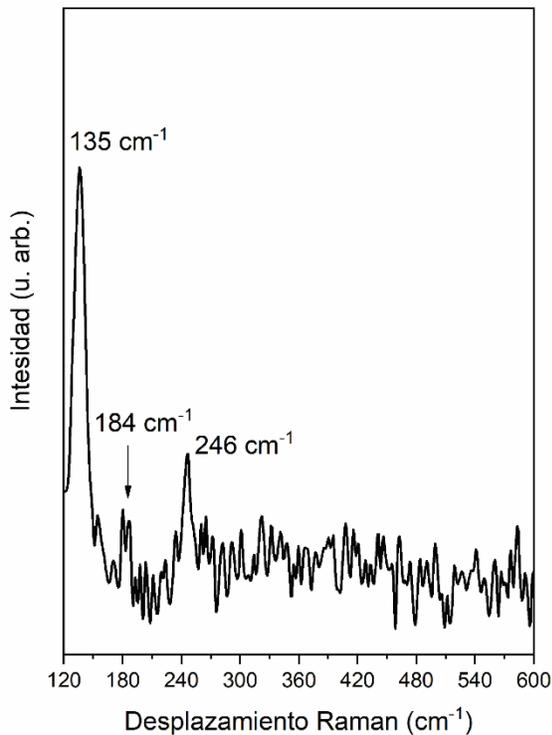
**Figura 1.** Difractograma del polvo de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tratado térmicamente a 350 °C.

Esta fase secundaria es consistente con los resultados obtenidos por John Peter et al. [16], donde sintetizaron diferentes microestructuras de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  mediante un proceso de irradiación por microondas usando diferentes surfactantes. Particularmente, el pico de Sb se identificó cuando emplearon L-arginina, que produjo esponjas y en bromuro de cetiltrimetilamonio, en donde obtuvieron nanoalambres y microvarillas.

El tamaño de cristal de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se calculó con la ecuación de Scherrer [17] usando el pico de mayor intensidad ubicado a  $28.6^\circ$  (320), resultando un valor de 57.3 nm. Cabe resaltar, que los picos de difracción obtenidos en este trabajo son bien definidos y estrechos, deduciendo que el método coloidal asistido por microondas produjo el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  cristalino como ya se han reportado por otros métodos de síntesis

tales como solvotérmico [18], depósito químico [19] y sonoquímico [20].

Por otro lado, la espectroscopía Raman fue usada para confirmar la fase de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , y su espectro Raman se muestra en la **Figura 2**.

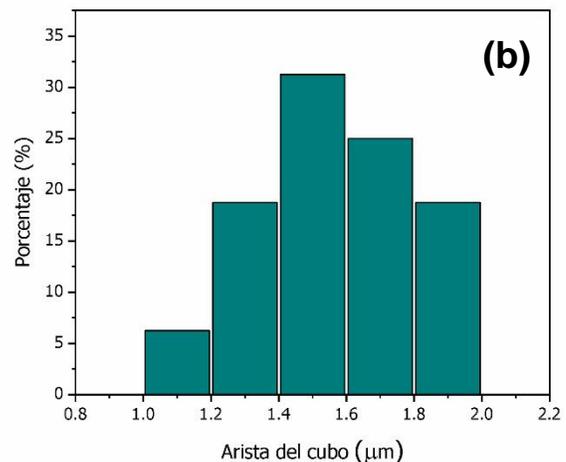
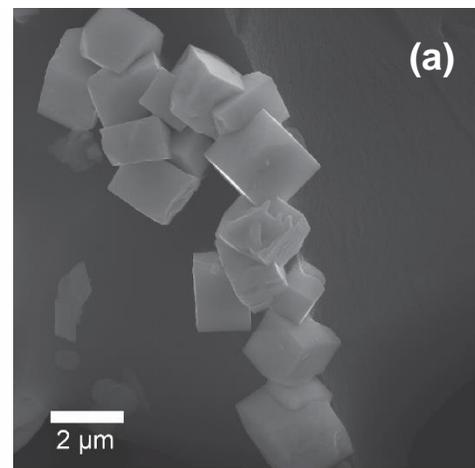


**Figura 2.** Espectro Raman del polvo de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  a 350 °C

Este espectro presenta tres bandas de vibración ubicadas a 135, 184 y 246  $\text{cm}^{-1}$ . La banda a 135  $\text{cm}^{-1}$  se debe al movimiento de Sb–Sb, mientras las bandas a 184 y 246  $\text{cm}^{-1}$  se asocian al movimiento de S–Sb–S [21]. La banda a 135  $\text{cm}^{-1}$  es consistente con la banda (145  $\text{cm}^{-1}$ ) reportada por Makreski et al. [22] atribuida al Sb. Mientras, las bandas a 184 y 246  $\text{cm}^{-1}$  son consistentes con las reportadas en la literatura (189 y 250  $\text{cm}^{-1}$ ) y corresponden a la estructura cristalina de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [23,24]. El desplazamiento entre

las bandas Raman de este trabajo y de las reportadas puede ser debido al efecto de la cristalinidad de la muestra [24]. Estos resultados Raman confirman lo obtenido en los análisis de XRD.

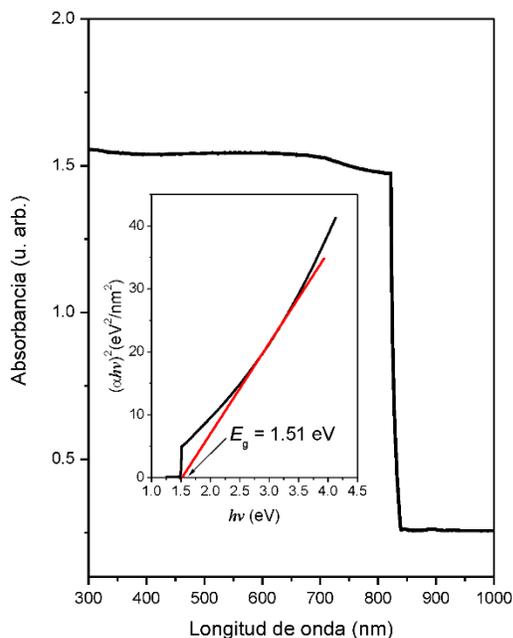
La **Figura 3a** muestra una micrografía SEM de la morfología superficial de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . En esta figura, es clara la presencia de hexaedros con un rango en el tamaño de la arista de 1.10 a 1.96  $\mu\text{m}$  y un promedio de 1.57  $\mu\text{m}$  ( $\pm 0.23 \mu\text{m}$ ) (**Figura 3b**).



**Figura 3.** (a) Micrografía SEM de los hexaedros de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . (b) Distribución de tamaño de arista de los hexaedros.

Este tipo de morfología también fue obtenida por Parize R. et al. [26], quienes sintetizaron los hexaedros mediante el depósito por baño químico a una temperatura de 300 °C. Entonces, el método coloidal asistido por microondas es un proceso alternativo para producir morfologías únicas, como así se ha reportado en previos trabajos [27,28]. La formación de este tipo microestructuras sigue el mecanismo de nucleación y crecimiento establecido por LaMer y Dinegar [29]. Este mecanismo se presenta en tres etapas: en la primera: la concentración de los reactivos en la solución coloidal se incrementa gradualmente; en la segunda, la concentración alcanza un límite y se da la nucleación; y en la tercera, se da el crecimiento de las partículas, en forma de hexaedros.

La **Figura 4** muestra el espectro de absorbancia de  $Sb_2S_3$ .



**Figura 4.** Espectro de absorbancia de  $Sb_2S_3$ . La Figura del recuadro muestra la curva de  $(\alpha hv)^2$  vs.  $hv$ .

Este espectro exhibe una fuerte absorción de fotones dentro de la región ultravioleta-visible (200-800 nm) y un borde de absorción de alrededor de 840 nm. Este resultado hace al  $Sb_2S_3$  un candidato potencial para aplicaciones en conversión de energía solar.

Considerando que el  $Sb_2S_3$  es un semiconductor de banda prohibida directa [23], la energía de la zona prohibida ( $E_g$ ) se puede estimar mediante la ecuación de Tauc [30]:

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (1)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $A$  es una constante y  $(hv)$  es la energía del fotón. La gráfica de  $(\alpha hv)^2$  en función de la energía  $(hv)$  se muestra en la Figura del recuadro. Mediante la extrapolación al eje  $hv$  de la porción lineal del gráfico se obtiene  $E_g$ , resultando en un valor de 1.51 eV. Este valor es consistente con los encontrados en la literatura [31,32] y, además, está por debajo del valor de 1.58 eV reportado por John Peter et al. [16] quienes también en sus resultados de XRD presentaron una fase secundaria.

## CONCLUSIONES

El método coloidal asistido por microondas, como un proceso simple y económico, fue usado para sintetizar hexaedros de  $Sb_2S_3$  a una temperatura de cristalización de 350 °C. También, este método permitió obtener una muestra cristalina de  $Sb_2S_3$ . El tamaño de la arista de los hexaedros fue en promedio de 1.57  $\mu m$ . Tres bandas de vibración Raman ubicadas a 135, 184 y 246  $cm^{-1}$

permitieron validar la formación del sulfuro de antimonio. Los hexaedros de  $Sb_2S_3$  poseen fuerte capacidad para la absorción de luz en el rango ultravioleta-visible. Esta característica óptica hace que el sulfuro de antimonio pueda ser usado como un absorbedor en celdas solares.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen las facilidades en el uso del Laboratorio de Medioambiente y Energías Renovables (CUValles) para la realización de las síntesis y por las mediciones de espectroscopia Raman y UV-Vis. De igual manera, se agradece la asistencia técnica del Mtro. Armando Rentería del Laboratorio de Microscopías Electrónicas (CUCEI) por los análisis en SEM y XRD. Los autores agradecen al CUValles por el financiamiento otorgado a través de la Convocatoria Fomento a la Investigación 2022.

## REFERENCIAS

- [1] Devan, R.S., Patil, R.A., Lin, J.-H., Ma, Y.-R. (2012). One-dimensional metal-oxide nanostructures: Recent developments in synthesis, characterization, and Applications. *Advanced Functional Materials*, 22, 3326–3370.
- [2] Morán-Lázaro, J.P., Guillen-López, E.S., López-Urías, F., Muñoz-Sandoval, E., Blanco-Alonso, O., Guillén-Bonilla, H., Guillén-Bonilla, A., Rodríguez-Betancourt, V.M., Sanchez-Tizapa, M., Olvera-Amador, M. de la L. (2018). Synthesis of  $ZnMn_2O_4$  nanoparticles by a microwave-assisted colloidal method and their evaluation as a gas sensor of propane and carbon monoxide. *Sensors*, 8, 701–713.
- [3] Morán-Lázaro, J.P., Blanco-Alonso, O., Rodríguez-Betancourt, V.M., Reyes-Gómez, J., Michel, C.R. (2016). Enhanced  $CO_2$ -sensing response of nanostructured cobalt aluminates synthesized using a microwave-assisted colloidal method. *Sensors and Actuators B*, 226, 518–524.
- [4] Bilecka, I., Niederberger, M. (2010). Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale*, 2, 1358–1374.
- [5] Moreno-Laguna, K., Vega-Poot, A.G., Ramírez-Morales, E., Rojas-Blanco, L., González-Solano, M., Martínez-Hernández, D., Pérez-Hernández, G. (2018). Celdas solares sensibilizadas basadas en ZnO con diferentes tamaños de nanopartícula. *Journal of Energy, Engineering Optimization and Sustainability*, 2(1), 41–54.
- [6] Kondrotas, R., Chen, C., Tang, J. (2018).  $Sb_2S_3$  Solar Cells. *Joule*, 2, 1–22.
- [7] Ghosh, C., Varma, B.P. (1979). Optical properties of amorphous and crystalline  $Sb_2S_3$  thin films. *Thin Solid Films*, 60, 61–65.
- [8] Liu, Y., Miao, H., Tan, G., Zhu, G. (2010). Hydrothermal synthesis ultralong single-crystal  $Sb_2S_3$  nanowires. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 25(3), 411–414.
- [9] 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.
- [10] Hu, H., Mo, M., Yang, B., Zhang, X., Li, Q., Yu, W., Qian, Y. (2003). Solvothermal synthesis of  $Sb_2S_3$

- nanowires on a large scale. *Journal of Crystal Growth*, 258(1-2), 106–112.
- [11] 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.
- [12] Alemi, A., Hanifehpour, Y., Joo, S.W. (2011). Synthesis and Characterization of  $Sb_2S_3$  Nanorods via Complex Decomposition Approach. *Journal of Nanomaterials*, 2011, 414798.
- [13] Baral, A, Dhara, A., Sinha, A., Mukherjee, N. (2021). Chemically synthesized  $Sb_2S_3$  hollow-spheres for significantly fast and reliable visible light driven dye photodegradation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 250, 119368.
- [14] Ye, K., Wang, B.C., Nie, A.M., Zhai, K., Wen, F.S., Mu, C.P., Zhao, Z.S., Xiang, J.Y., Tian, Y.J., Liu, Z.Y. (2021). Broadband photodetector of high quality  $Sb_2S_3$  nanowire grown by chemical vapor deposition. *Journal of Materials Science & Technology*, 75, 14–20.
- [15] Blanco, O., Morán-Lázaro, J.P., Rodríguez-Betancourt, V.M., Reyes-Gómez, J., Barrera, A. (2016). Colloidal synthesis of  $CoAl_2O_4$  nanoparticles using dodecylamine and their structural characterization. *Superficies y vacío*, 29(3), 78–82.
- [16] John Peter, I. Vijaya, S., Anandan, S., P. Nithiananthi, P. (2020). Microwave synthesis and analysis of  $Sb_2S_3$  nanostructures as IR photon-absorber and counter electrode for the design of symmetric solar cells. *Materials Letters*, 276, 128160.
- [17] Xiong, H.; Zhang, Y.; Liew, K.; Li, J. Catalytic performance of zirconium-modified  $Co/Al_2O_3$  for Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005, 231, 145–151.
- [18] 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.
- [19] Salem, A. M., Selim, M. S., Salem, A. M. (2001). Structure and optical properties of chemically deposited  $Sb_2S_3$  thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34 (1), 12–17
- [20] 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.
- [21] Kharbish, S. (2011). Raman spectroscopic investigations of some TI-sulfosalt minerals containing pyramidal  $(As,Sb)S_3$  groups. *American Mineralogist*, 96(4), 609–616.
- [22] 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.
- [23] Han, Q., Chen, L., Wang, M., Yang, X., Lu, L., Wang, X. (2010). Low-temperature synthesis of uniform  $Sb_2S_3$  nanorods and its visible-light-driven photocatalytic activities. *Materials Science and Engineering B* 166, 118–121.
- [24] Pal, M., Mathews, N. R., Mathew, X. (2016). Surfactant-mediated self-assembly of  $Sb_2S_3$  nanorods during

- hydrothermal synthesis. *Journal of Materials Research*, 32(03), 530–538.
- [25] Ahlawat, A., Sathe, V. G. (2010). Raman study of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, bulk and films: effect of laser power. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(5), 1087–1094.
- [26] Parize, R., Cossuet, T., Chaix-Pluchery, O., Roussel, H., Appert, E., Consonni, V. (2017). In situ analysis of the crystallization process of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films by Raman scattering and X-ray diffraction. *Materials&Design*, 121, 1–10.
- [27] Rodríguez-Betancourt, V.M., Guillén Bonilla, H., Flores Martínez, M., Guillén Bonilla, A., Moran Lazaro, J.P., Guillen Bonilla, J.T., González, M.A., Olvera Amador, M. de la L. (2017). Gas Sensing Properties of  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$  Micro- and Nanoparticles in Propane and Carbon Monoxide Atmospheres. *Journal of Nanomaterials*, 2017, 8792567.
- [28] Rodríguez-Betancourt, V.M., Guillén-Bonilla, H., Guillén-Bonilla, J.T., Casallas-Moreno, Y.L., Ramírez-Ortega, J.A., Morán-Lázaro, J.P., Olvera-Amador, M.L., Guillén-Bonilla, A. (2022). Synthesis, characterization, and sensitivity tests of a novel sensor based on barium antimonate powders. *Materials Today Communications*, 31, 103579.
- [29] LaMer, V. K., Dinegar, R. H. (1950). Theory, production, and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72(11), 4847–4854.
- [30] Aspnes, D. E., Kinsbron, E., Bacon, D. D. (1980). Optical properties of Au: Sample effects. *Physical Review B*, 21(8), 3290–3299.
- [31] Mkawi, E.M., Al-Hadeethi, Y. (2022).  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  microbars prepared via the solvothermal method: Precursor sulfur source's effect on structural and optical properties for solar cell applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 148, 106783.
- [32] Martínez-Alonso, C., Olivos-Peralta, E.U., Sotelo-Lerma, M., Sato-Berrú, R.Y., Mayén-Hernández, S.A., Hu, H. (2017). Purity and crystallinity of microwave synthesized antimony sulfide microrods. *Materials Chemistry and Physics*, 186, 390–398.