

UNIVERSIDAD DE SONORA

Departamento de Física
Posgrado en Nanotecnología

**Estudio de la Síntesis de Nanoestructuras tipo
Core-shell PbS/SiO₂**

Tesis que como requisito para obtener el grado de
Maestro en Nanotecnología.

Presenta:

PATRICIA MORENO WONG

Director de Tesis:

DRA. JOSEFINA ALVARADO RIVERA

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a CONACYT por su apoyo para la realización del presente trabajo de tesis.

Se agradece al Laboratorio de Semiconductores del Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora, quienes nos facilitaron el uso de los materiales y el espacio donde se llevó a cabo el trabajo experimental de este proyecto.

Así mismo se agradece a la Dra. Bárbara Bermúdez Reyes del Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica de la Universidad de Nuevo León, por su valiosa asistencia en el desarrollo de la caracterización mediante SEM.

A mi asesora Josefina Alvarado, le hago un especial agradecimiento por su apoyo, la dedicación con la que trabajó en este proyecto día con día y la capacidad de ser mi guía durante estos años de trabajo.

¡A quien corresponda, gracias!

CONTENIDO

TABLA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABLAS	iii
RESUMEN	v
ABSTRACT	vi
INTRODUCCIÓN.....	vii
CAPÍTULO 1. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	1
1.1 HIPÓTESIS	1
1.2 OBJETIVO GENERAL.....	1
1.3 OBJETIVOS PARTICULARES	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.....	2
2.1 NANOPARTÍCULAS DE MATERIALES SEMICONDUCTORES	2
2.2 SISTEMAS CORE/SHELL.....	3
2.2.1 <i>Micro-/nano estructuras huecas</i>	4
2.3 SULFURO DE PLOMO (PbS).....	5
2.3.1 <i>Depósito por Baño químico</i>	7
2.3.2 <i>CBD asistido por ultrasonido</i>	10
2.3.3 <i>Agentes complejantes en CBD</i>	13
2.4 PROCESO SOL-GEL.....	14
2.4.1 <i>El método de Stöber</i>	18
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	20
3.1 MATERIALES	20
3.2 SÍNTESIS DE ESFERAS DE SiO ₂ POR SOL-GEL.....	21
3.2.1 <i>Proceso de síntesis</i>	21
3.3 SÍNTESIS DE PbS POR BAÑO QUÍMICO ASISTIDO POR ULTRASONIDO.....	22
3.3.1 <i>Proceso de síntesis</i>	22
3.4 SÍNTESIS DE SISTEMAS PbS/SiO ₂	23
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	24
3.5.1 <i>Dispersión dinámica de luz (DLS)</i>	25
3.5.2 <i>Difracción de Rayos-X (DRX)</i>	25
3.5.3 <i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</i>	28
3.5.4 <i>Microscopía electrónica de barrido (MEB)</i>	29
CAPÍTULO 4. RESULTADOS.....	32
4.1 ESFERAS DE SiO ₂	32

4.1.1	<i>Tamaño</i>	32
4.1.2	<i>Composición química</i>	34
4.1.3	<i>Morfología</i>	35
4.2	POLVOS DE PbS	36
4.2.1	<i>Estructura Cristalina</i>	36
4.2.2	<i>Composición química</i>	38
4.3	SISTEMAS PbS/SiO ₂	41
4.3.1	<i>Estructura</i>	41
4.3.2	<i>Composición química</i>	43
4.3.3	<i>MORFOLOGÍA Y ANÁLISIS ELMENTAL</i>	48
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES		55
TRABAJO A FUTURO		56
APÉNDICE 1. ARTÍCULOS PUBLICADOS		58
REFERENCIAS		59

TABLA DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de formas diferentes de las nanopartículas core/Shell: a) esférica; b) hexagonal; c) múltiples materiales internos cubiertos por un capa de un solo material; d) material tipo matrioska; e) centro movable dentro de una esfera hueca [4].	4
Figura 2. Estructura de bandas de energía del PbS en bulto y el cambio en E_g en función del tamaño de la nanopartícula	6
Figura 3. Creación de burbujas de cavitación estables y creación y colapso de burbujas de cavitación transitoria y estable. a) Gráfica de desplazamiento en x; b) cavitación transitoria; c) cavitación estable; d) gráfica de presión.	11
Figura 4. Islas de la química en función del tiempo, energía y presión	12
Figura 5. Comportamiento de la polimerización de la sílice. En solución ácida (las partículas crecen en tamaño); en solución ácida sin sales, las partículas se agregan en redes tridimensionales formando geles.....	17
Figura 6. Tamaño promedio de partícula en función de las concentraciones de amoníaco y agua a una concentración fija de 0.17 M de TEOS.	19
Figura 7. Diagrama de bloques de la síntesis de esferas de sílice monodispersa.	22
Figura 8. Esquema con las composiciones de las 4 formulaciones utilizadas en la síntesis de PbS.....	23
Figura 9. Diagrama de bloques donde se muestra el proceso de síntesis de los sistemas core/shell SiO ₂ -PbS.	24
Figura 10. Esquema representativo de la difracción del haz de rayos X siguiendo la ley de Bragg.	27
Figura 11. Gráfica de distribución de tamaños de partícula para la muestra de SiO ₂ -1.....	33
Figura 12. Gráfica de distribución de tamaños de partícula para muestra de SiO ₂ -2.....	33
Figura 13. Gráfica de distribución de tamaños de partícula la SiO ₂ -3.	33
Figura 14. Espectros de amplio rango de XPS de las tres muestras de SiO ₂	35
Figura 15. Micrografía de la morfología de la muestra SiO ₂ -3 y mediciones de los tamaños de las esferas.....	36
Figura 16. Patrones de difracción de los polvos de PbS sintetizados a) Formulación 1; b) Formulación 2; c) Formulación 3 y d) Formulación 4.	37
Figura 17. Espectros generales de XPS de los polvos de PbS de las cuatro diferentes formulaciones.	39
Figura 18. Espectros cercanos de los elementos de los picos fotoelectrónicos C 1s, O 1s, S 2p y el doblete Pb 4f, de los polvos de PbS de la Formulación 4.	41
Figura 19. Patrones de difracción de rayos X de las estructuras PbS-SiO ₂ usando esferas de 500 nm, (a) Formulación 3, (b) Formulación 1, (c) Formulación 2, (d) Formulación 4.....	42
Figura 20. Espectros generales de XPS de los sistemas PbS/SiO ₂ obtenidos con las cuatro formulaciones utilizadas.....	44
Figura 21. Espectros de alta resolución de los picos fotoelectrónicos C 1s, S 2p, O1s y Pb 4f para todos los sistemas core-shell PbS/SiO ₂	46
Figura 22. Espectros cercanos de los picos fotoelectrónicos C 1s, O 1s, S 2p y Pb 4f del sistema PbS/SiO ₂ formulación 4.	47

Figura 23. Micrografía de las muestras con la formulación 1 donde se muestra la morfología de las esferas y la formación de otras fases, y mapeo elemental de la zona en el recuadro.....	48
Figura 24. Micrografías de los polvos de los sistemas a) Formulaci3n 1 y b) Formulaci3n 2, a 10000 X.	51
Figura 25. Micrografías de los polvos de los sistemas a) Formulaci3n 3 y b) Formulaci3n 4, a 10000 X.	51
Figura 26. Micrografías a 30,000X donde se muestra a mayor detalle la superficie de las esferas recubiertas de las muestras para: a) Formulaci3n1, b) Formulaci3n 2 y c) Formulaci3n 3.....	53
Figura 27. Micrografía a 30000 X de la muestra sintetizada con la formulaci3n 4.	54

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Concentración de precursores utilizados para la síntesis de esferas de SiO ₂	21
Tabla 2. Relación de volúmenes y concentración utilizados en las formulaciones para la síntesis de PbS.	23
Tabla 3. Datos de tamaño promedio y polidispersidad de las esferas de SiO ₂ sintetizadas. 34	
Tabla 4. Composición química elemental de las esferas de SiO ₂	35
Tabla 5. Composición química elemental determinada mediante XPS de los polvos de PbS sintetizados.	40
Tabla 6 . Tamaño de cristal calculado por el método de Scherrer, para las muestras de PbS-SiO ₂	43
Tabla 7. Resultado del ajuste de los picos fotoelectrónicos O 1s, S 2p y Pb 4f.	47

RESUMEN

Los sulfuros de metales pesados como el sulfuro de plomo (PbS) son semiconductores utilizados en dispositivos electrónicos. Es posible controlar las propiedades ópticas y electrónicas de este material a partir del control en la forma, composición y tamaño partícula del mismo. En particular, el PbS tiene un radio de Bohr de aproximadamente 20 nm debido a que la masa del hueco es tan pequeña y es muy similar a la masa del electrón. De esta forma, mediante la disminución del tamaño de partícula se puede dar el confinamiento cuántico de huecos, electrones y excitones dando lugar a nuevas propiedades ópticas y eléctricas. Uno de los métodos más utilizados en la síntesis del PbS, particularmente en películas, es el depósito por baño químico (CBD). En la síntesis de semiconductores mediante esta técnica se utilizan compuestos que forman complejos con el catión metálico, para asegurar que la reacción se lleve a cabo a la velocidad adecuada para que no ocurra precipitación de agregados de partículas de gran tamaño. Para este fin, el compuesto más utilizado es la Trietanolamina (TEA) y la reacción se realiza a pH básicos. En este trabajo, se propone la síntesis de sistemas core-shell PbS/SiO₂ a partir de esferas de SiO₂ sintetizadas por el método Stöber para después recubrirlas con nanopartículas de PbS utilizando el método de baño químico asistido por ultrasonido. Para la síntesis del PbS se utilizaron acetato de plomo y tiourea como fuente de plomo y azufre, respectivamente; hidróxido de sodio para el ambiente básico de la reacción. Y por último, TEA como agente complejante el cual fue sustituido o usado en conjunto con la TEA, esto es debido a que el ácido cítrico es un compuesto fácilmente biodegradable y de fácil de obtener. Los resultados de la caracterización microestructural por Difracción de rayos X (DRX), muestra que se obtiene la formación de PbS con las cuatro diferentes formulaciones aquí propuestas; además de un carbonato hidratado de plomo (hidrocerusita) que predomina en la muestra con una proporción mayor de TEA. De acuerdo a las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB), se obtiene en casi todos los casos el recubrimiento de PbS sobre las esferas de sílice utilizando el ácido cítrico como agente complejante. Además, de la hidrocerusita presente en láminas en los polvos obtenidos.

ABSTRACT

Heavy metal sulfides like lead sulfide (PbS) are semiconductors used in electronic devices. It is possible to control the optical and electronic properties of this material by controlling the shape, composition, and size of the particle. Particularly, PbS has a Bohr ratio of approximately 20nm due to the small mass of the hole that is similar to the electron mass. This way, the quantic confinement of holes, electrons, and excitons gives place to new optical and electrical properties. One of the most used methods for synthesis of PbS, particularly in thin films, is chemical bath deposition (CBD). In the synthesis of semiconductors by this technique, compounds that form chemical complexes with the metal cation are being used, to assure that the reaction is carried out at the proper velocity and no precipitation of large particles occur. For this, the most used chemical complexing agent is triethanolamine (TEA), and the reaction takes place under basic condition. In this work, the synthesis of PbS/SiO₂ core-shell particles from SiO₂ spheres synthesized by the Stöber method, and then coated with a PbS shell by chemical bath deposition assisted by ultrasound were studied. PbS synthesis was carried out using lead acetate and thiourea as a source of lead and sulfur, respectively; sodium hydroxide for basic pH; and at last, TEA as a complexing agent, which was substituted or used in conjunction with citric acid. This compound has been used as redox or complexing agent in noble metal nanoparticles synthesis, it is easily biodegradable and easy to obtain. The results of the microstructural characterization by X ray diffraction (XRD), shows that PbS it is obtained with the four different formulations here proposed. In addition, a secondary phase was formed identified as lead hidroxicarbonate (hydrocerussite) which prevails in the sample with a largest proportion of TEA. According to the images from scanning electron microscopy (SEM), in most of the cases a PbS coating on the silica spheres is obtained, being those formulations with citric acid the one that forms most homogeneous shells. Hydrocerusite present in the samples has lamellar structure of several microns.

INTRODUCCIÓN

Los sulfuros de metales pesados como el sulfuro de plomo, PbS, son materiales semiconductores que actualmente son utilizados en diferentes dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Sin embargo, los recientes requerimientos de miniaturización de dichos dispositivos ha creado la necesidad de buscar la forma de obtener materiales que cumplan con las características y especificaciones para el desempeño en estas aplicaciones. En los últimos años la nanotecnología nos ha mostrado que los materiales presentan propiedades diferentes al disminuir su tamaño de micro a nano escala, que en el caso del PbS es de gran interés por los efectos cuánticos que presenta. Esto es, controlando el tamaño, forma y componentes químicas de un nanocrystal semiconductor, sus propiedades ópticas y electrónicas pueden ser manipuladas [1-2]. Además, las nanopartículas de PbS presentan propiedades fotoluminiscentes y ópticas no-lineales inusuales que no se observan a nivel micrométrico. Esto ofrece la posibilidad de desarrollar la fabricación de dispositivos electrónicos utilizando las nanopartículas de PbS.

En general, los calcogenuros de plomo en bulto han sido ampliamente estudiados y utilizados en muchas aplicaciones como dispositivos termoelectrónicos, detectores térmicos, fotoresistores y como películas delgadas en la manufactura de celdas solares, láseres infrarrojos (IR), diodos emisores de IR, detectores de IR, paneles de energía solar, entre otros. La habilidad de ajustar la energía de fotones emitidos por el plomo en un punto cuántico en la región cercana a IR del espectro electromagnético, es lo que hace a este tipo de material interesante para diversas aplicaciones.

Una de las áreas de investigación en semiconductores que se ha desarrollado es la síntesis de nanopartículas core-shell que son materiales de alta funcionalidad ya que sus propiedades las hacen aplicables en electrónica, biomedicina, farmacéutica, óptica y catálisis. Las estructuras core-shell están compuestas de dos o más materiales y existen diferentes tipos, con sus variaciones en tamaño, forma y tipo de interacción. Las más comunes son de esferas concéntricas. Las propiedades de éstas pueden ser modificadas

cambiando los materiales tanto del centro como de la capa exterior, debido a la diferencia entre ambos materiales.

Para sintetizar nanopartículas de semiconductores se han utilizado técnicas como síntesis solvotermal, sonoquímica, sol-gel, irradiación UV, depósito por baño químico, ablación laser, microemulsión coloidal y precipitación química de soluciones acuosas. La síntesis sonoquímica ha llamado la atención en la preparación de este tipo de materiales ya que, al irradiar con ultrasonido las soluciones precursoras se promueve la formación de partículas de tamaños muy pequeños debido a la cavitación acústica.

Este trabajo de tesis está dedicado a la síntesis y caracterización de una nanoestructura tipo core-shell formada por una microesfera de dióxido de silicio, SiO_2 , cubierta con nanocristales de sulfuro de plomo, utilizando baño químico asistido por ultrasonido como un método de síntesis de bajo costo para obtener materiales nanoestructurados. Se trabajó con distintas formulaciones para la obtención del mismo material PbS, para optimizar el proceso de síntesis. En una de las formulaciones se incluyó ácido cítrico como agente complejante para hacer más lento el proceso de liberación del plomo y así beneficiar a la formación del PbS.

En el capítulo 1 se presenta la hipótesis, objetivo general y objetivos particulares del proyecto. En el capítulo 2 se hace una descripción de los antecedentes que dieron pie a este trabajo de investigación; así como algunas características de los materiales que son objeto de estudio para esta tesis y las reacciones que se llevan a cabo al utilizar el método por el cual se sintetizó el material.

En el capítulo 3 se explica la metodología seguida para realizar la síntesis, el estudio y caracterización de los materiales obtenidos. También se agrega la descripción de dichas técnicas y la forma en la que se prepararon las muestras para ser caracterizadas.

En el capítulo 4 se muestran y discuten los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras y se describen las características más sobresalientes de los materiales obtenidos. Por último, en el capítulo 5 se exponen las conclusiones obtenidas de este trabajo de investigación.

{ x }

CAPÍTULO 1. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

1.1 HIPÓTESIS

Es posible obtener sistemas core-shell a partir de las síntesis de esferas de SiO_2 utilizadas como patrón para ser recubiertas con nanopartículas de PbS Utilizando el método de síntesis por baño químico asistido por ultrasonido, empleando ácido cítrico como agente complejante.

1.2 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la generación de nanopartículas de PbS empleando la síntesis sonoquímica y encontrar los parámetros óptimos para obtener estructuras tipo core-shell PbS/ SiO_2 .

1.3 OBJETIVOS PARTICULARES

- Obtener esferas de sílice monodispersa en diferentes tamaños por el método Sol-Gel, variando las condiciones de síntesis.
- Hacer un estudio comparativo de tres distintas formulaciones para la síntesis de nanopartículas de PbS utilizando baño químico asistido por ultrasonido.
- Generar una estructura de tipo core-shell de PbS/ SiO_2 .

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

En esta parte del trabajo se hace una breve introducción sobre nanoestructuras y sobre las propiedades del sulfuro de plomo (PbS), se habla sobre la cuantización y los efectos de fabricar nanopartículas de materiales semiconductores. Así como también se explican los métodos y procesos seguidos para realizar la síntesis de los materiales nanoestructurados obtenidos.

2.1 NANOPARTÍCULAS DE MATERIALES SEMICONDUCTORES

Los nanomateriales tienen por definición una o más dimensiones en escala nanométrica (≤ 100 nm) y en consecuencia muestra nuevas propiedades comparadas con las del material en bulto. La síntesis, caracterización y aplicación de nanopartículas están dentro de las secciones más importantes del amplio campo de la nanotecnología. Las nanopartículas (NPs) han tomado gran importancia y versatilidad como bloques constructores de materiales funcionales y dispositivos a nanoescala tales como, ensamblaje de películas en dos y tres dimensiones, agregados coloidales, así como dispositivos sensores, fotovoltaicos y electroluminiscentes basados en nanopartículas [3].

Los nanomateriales poseen características inherentes a su pequeño tamaño como son el aumento de área superficial que conduce a los efectos cuánticos tomen lugar; además el incremento de la relación área superficial/volumen promueve que los átomos superficiales tengan mayor dominio que aquellos en el interior [4]. A este respecto, los semiconductores son materiales que han sido ampliamente investigados y que actualmente se sigue dicha investigación orientada a nanomateriales y/o nanoestructuras. Los semiconductores son utilizados para la fabricación de dispositivos y por esta razón se busca disminuir el tamaño de los componentes con el fin de tener un mayor número de componentes integrados a una escala mucho menor. Esta búsqueda ha estado durante varias décadas y como resultado tenemos equipos muy compactos como relojes digitales, computadoras, teléfonos, calculadoras, etc. [5]. Además, se han sintetizado nanopartículas con una gran variedad de

formas como cúbicas, prismas, hexagonales, octaédricas, discos, alambres, rodillos, tubos, etc. [6].

Actualmente, gran parte de investigación se ha dirigido a la obtención de nanopartículas con tamaños de 2 -20 nm de semiconductores tipo ME, donde M es un metal y E es un calcogenuro (grupo 16), un ejemplo es el CdS, PbS, CdTe [7]. El confinamiento espacial en un material tiene como consecuencia directa que la estructura electrónica del mismo se reduzca a un conjunto discreto de niveles. A su vez esta consecuencia deja al material en un régimen de fuerte confinamiento cuántico.

2.2 SISTEMAS CORE/SHELL

A principios de los 1990s, el término “core/shell” surgió por primera vez cuando se sintetizaron nanopartículas semiconductoras de multicapas concéntricas con el fin de mejorar las propiedades semiconductoras de las mismas [8]. Desde entonces la investigación ha continuado creciendo en este campo en conjunto con las técnicas que proveen los medios para caracterizar materiales a nanoescala.

Cuando se habla de nanopartículas, generalmente se refiere a aquellas que están compuestas de un solo material; las partículas Core/Shell están compuestas de dos o más materiales. En estas, se tiene un sistema donde el centro que es la primera capa (material interno) está rodeada o envuelta por otra capa (material de la capa externa). Por lo que, en este tipo de sistemas las posibilidades de combinaciones interactuando cercanamente son muy amplias, como ejemplo se pueden mencionar los sistemas inorgánico/inorgánico, inorgánico/orgánico y orgánico/inorgánicos [6]. En la Figura 1 se muestran los diferentes tipos de sistemas core/shell, donde la más sencilla (Figura 1 a) es esférica y el centro es de un material diferente a la capa externa. Además, se pueden sintetizar nanopartículas core/shell de diferente forma a la esférica (Figura 1b), o que múltiples partículas sean encapsuladas por una capa externa de distinto material como se muestra en la Figura 1 c. También se han sintetizado sistemas core/shell de multicapas concéntricas en un modelo

tipo matrioska donde hay capas dieléctricas concéntricas que separan capas metálicas, se les denomina como estructuras metalodieléctricas multicapa (Figura 1d). Y por último existen aquellas donde se tiene una partícula móvil dentro de una esfera hueca (Figura 1 e).

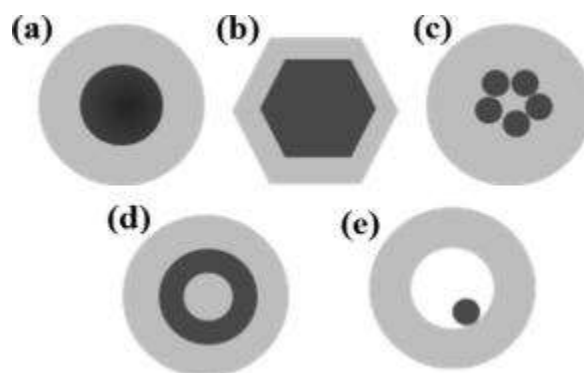


Figura 1. Tipos de formas diferentes de las nanopartículas core/Shell: a) esférica; b) hexagonal; c) múltiples materiales internos cubiertos por un capa de un solo material; d) material tipo matrioska; e) centro movible dentro de una esfera hueca [4].

Las nanopartículas core/shell se pueden clasificar en cuatro grupos principales, de acuerdo al tipo de materiales del centro y la capa externa [4; **Error! Marcador no definido.**]:

- Inorgánico/Inorgánico
- Inorgánico/Orgánico
- Orgánico/Inorgánico
- Orgánico/Orgánico

A este respecto, en el presente trabajo se aborda la síntesis de un sistema core/shell inorgánico/inorgánico, donde la capa externa es un material semiconductor y el centro lo constituye un material aislante.

2.2.1 *Micro-/nano estructuras huecas*

En la sección anterior se explicó que son las nanoestructuras tipo core/shell y su clasificación dependiendo de los materiales que las componen. En esta sección, abordaremos un tipo de micro y nano estructuras que son “huecas” es decir, la parte central de la estructura es un vacío o hueco. Esto es, si se parte de estructura core/shell, el material

de la parte interna sería removido y solo quedaría la capa externa. Este tipo de estructuras ha cobrado interés en los últimos años debido a las propiedades especiales que pueden obtenerse de materiales ya conocidos, y que encuentran sus aplicaciones en catálisis, cosméticos, liberación de medicamentos y material genético, producción y almacenamiento de hidrógeno, fotónica, baterías recargables y fotovoltaicas [9].

La síntesis de esferas huecas puede realizarse por medio de cuatro métodos generales:

- a) Patrón convencional rígido
- b) Patrón de sacrificio
- c) Patrón suave
- d) Métodos sin patrón

El primero de ellos es una aproximación directa a obtener este tipo de estructuras y se realiza en los siguientes pasos [9]: 1) Preparación del patrón rígido, 2) Funcionalización/modificación del patrón para asegurar una superficie con propiedades favorables, 3) recubrimiento de los patrones con materiales diseñados o precursores que con un tratamiento posterior se convertirán en la coraza rígida; y 4) remoción selectiva del patrón para obtener estructuras huecas.

Esferas de sílice y poliestireno se han utilizado como patrones para la síntesis por baño químico de sulfuro de zinc (ZnS) en condiciones ácidas [10]. En general, mediante este método el patrón o templete es removido en último paso de la síntesis. En el caso de utilizar esferas de sílice, se emplea ácido fluorhídrico para la remoción de la esfera y así obtener la estructura hueca o “hollow”. Este método se ha utilizado para sistemas como esferas huecas bimetalicas de Au/Pt y de PbS [4,11-12].

2.3 SULFURO DE PLOMO (PbS)

El sulfuro de plomo (PbS) es un semiconductor tipo p, esto es que los portadores de carga son huecos. Es un semiconductor binario del grupo IV-VI con gap directo entre 0.37 y 0.41 eV a temperatura ambiente y constante dieléctrica (ϵ_0) de 170, en bulto [13-14]. Presenta una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, su base es de dos átomos y su

constante de red es de 5.936 Å. Tiene múltiples aplicaciones dentro del campo de la ciencia y la tecnología en dispositivos electrónicos tales como detectores de infrarrojo, fotorresistencias, celdas solares y transistores de películas delgadas [12]. Nanocristales de PbS con una banda estrecha de energía prohibida (Figura 2), se consideran relevantes para aplicaciones ópticas en la región cercana al IR del espectro electromagnético, tal que con una longitud de onda de 1.3 y 1.55 μm es de interés en telecomunicaciones, celdas fotovoltaicas y con 1 - 1.2 μm para bioimágenes en la ventana espectroscópica de baja absorción para sistemas biológicos, [15].

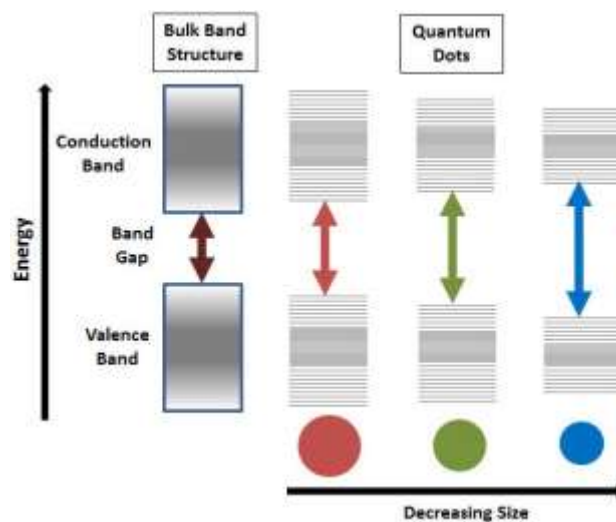


Figura 2. Estructura de bandas de energía del PbS en bulto y el cambio en E_g en función del tamaño de la nanopartícula [16-17].

Es importante destacar que el PbS presenta fuertes efectos de tamaño (cuantización), se sabe que el PbS es un buen candidato para dispositivos nano estructurados, debido a que posee una alta constante dieléctrica y pequeña masa efectiva de electrones y huecos, se considera que su banda prohibida de energía debe ser fácilmente modulada, únicamente cambiando las dimensiones del material. Por lo anterior, la síntesis de nanocristales PbS es de gran interés, ya que este material posee un radio de Bohr del excitón relativamente grande de aproximadamente 18 nm [18]. El PbS en bulto tiene una pequeña masa de hueco que es muy parecida a la masa del electrón, esto conduce a un radio de Bohr del excitón grande. Debido a esto los electrones y los huecos, y por lo tanto el excitón, pueden estar fuertemente confinados en puntos cuánticos [19]. La energía de brecha prohibida del PbS se

puede ampliar hacia la región del visible mediante la disminución del tamaño de partícula, esto es formando nanocristales.

Es por esto que se han hecho numerosos estudios para sintetizar nanopartículas PbS y para comprender la correlación entre el tamaño y las propiedades ópticas. Con el fin de ser prácticamente útiles los materiales semiconductores PEC (photoelectrochemical cell), materiales para celdas foto voltaicas, deben poseer una brecha de energía prohibida en el rango de 1.0 a 2.0 eV [20].

Una de las desventajas de este material radica en el manejo del plomo. Es de saber común que el plomo es un metal carente de valor biológico, es decir, no es requerido para el funcionamiento normal de los seres vivos. Debido a su tamaño y carga, el plomo puede substituir al calcio siendo entonces preferentemente su sitio de acumulación los tejidos óseos. Altas dosis de calcio hacen que el plomo sea "removido" de los tejidos óseos y que pase a incorporarse al torrente sanguíneo. Una vez ahí puede inducir nefrotoxicidad, neurotoxicidad, e hipertensión. Es por esto entonces que el sulfuro de plomo, PbS, figura en la lista de sustancias extremadamente peligrosas para la salud. Puede que no exista un nivel seguro de exposición debido a que es un material carcinógeno, por consiguiente, todo contacto con el sulfuro de plomo debe ser reducido al mínimo nivel posible.

Para su manipulación en laboratorios o en la industria es necesario utilizar equipo de protección individual adecuado, para evitar contacto con la piel debe usarse material que no pueda ser permeado y utilizar protección ocular en caso de que haya riesgo de proyección o evaporación de la sustancia tóxica. Debe establecerse un área delimitada bien ventilada para su manipulación y debe ser almacenada en recipientes cerrados, debidamente etiquetados y en temperaturas frescas.

2.3.1 *Depósito por Baño químico*

Una de las técnicas más empleadas para el crecimiento de películas delgadas de PbS es la técnica de depósito por baño químico (CBD). Es bien conocido que es el método más conveniente; debido a la poca infraestructura que se necesita para realizar la síntesis, además de que se considera que el método es estable y fácilmente reproducible. El depósito

por baño químico fue descrito por primera vez en 1869, y desde entonces es utilizado para la síntesis de películas de materiales semiconductores [21]. En 1884 se reportó por primera vez el depósito de películas de PbS a partir de la reacción entre tiourea y el tartrato de plomo alcalino formando una capa especular de material en las paredes del contenedor. A partir de entonces se siguió desarrollando el estudio de la síntesis de películas de PbS y PbSe utilizando el depósito químico, y no fue hasta 1960 que comenzaron a sintetizarse otros materiales como el CdS [21].

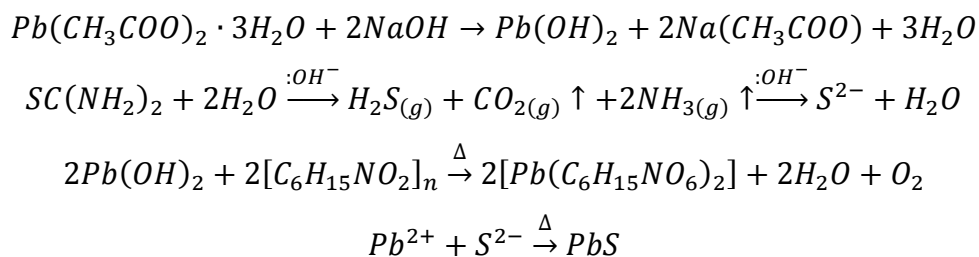
Básicamente, el método consiste en hacer una solución formada por un compuesto que aporte iones metálicos, un agente complejante y uno que proporcione iones OH^- para regular el pH. En la solución se sumerge un sustrato y se usa un ligero incremento en la temperatura para ayudar a que la reacción se lleve a cabo. Una, de las grandes ventajas de este método de procesamiento es la capacidad de obtener películas de cristales de un tamaño muy pequeño, es decir, son nanocristalinas [21]. Además, se ha reportado ya en la literatura la síntesis de nanocristales de PbS mediante esta técnica [18,22].

El desarrollo de la industria y tecnología de dispositivos basados en PbS puede ser mejorada, uno de los problemas más importantes es el costo de los materiales y a su vez los aspectos ecológicos y de toxicidad que se maneja con este tipo de materiales. Por otra parte, el efecto de generación múltiple de excitones fue recientemente descubierto en nanoestructuras de PbS, lo cual es muy prometedor para aplicaciones con celdas solares e imagenología como se mencionó anteriormente [12].

Los precursores más utilizados en la síntesis de PbS por baño químico son:

- Acetato de plomo dihidratado ($\text{Pb}(\text{COOH})_2$), como fuente de plomo.
- Tiourea (CH_3CSNH_2), como fuente de azufre.
- Trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_6$), como agente complejante.
- Hidróxido de sodio (NaOH), aporta iones OH^- para que la reacción se lleve a cabo en pH básico.

Este conjunto de compuestos conforma la formulación tradicional utilizada para la síntesis de PbS. J.J. Valenzuela-Jáuregui *et al.* [23] Reportaron un estudio de las propiedades ópticas de películas de PbS sintetizadas con esta formulación, utilizando temperaturas de procesamiento desde 10 a 30°C. Mostrando la flexibilidad de dicha formulación para obtener películas homogéneas y cristalinas aún a bajas temperaturas. El mecanismo de reacción propuesto para la síntesis es el siguiente [24]:



Cabe mencionar que, se han utilizado otros compuestos como fuentes de azufre y plomo tales como la tioacetamida y nitrato de plomo, respectivamente. La formación del material semiconductor se puede dar por tres mecanismos, uno es ion-por-ion, por cúmulos y mixto. En el primero, el catión M^+ (Cd^{2+} , Pb^{2+} , etc.) y el anión A^- (S^{2-}) son liberados y por la descomposición química directa de los precursores, para después enlazarse y formar el compuesto MA (CdS , PbS , CuS , etc.). Sin embargo, este camino ocurre en pocos casos, el camino alternativo es la formación de un hidróxido metálico, y su formación se controla mediante la adición de un agente complejante. Esto es necesario ya que, si la concentración del hidróxido es muy grande, este permanecerá como un coloide. A este mecanismo alternativo se le denomina de cúmulos y su ventaja sobre el anterior es la formación de cristales pequeños [21]. En el tercer mecanismo se tiene ambos en competencia. Con el mecanismo de ion-por-ion las películas obtenidas son homogéneas y compactas; mientras que con los otros dos generalmente se tiene formación de precipitados sobre el sustrato, lo que afecta la uniformidad de la superficie de la película [21,25]. En la formulación tradicional, se utiliza la trietanolamina para este fin, ya sea ha reportado el uso de otros compuestos como la polietilenimina para sintetizar películas delgadas de PbS [24]. Por lo tanto, una de las metas del presente trabajo es utilizar un compuesto complejante diferente a

la trietanolamina para la síntesis de nanocristales de PbS. Además de utilizar la técnica de baño químico asistido por ultrasonido.

2.3.2 *CBD asistido por ultrasonido*

El ultrasonido aplicado a la síntesis química de materiales se introdujo hace algunas décadas y ha sido exitosamente utilizado para obtener nanopartículas de distintos materiales, incluyendo semiconductores. La onda ultrasónica al cruzar un medio provocará la oscilación y variación de la distancia entre moléculas. Y cuando se alcanza la presión negativa necesaria se generan huecos o burbujas de cavitación, y sucede cuando la distancia entre moléculas excede el mínimo necesario para conservar intacto el líquido.

Cuando la onda ultrasónica cruza un medio, la distancia promedio entre moléculas variará conforme éstas oscilan cerca de su posición promedio. Estas burbujas de cavitación se pueden comportar de dos formas. En el primer régimen oscilan en un tamaño de equilibrio y se mantienen así por muchos ciclos (Figura 3), este etapa se logra aplicando intensidades de $1 - 3 \text{ Wcm}^{-2}$. En el segundo régimen de cavitación transitoria se forman burbujas usando intensidades de más de 10 Wcm^{-2} , estas burbujas se expanden a través de unos pocos ciclos a un radio al menos del doble de su tamaño inicial antes de colapsar violentamente en compresión [26]. La cavitación de burbujas transitorias se considera como la fuente principal de los efectos mecánicos y químicos de la energía ultrasónica.

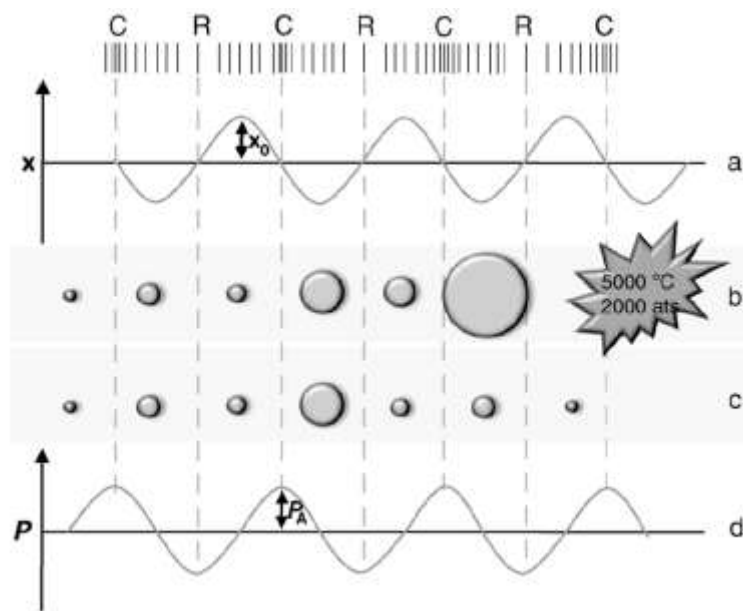


Figura 3. Creación de burbujas de cavitación estables y creación y colapso de burbujas de cavitación transitoria y estable. a) Gráfica de desplazamiento en x ; b) cavitación transitoria; c) cavitación estable; d) gráfica de presión.

Tomando lo anterior como base es que se aplican ondas ultrasónicas para llevar a cabo reacciones entre compuestos, donde regularmente se utilizan temperatura, luz, plasma, etc. Ya que para que una reacción se lleve a cabo requiere energía, y esta puede ser suministrada de diferentes formas teniendo un efecto diferente tanto en el tiempo de reacción, la energía suministrada y el cambio de presión generado en el sistema. En la Figura 4 se observa las diferentes regiones donde cada tipo de energía interactúa con un sistema químico de acuerdo a sus propios parámetros, la sonoquímica posee grandes ventajas de velocidades rápidas y suministro alto de energía. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que las ondas ultrasónicas de mayor tamaño que las moléculas y por lo tanto no hay interacción directa, sino es la cavitación acústica (formación y colapso de burbujas) la fuerza motora para llevar a cabo la reacción. Al colapsar la burbuja libera toda la energía acumulada en la burbuja en un tiempo muy corto, con una velocidad de enfriamiento y calentamiento mayor a 10^{10} Ks^{-1} . La implosión por cavitación es muy localizada y transitoria ocurriendo a una temperatura de 5000 K y una presión de 1000 bar [27].

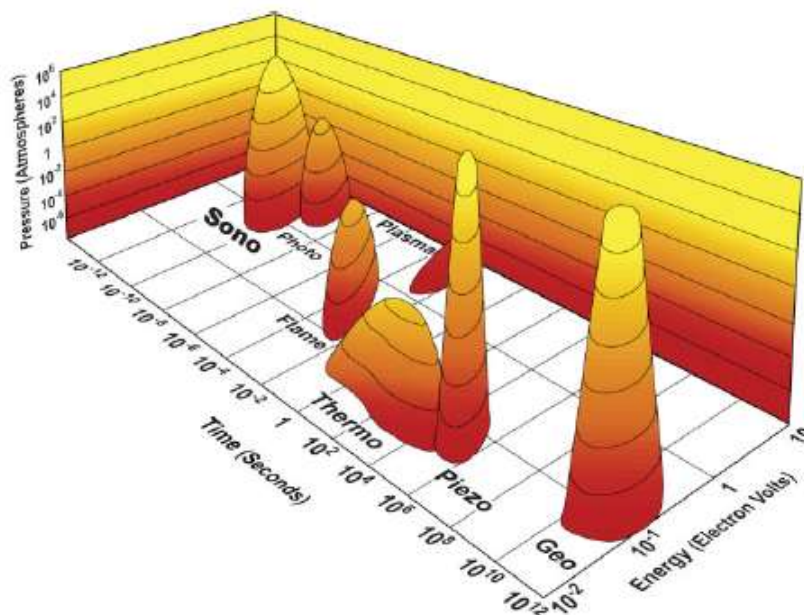


Figura 4. Islas de la química en función del tiempo, energía y presión [27].

Como se mencionó en la sección anterior, el depósito del material sobre el sustrato puede ocurrir mediante varios mecanismos, siendo más común el mixto que produce películas de poca uniformidad y precipitados. Estos precipitados provienen de la nucleación homogénea que se da en la solución, para suprimir este proceso se pueden utilizar menor concentración de los precursores o disminución de la temperatura. Y para reducir la formación del material por el mecanismo de cúmulos se puede utilizar la agitación, ya sea magnética o mecánica. Sin embargo, se sigue presentando la formación de partículas sobre la película conduciendo a una mala calidad del recubrimiento. Para tratar de evitar esto, se ha utilizado la vibración ultrasónica en el CBD para la síntesis de películas; y se ha reportado con éxito la síntesis de materiales semiconductores como ZnS, CdS y PbS [25, 28-29].

Generalmente, se utilizan los baños ultrasónicos de los cuales hay tres tipos. El más utilizado, empleado para limpieza en laboratorios, trabaja a una sola frecuencia de 40 -45 kHz y puede estar provisto de control de temperatura. El segundo tipo, tiene una unidad de multifrecuencias, que opera usando simultáneamente varios transductores ultrasónicos con diferentes frecuencias. Este último tiene la ventaja de proveer una mejor distribución de potencia ultrasónica [21]. El tercer modelo incluye características como sonicación de doble frecuencia y pueden trabajar con una o ambas al mismo tiempo, control de la

potencia e intensidad de la intensidad mediante el control de la amplitud, y finalmente tres modos de operación: barrido (la frecuencia varia en un rango), estándar y Degas (la potencia se interrumpe por un periodo corto de tiempo evitando la retención de las burbujas por las fuerzas ultrasónicas) [21].

2.3.3 Agentes complejantes en CBD

Un agente complejante es un ion o molécula que se une a átomo de un metal para formar un ion complejo. En la síntesis de PbS por CBD se utilizan este tipo de moléculas de origen orgánico para asistir en la unión de la fase sólida al sustrato. La formación del ion complejo de plomo fomenta una disminución en la velocidad de reacción de la formación del PbS, lo que evita la precipitación de la fase y promueve su depósito en el sustrato. Entre los agentes complejantes más utilizados se encuentra el hidróxido de amonio, etilendiamina (ED) y el ácido etilendiamintetracético (EDTA). Sin embargo el uso de amonia es evitado por su toxicidad y se prefiere compuestos como el ED, EDTA, trietanolamina, glicina y acetilacetona como agentes complejantes en la síntesis de semiconductores [30].

Para la TEA A. de Leon et al. [30] hicieron un estudio de para determinar la forma más estable del ion complejo Pb^{2+}/TEA ; y encontraron que la estructura $Pb(TEA)_2$ es la más estable por que el ion plomo tiene mayor interacción con grupos OH^- . En el caso de la síntesis de nanocristales de PbS, L. F. Koao et al. [31] Utilizaron amonia como agente complejante para la síntesis de nanoestructuras de PbS; y estudiaron el efecto en la concentración de acetato de plomo en función de la temperatura en las propiedades ópticas. A este respecto, como se mencionó anteriormente, es deseable eliminar el uso de compuestos tóxicos como la amonia. Por lo cual, en este trabajo se busca utilizar otro compuesto orgánico como agente complejante que sea más amigable al ambiente y de nula o baja toxicidad.

A este respecto, el ácido cítrico se ha utilizado para la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos [32-33], uno de sus derivados la sal orgánica citrato de sodio es hoy en día uno de los compuestos estabilizantes más utilizados en la síntesis de nanopartículas metálicas [34]. Además, se ha reportado ya su uso para la obtención de nanocristales de PbS en forma de

flores por síntesis hidrotermal. En este estudio R. Jin *et al.* [35] Variaron la concentración de ácido cítrico, diferentes surfactantes y la temperatura de reacción, obteniendo microcristales de sulfuro de plomo en diferentes morfologías: cristales cúbicos auto-ensamblados, microesferas, multipods, estrellas de 6 picos y octaedros truncados. Determinaron que el mecanismo de crecimiento de los microcristales en forma de flores está influenciado por el doble papel del ácido cítrico como surfactante y agente complejante. El ácido cítrico forma complejos de coordinación con el ion Pb^{2+} , disminuyendo su concentración en la solución conduciendo a una relativamente baja velocidad de nucleación favoreciendo la formación de nanocristales.

Por lo tanto, en este trabajo se cambiará la formulación tradicional utilizada en baño químico para la síntesis de PbS, utilizando ácido cítrico como agente complejante sustituyendo a la trietanolamina.

2.4 PROCESO SOL-GEL

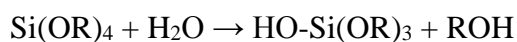
Sol-Gel es un proceso sencillo de realizar y de bajo costo que se utiliza para la obtención de materiales sólidos a partir reacciones químicas en solución. Frecuentemente se emplea en la fabricación de óxidos metálicos, especialmente los óxidos de silicio y titanio. En esta sección se expone en qué consiste la técnica y su aplicación en el procesamiento de materiales nanoestructurados.

El proceso sol-gel permite la obtención de toda una variedad de óxidos metálicos, nitratos y carburos, tanto cristalinos como no cristalinos. Durante la formación de coloides, en el proceso sol-gel se suelen utilizar precursores alcóxidos (compuestos iniciales) que constan de un elemento metálico o metaloide rodeado por grupos ligantes [36].

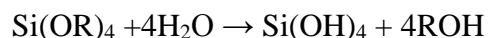
Un coloide es una suspensión de partículas en una fase líquida, con partículas de dimensiones del orden de 1-1000nm, donde la fuerza de gravedad es despreciable ya que las interacciones dominantes son fuerzas de mediano-largo alcance, como atracciones de Van der Waals y efectos de cargas superficiales. En estos sistemas la inercia de la fase

dispersa es pequeña en comparación con el movimiento Browniano, es decir, el movimiento aleatorio de las partículas es generado por las colisiones entre las moléculas del medio en suspensión [37].

Existe una gran variedad de precursores organometálicos, los cuales tienen ligantes orgánicos o enlaces tipo metal-carbono. Los precursores alcóxidos suelen reaccionar fácilmente con el agua, a partir de reacciones de hidrólisis, las cuales ocurren cuando un ion hidroxilo se une al átomo metálico del precursor, como sucede en la siguiente reacción:

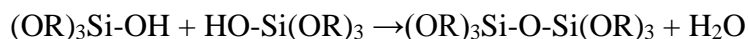


Donde la R representa a un protón o a un grupo ligante; por ejemplo, si R es un grupo alquilo entonces •OR es un grupo alcoxi, y ROH es un alcohol. Dependiendo de la cantidad de agua y del catalizador utilizado, la reacción puede finalizar como:



Teniendo como resultado que los grupos OR son reemplazados totalmente por los grupos OH. Sin embargo, también puede quedar parcialmente hidrolizado, es decir, que al final se obtiene $\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$.

Dos moléculas de precursor parcialmente hidrolizado pueden dar lugar a una reacción llamada condensación:



En la condensación existe la liberación de moléculas de agua o alcohol. Independientemente de la reacción llevada a cabo, ésta puede continuar efectuándose, formando cadenas de dióxido de silicio (o del óxido metálico correspondiente al precursor empleado), generando un proceso de polimerización [37].

Un gel es una sustancia que contiene una estructura sólida continua y que encierra a una fase continua líquida, proporcionándole elasticidad al gel, debido a la continuidad de la

estructura. Los geles pueden ser formados a partir de las partículas de los soles, lo cual ocurre cuando la atracción de las fuerzas de dispersión causa una unión tal que las partículas forman una red. Se tiene, por lo tanto, que un gel consiste de fases sólidas y líquidas continuas, de dimensiones coloidales [36-37].

El silicio es el metal más abundante de la corteza terrestre. A partir de la hidrólisis y la condensación de silicatos se pueden obtener geles poli-silicatos y partículas de dióxido de silicio. Existen muchos sistemas en la naturaleza hechos de dióxido de silicio, por ejemplo, el ópalo, que está formado por partículas de sílice amorfa, las cuales se encuentran soportadas por un gel de sílice de baja densidad.

Otra de las propiedades de la sílice es que su síntesis tiene una fuerte dependencia con el pH del medio en el que se encuentra, durante el proceso de polimerización de la sílice. En la Figura 5 se observan las variaciones en tamaño del coloide en función de la variación del pH. En una solución básica, las partículas crecen en tamaño, pero disminuyen en cantidad; en una solución ácida, las partículas se aglomeran formando redes tridimensionales [37]. Y como puede observarse, a pH básicos las partículas no forman redes, sino que forman un coloide con esferas de tamaños definidos. En algunos casos, cuando el pH es bajo y la solubilidad es muy reducida, se detiene por completo el crecimiento del dióxido de silicio, lo cual indica una dependencia del pH con el tamaño de partícula.

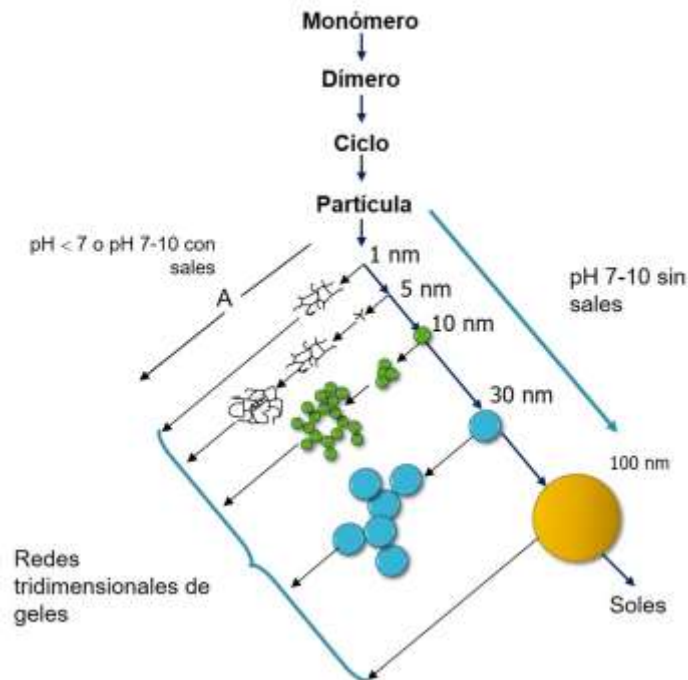
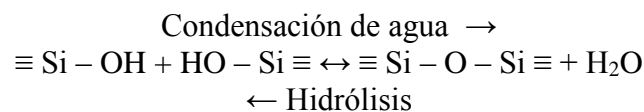
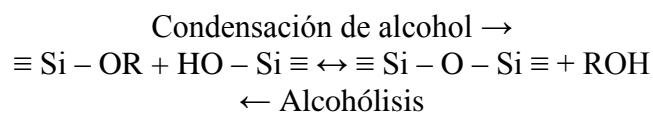
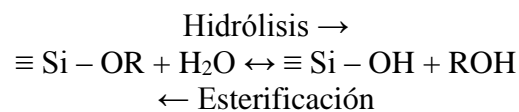


Figura 5. Comportamiento de la polimerización de la sílice. En solución ácida (las partículas crecen en tamaño); en solución ácida sin sales, las partículas se agregan en redes tridimensionales formando geles.

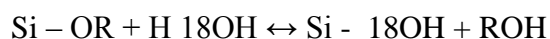
Los geles de dióxido de silicio son obtenidos por diferentes reacciones químicas durante la hidrólisis y crecimiento en monómeros, que utilizan precursores alcóxidos tetra-funcionales y algún ácido, por ejemplo: HCl, o alguna base como NH₃, como catalizadores. En los grupos funcionales existen 3 reacciones generales que ocurren en el proceso sol-gel:



Donde R es un grupo alquilo.

Las moléculas precursoras más utilizadas dentro del proceso sol-gel son: Tetraetilortosilicato ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) y Tetrametoxisilano ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$), conocidos como TEOS y TMOS, respectivamente.

El proceso de hidrólisis ocurre por ataque nucleofílico del oxígeno contenido en el agua o en los átomos de la sílice, y es evidenciada por la reacción isotópica del agua con el TEOS, la cual no ocurre en alcohol en ambos sistemas catalíticos, ácido y base. Esto se observa en la siguiente reacción [37]:



La hidrólisis es llevada a cabo rápidamente, en presencia de disolventes (alcohol, dioxano, tetrahidrofurano, acetona, etc.), que benefician la promoción de ligantes orgánicos alcoxi.

Algunas ventajas del proceso sol-gel son, la obtención de materiales puros y homogéneos, la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente y la facilidad para que se lleve a cabo la síntesis, entre otras ventajas.

Una de las desventajas durante el proceso es que en la muestra quedan residuos y debido a que se obtienen un colide, es difícil lavar la muestra para y eliminar las impurezas. Sin embargo, la formación de las esferas es muy homogénea y se presentan bajos índices de polidispersidad.

2.4.1 *El método de Stöber*

El método de Stöber es un proceso fisicoquímico para generar partículas de sílice monodispersa. El proceso fue descubierto en 1968 por Werner Stöber, basándose en el trabajo anterior por G. Kolbe en publicado en 1956 [38]. El tema ha sido ampliamente investigado. El método consiste en añadir tetraetilortosilicato con un exceso de agua que contiene etanol y amoníaco (NH_3) como catalizador para mantener el pH básico. La reacción se deja en agitación por varias horas, los tamaños de partícula o esferas que

pueden obtenerse varias desde unas decenas de nanómetros hasta más de 1 μm . G. H. Bogush *et al.* [39] Hicieron un estudio de la variación del tamaño de partícula de sílice en función de la concentración de agua y amoníaco. Las partículas de sílice resultantes tienen diámetros entre 50 y 2000 nm dependiendo de las concentraciones de hidróxido de amonio y agua con una concentración constante de TEOS 0.17 M a 25°C. En la se presenta la gráfica de la variación del tamaño de partícula en función de la concentración de agua. Se puede observar que para mayores concentraciones de amoníaco de 2 y 3 M se obtienen los tamaños más grandes de hasta ~ 700 nm. Mientras que para concentraciones bajas de amoníaco y de agua, se tienen partículas de tamaños menores a 200 nm.

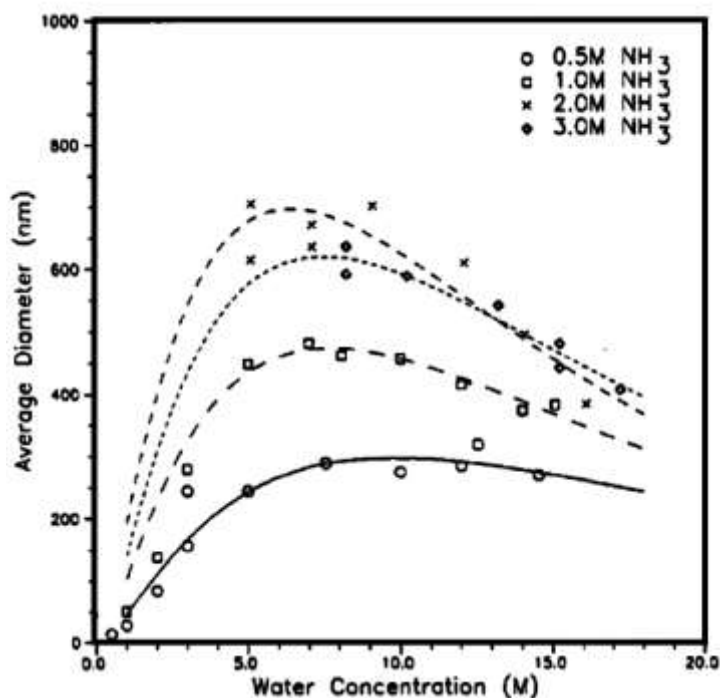


Figura 6. Tamaño promedio de partícula en función de las concentraciones de amoníaco y agua a una concentración fija de 0.17 M de TEOS.

Por último, en este trabajo se hizo la síntesis de esferas de sílice monodispersas utilizando el método de Stöber, para ser utilizadas como patrón para el depósito de nanopartículas de PbS sintetizadas por baño químico asistido por ultrasonido; y de esta forma obtener un sistema core-shell de PbS/SiO₂.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se explica el proceso de elaboración de las muestras y la descripción de las técnicas de caracterización utilizadas para estudiar el resultado de este trabajo de tesis.

3.1 MATERIALES

Para el proceso de elaboración de las nanopartículas de PbS se emplearon cuatro formulaciones distintas, se utilizó el método sonoquímico y se hizo uso de los siguientes compuestos precursores:

- Acetato de plomo ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) 0.5 M, como precursor de PbS.
- Hidróxido de sodio (NaOH) 2 M, como ajustador del PH.
- Tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) 1 M, como precursor de PbS.
- Trietanolamina (TEA) ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) 1 M, como agente complejante, en formulaciones 1,2 y 3.
- Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 1 M, como agente complejante, en las formulaciones 3 y 4.
- Agua desionizada.

Por otra parte, para la elaboración de las microesferas de sílice monodispersa con el proceso sol-gel con ayuda del método de Stöber se utilizaron los siguientes precursores:

- Tetraetilortosilicato (TEOS) ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) como precursor de sílice (SiO_2).
- Etanol y agua desionizada como solventes.
- Hidróxido de amonio (NaOH) como catalizador.

Para la elaboración de las nanoestructuras core-shell PbS-SiO₂ se utilizaron las esferas de sílice monodispersa sintetizadas como base para crecer las nanopartículas de PbS con el método sonoquímico sobre ellas utilizando las cuatro formulaciones para PbS distintas.

3.2 SÍNTESIS DE ESFERAS DE SiO₂ POR SOL-GEL

Para esta síntesis se empleó el proceso Sol-Gel, ya que es un método sencillo y comúnmente usado para la producción de sílice en suspensión coloidal. El proceso se llevó a cabo de acuerdo al método de Stöber, variando las cantidades de los precursores para controlar el tamaño de partícula.

3.2.1 Proceso de síntesis

Las reacciones se llevaron a cabo en un vaso de precipitados a temperatura ambiente y con agitación magnética durante 24 horas. La suspensión obtenida se lavó varias veces con etanol y agua desionizada para eliminar sales de amonio remanentes utilizando centrifugación. Finalmente, las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente para obtener polvos. Se utilizaron tres formulaciones para la obtención de esferas de silicio de tres tamaños distintos, la síntesis se llevó a cabo con las siguientes cantidades de reactivos.

Tabla 1. Concentración de precursores utilizados para la síntesis de esferas de SiO₂.

Etiqueta	[TEOS] Mol/L	[H₂O] Mol/L	[NH₃] Mol/L
SiO ₂ -1	0.17	5	0.5
SiO ₂ -2	0.15	1.85	0.55
SiO ₂ -3	0.23	5.5	2.9

Las muestras obtenidas se secaron a temperatura ambiente para obtenerlas en forma de polvo y posteriormente se caracterizaron con DLS para determinar su tamaño e índice de polidispersidad.



Figura 7. Diagrama de bloques de la síntesis de esferas de sílice monodispersa.

3.3 SÍNTESIS DE PbS POR BAÑO QUÍMICO ASISTIDO POR ULTRASONIDO

Para sintetizar las muestras de las nanopartículas de PbS se empleó la técnica de baño químico asistido con ultrasonido, sin calentamiento externo, aplicando cuatro formulaciones distintas. Se trabajó con la formulación tradicional de PbS y a partir de ella se hicieron variaciones en la concentración y tipo de agente complejante para fomentar la liberación controlada de iones Pb^{2+} y obtener tamaños nanométricos.

3.3.1 *Proceso de síntesis*

El depósito se llevó a cabo a temperatura ambiente en un vaso de precipitados y para sonicar se utilizó un equipo modelo Branson 2510 con una frecuencia de 47 KHz. En la Tabla 2 se muestran las composiciones y cantidades utilizadas de los precursores para la síntesis del PbS, cabe mencionar que todas las formulaciones se aforaron a 50 mL con agua desionizada. Después de cuatro horas las muestras fueron retiradas para enjuagarlas posteriormente con agua desionizada en una centrifuga y se secaron los polvos en un horno convencional a 75°C . En la Figura 8 se muestra en un diagrama de bloques la comparación entre las cuatro formulaciones usadas y sus diferencias para la síntesis de sulfuro de plomo, donde la principal variación se encuentra en la concentración y tipo de agente complejante.

Tabla 2. Relación de volúmenes y concentración utilizados en las formulaciones para la síntesis de PbS.

Formulación	Acetato de plomo 0.5 M (mL)	NaOH 2M (mL)	Tiourea 1M (mL)	Trietanolamina 1M (mL)	Ácido cítrico 1M (mL)
1	2.5	2.5	3	1	--
2	2.5	2.5	3	2.5	--
3	2.5	2.5	3	1	0.5
4	2.5	2.5	3	--	1

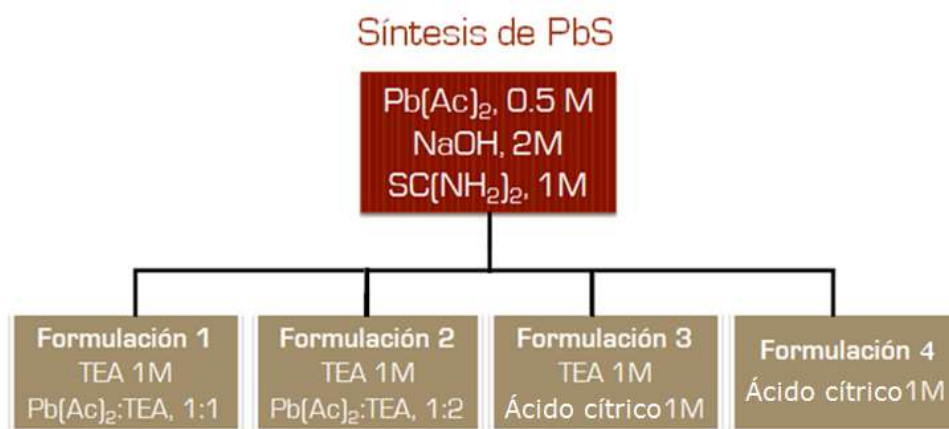


Figura 8. Esquema con las composiciones de las 4 formulaciones utilizadas en la síntesis de PbS.

3.4 SÍNTESIS DE SISTEMAS PbS/SiO₂

En la Figura 9 se presenta el diagrama de bloques de la síntesis de los sistemas core-shell de PbS/SiO₂. Para realizar la síntesis de las nanoestructuras PbS/SiO₂ se utilizaron los polvos obtenidos de microesferas de SiO₂, se dispersaron nuevamente en agua desionizada se pusieron en baño ultrasónico durante diez minutos y se agregaron en solución coloidal 10 ml a cada una de las cuatro formulaciones distintas para PbS; De esta manera se predispone que los nanocristales de PbS se unan a la esfera de sílice creando una capa, terminando así de formar la estructura tipo core-shell.

Síntesis de las nanoestructuras PbS/SiO₂

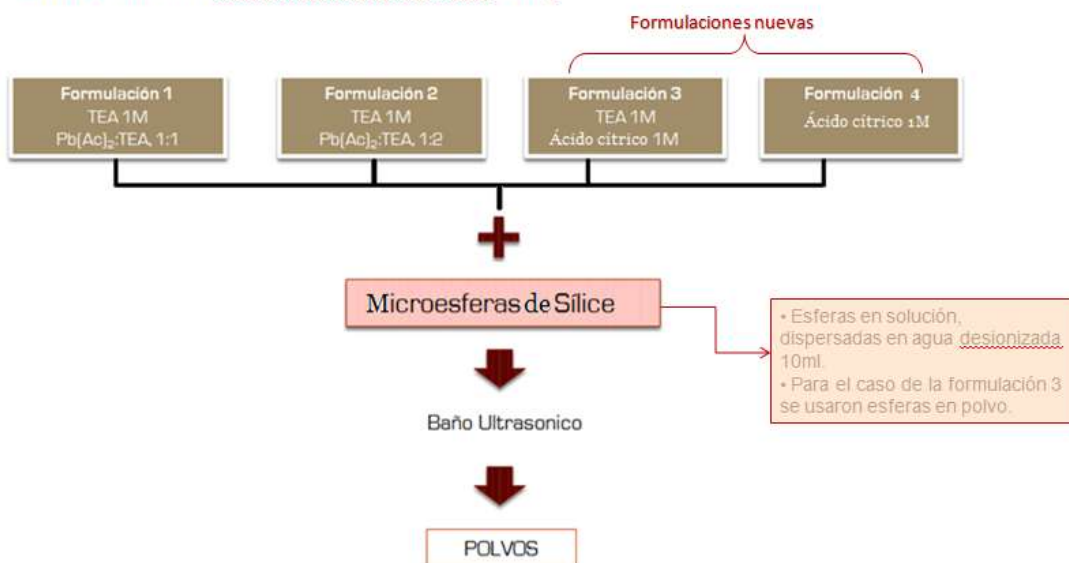


Figura 9. Diagrama de bloques donde se muestra el proceso de síntesis de los sistemas core/shell SiO₂-PbS.

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Se realizó la caracterización estructural por Difracción de Rayos X (DRX) para determinar la estructura cristalina obtenida de PbS. Y posteriormente se calculó el tamaño de cristal con el método de Scherrer. Para determinar el tamaño aproximado de las microesferas de sílice y determinar el índice de polidispersidad de las muestras, se hizo un estudio mediante el equipo Zetasizer Nano Range de Malvern. Ambos tipos de materiales obtenidos se analizaron en su composición química por Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS). Las estructuras PbS/SiO₂ se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para observar la microestructura de los sistemas obtenidos y realizar análisis de imagen, como mapeo de elementos.

3.5.1 *Dispersión dinámica de luz (DLS)*

El tamaño aproximado de las partículas de sílice se determinó con el equipo Zetasizer Nano Range de Malvern. El equipo cuenta con un láser de longitud de onda de 632.8 nm (rojo), es posible medir un amplio número de propiedades de dispersiones coloidales como el tamaño de partícula, índice de polidispersidad, peso molecular (para proteínas y polímeros) y potencial zeta tanto de nanopartículas inorgánicas u orgánicas como muestras de interés biológico, polímeros sintéticos, emulsiones y vesículas, así como arcillas, sílice, pigmentos y tintas. De manera manual, es posible medir también el punto isoeléctrico de distintas especies como dispersiones de proteínas o partículas en suspensión. Estos parámetros pueden medirse en un amplio rango de concentraciones.

La medición de tamaño de nanopartículas está basada en la técnica de dispersión dinámica de luz (Dynamic Light Scattering, DLS). El equipo Zetasizer determina el tamaño midiendo en primer lugar el movimiento Browniano de las partículas en la muestra utilizando DLS y trasladando el valor a tamaño utilizando teorías establecidas como la ecuación de Stokes-Einstein [40]. Es una excelente herramienta de trabajo en el estudio de dispersiones coloidales. Todas estas mediciones pueden realizarse tanto en medio acuoso como en disolventes orgánicos.

3.5.2 *Difracción de Rayos-X (DRX)*

Se realizó Difracción de Rayos X (XRD) para determinar la estructura cristalina obtenida en las muestras de PbS, en un equipo Xpert MPD Phillips. Se utilizó radiación de una fuente de Cu K α 1.54 Å.

El extensivo uso de los rayos X ha tenido una gran utilidad en el área de la medicina, biología y en la caracterización de materiales. En el estudio de los materiales se lleva a cabo para determinar los arreglos estructurales atómicos, esto ocurre cuando las ondas son difractadas, es decir, cuando interactúan con los sistemas llamados centros de difracción, los cuales se encuentran espaciados del mismo orden de magnitud de la longitud de onda con la cual es radiada la muestra.

La difracción de rayos X se genera en sólidos cristalinos, ya que tienen el espaciamiento atómico del orden de 10^{-10} m, el cual corresponde a la longitud de onda de los rayos X. La estructura cristalina es determinada usando diferentes técnicas de difracción de rayos X, teniendo en cuenta que la información completa de la estructura puede ser obtenida usando difracción de electrones y neutrones.

La difracción de rayos X es una técnica que se utiliza principalmente para identificar compuestos o fases cristalinas a través de sus patrones de difracción. La condición para que ocurra la difracción dentro del cristal es satisfacer la ley de Bragg, considerando un haz monocromático coherente incidiendo sobre el cristal. Los átomos constituyen centros de dispersión formando planos paralelos entre ellos, actuando éstos como espejos y reflectores de haz.

Si un haz de rayos x incide sobre un cristal en forma especular, ocurrirá una dispersión de estos rayos de tal forma que se cumpla la condición de Bragg para la difracción. Como podemos ver en la figura 6, la diferencia de camino recorrido entre los dos haces reflejados es de $2d\sin(\theta)$. Para tener interferencia constructiva, debemos exigir que la diferencia de camino sea igual a un número entero de veces la longitud de onda de haz ($n\lambda$). Así, obtenemos la condición para la difracción de Bragg. Donde d es la distancia entre planos (hkl) de la red cristalina, θ es el ángulo de Bragg y λ la longitud de onda de los rayos X [41]. $2d\sin(\theta) = n\lambda$ con $n = 1, 2, 3, \dots$

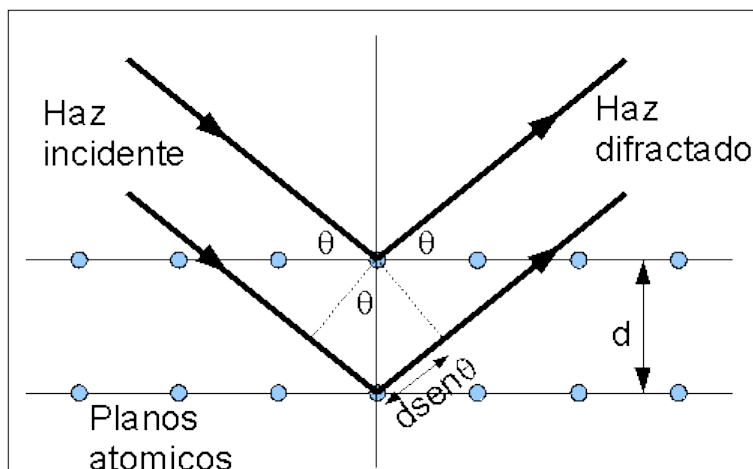


Figura 10. Esquema representativo de la difracción del haz de rayos X siguiendo la ley de Bragg.

Esta relación es conocida como la ley de Bragg. De este modo, sólo para ciertos valores del ángulo de incidencia habrá reflexiones desde los planos paralelos y estando todas ellas en fase tendremos un intenso haz de rayos reflejados en esa dirección particular.

En un material irradiado con rayos X, el ángulo formado entre el haz difractado y el haz incidente es 2θ . Su difractograma consiste en una serie de picos, donde cada pico ⁴²corresponde a los rayos X difractados por una familia específica de planos (hkl) en el espécimen. En un difractómetro, un detector de rayos X registra los ángulos a los cuales el haz es difractado, dando un patrón de difracción característico.

Además, es posible estimar el tamaño de cristalito del material a partir del análisis del ensanchamiento de los picos de difracción una fase cristalina. Para hacer esta estimación se utiliza la ecuación de Scherrer para determinar el tamaño de cristalito, la cual se muestra a continuación:

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$$

Donde B es el ancho del pico de difracción, K es la constante de Scherrer, λ es la longitud de onda de los rayos X, L es el tamaño de cristalito; y por último θ es la mitad del ángulo de

difracción [42]. Esta ecuación se utilizó para estimar el tamaño de cristalito de los polvos de PbS y el sistema PbS/SiO₂.

3.5.3 *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)*

Los materiales obtenidos se analizaron en su composición química por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), éste es un método de caracterización ampliamente utilizado ya que puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en una muestra y sus concentraciones, exceptuando al hidrógeno y al helio. La técnica consiste de manera muy básica en la excitación mediante un haz de rayos X de los niveles más internos de los átomos provocando la emisión de fotoelectrones que proporcionan información sobre la energía de cada nivel, y por tanto sobre la naturaleza de cada átomo emisor. Para conocer la técnica XPS se necesita comprender el efecto fotoeléctrico y de fotoemisión.

Cuando ningún electrón se ha emitido por el átomo, la frecuencia de excitación del fotón es demasiado baja. Si se aumenta gradualmente la energía del fotón se observará la fotoemisión de electrones del átomo. Una vez superada la frecuencia umbral, el número de electrones emitidos será proporcional a la intensidad de iluminación (mayor número de fotones de alta frecuencia de excitación). El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente rápido, 10⁻¹⁶ s y su física básica se describe mediante la ecuación de Einstein: $E_B = h\nu - E_k$, donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, $h\nu$ es la energía de la fuente de rayos X, y E_k es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS [43].

Los espectros XPS son obtenidos al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado. Para una medición de XPS se requieren condiciones de alto vacío debido a que a presiones mayores la tasa de adsorción de contaminación sobre la muestra puede ser del orden de varias monocapas atómicas por segundo, impidiendo la medición de la superficie que realmente se quiere

analizar. Lo elementos más utilizados para generar los rayos X son Al y Mg, los cuales tienen unas energías de la radiación $K\alpha$ de 1486 y 1254.6 eV, respectivamente.

En un análisis de rutina normal, primero se hace un barrido de amplio rango o general, donde podremos observar los picos fotoelectrónicos de los elementos que constituyen la superficie de la muestra. El rango de medición varía dependiendo del tipo de fuente a utilizar, por ejemplo, cuando se usa la fuente de Mg el rango del barrido va desde 1200 a 0 eV, y se hacen al menos 5 barridos para obtener un espectro final. A partir de éste podemos identificar si existen elementos presentes como impurezas además de los que constituyen la superficie. Posteriormente, para profundizar en el análisis se toman espectros cercanos o de alta resolución de los picos fotoelectrónicos principales de cada elemento encontrado. De esta forma, se evalúa con mayor detalle la posición, forma y ensanchamiento de los picos, lo cual nos proporciona información sobre el tipo y/o número de enlaces o compuestos en los cual está participando.

En este trabajo se utilizó un equipo marca Perkin Elment PHI 5100 dotado con una fuente dual de Al/Mg, de la cual se utilizó la radiación de Mg $K\alpha$ de 1254.6 eV para el análisis. Los polvos de las muestras fueron adheridos en una cinta de carbono especial para ultra alto vacío. Además, se realizaron los espectros cercanos los picos fotoelectrónicos C 1s, O 1s, S 2p y el doblete Pb 4f para las muestras de polvos de PbS y los polvos de los sistemas PbS/SiO₂. Todos los espectros fueron ajustados tomando como referencia el pico del carbono adventicio a 284.75 eV. Para aquellos casos, en que se realizó ajuste de picos se utilizó una función Gauss-Lorentz (30/70) y el método Shirley para el ajuste de la línea base.

3.5.4 *Microscopía electrónica de barrido (MEB)*

Finalmente, las estructuras PbS/SiO₂ se caracterizaron por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) para observar la microestructura de los sistemas obtenidos.

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), utiliza un haz de electrones para formar una imagen de alta resolución, de forma que las características más ínfimas de la muestra pueden ser examinadas con gran amplificación.

La preparación de las muestras es relativamente fácil ya que la mayoría de los SEM sólo requieren que éstas sean conductoras. De esta forma, la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbono para conferirle carácter conductor. Posteriormente, se barre la superficie con electrones acelerados que viajan a través de un cañón. Un detector formado por lentes basadas en electroimanes, mide la cantidad e intensidad de electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

Para que este microscopio funcione es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran mediante una diferencia de potencial de 1000 a 30000 V. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño se utilizan para muestras muy sensibles y los voltajes elevados se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón y se enfocan mediante las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz y los átomos de la muestra. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios) y producir rayos X o electrones Auger.

En el presente trabajo se requirió del apoyo del Centro de Investigación e Innovación en Aeronáutica de la Universidad Autónoma de Nuevo León, haciendo así la caracterización de morfología y análisis elemental en un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL

modelo JSM-6510LV con un voltaje de aceleración de 0.1kV a 30kV. El mapeo elemental presentado para la muestra obtenida mediante la formulación 1 se realizó en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua, en un equipo de la marca FEI, modelo Nova Nano SEM 200 con un voltaje acelerador de 200V a 30kV.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

En este capítulo se presentarán los resultados experimentales obtenidos para las distintas muestras obtenidas y su caracterización. En primera instancia se muestran los resultados de la caracterización de composición, tamaño y morfología de las esferas de SiO₂ sintetizadas por el método Stöber. A continuación, se presentan los resultados de la obtención de nanopartículas de PbS a partir de las cuatro formulaciones utilizadas que se mostraron en el capítulo anterior. Los polvos obtenidos fueron caracterizados mediante DRX y XPS para determinar su estructura y composición. Por último, se exponen los resultados de la caracterización de los sistemas PbS/SiO₂ utilizando las cuatro formulaciones, comenzando con la estructura mediante DRX. Posteriormente, se muestran las micrografías correspondientes obtenidas por MEB para el análisis morfológico de los sistemas core/shell.

4.1 ESFERAS DE SiO₂

4.1.1 *Tamaño*

Se muestran a continuación los resultados del tamaño de partícula medidos mediante la técnica DLS para las esferas de sílice obtenidas a diferentes concentraciones de precursores.

En la Figura 11 se observa la gráfica de distribución de tamaños de partícula para la muestra SiO₂-1 donde podemos ver que la campana de distribución abarca desde 90 a 300 nm, y el promedio obtenido es de 163 nm (Tabla 4). Para la muestra SiO₂-2 se puede observar que la distribución de tamaños está comprendida en el rango de 130 a 500 nm y el tamaño promedio es de 237 nm (Tabla 4). Por último, en el caso de la muestra SiO₂-3 (Figura 7) contiene esferas de mayor tamaño pero en un rango amplio de distribución de 200 a 1000 nm de acuerdo a la gráfica, obteniendo un tamaño promedio de 551 nm.

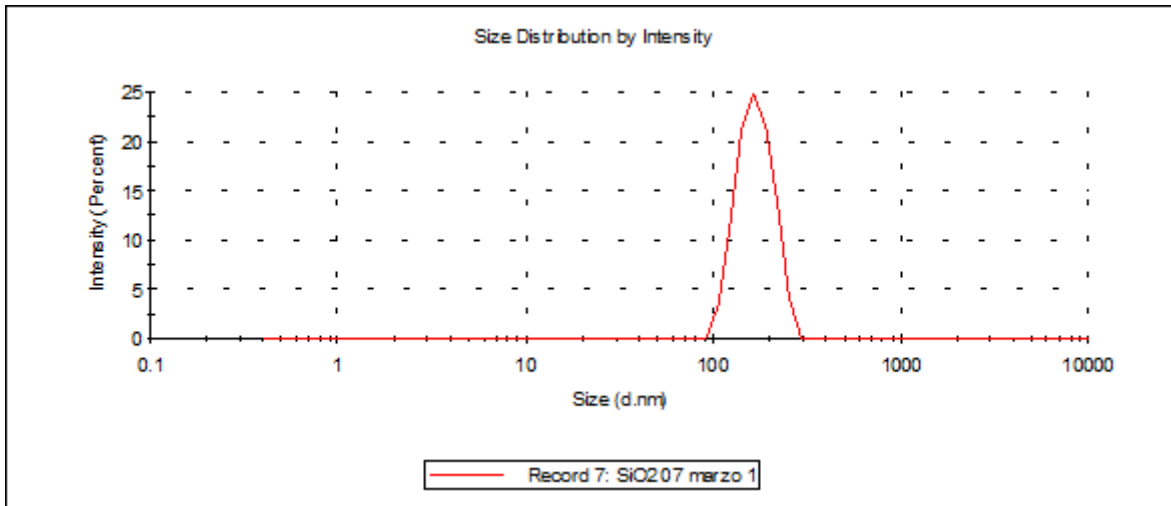


Figura 11. Gráfica de distribución de tamaños de partícula para la muestra de SiO₂-1.

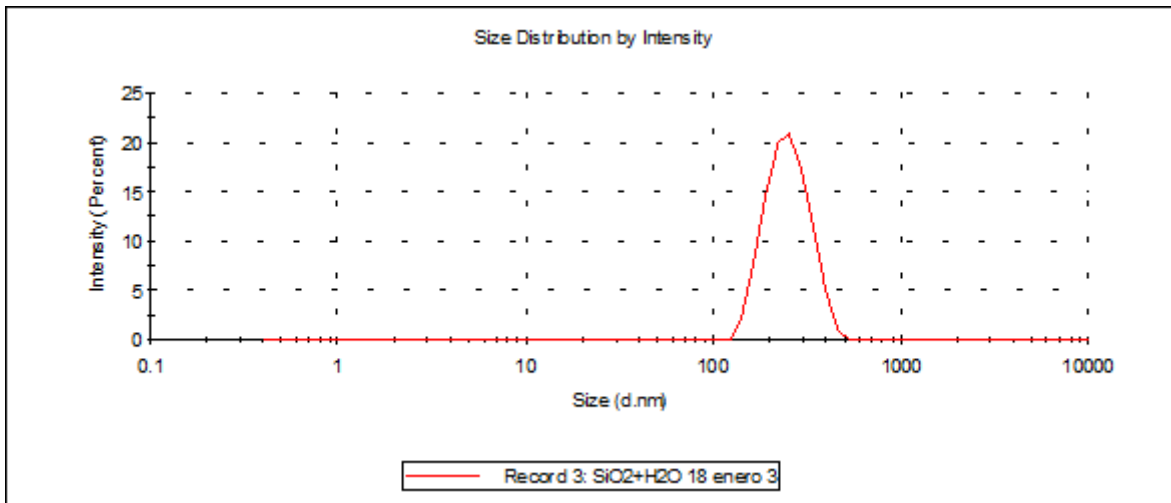


Figura 12. Gráfica de distribución de tamaños de partícula para muestra de SiO₂-2.

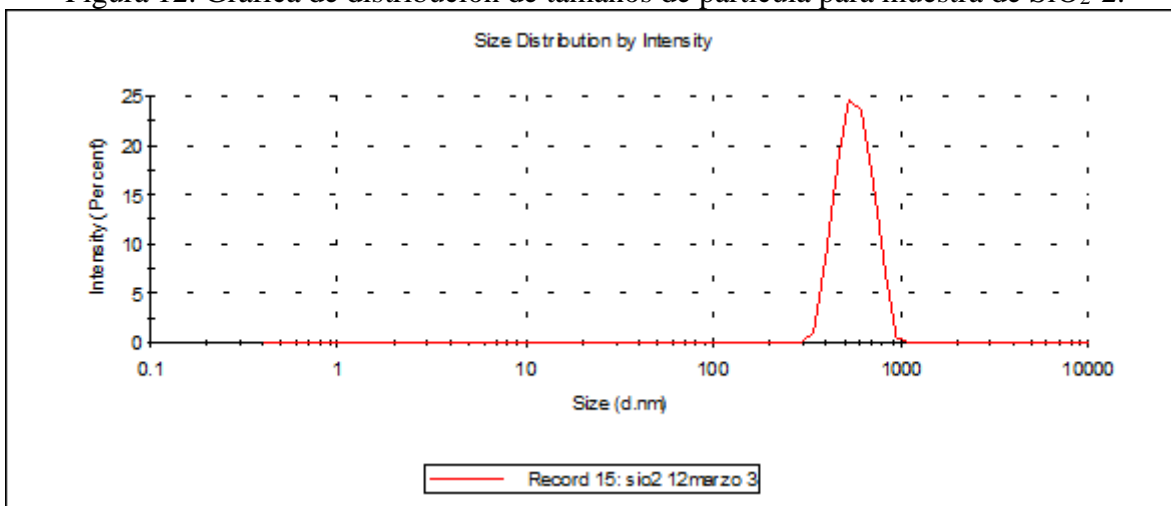


Figura 13. Gráfica de distribución de tamaños de partícula la SiO₂-3.

En la Tabla 3 se presentan los valores de tamaño promedio e índice de polidispersidad para todas las muestras de sílice. Los pequeños valores del índice de polidispersidad nos indican que las muestras son monodispersas, ya que los valores se encuentran en el rango de 0.0 a 0.1 lo que se considera una distribución estrecha [44]. Lo anterior es una característica importante a lograr, para asegurar que en el siguiente paso se favorezca un crecimiento homogéneo del sulfuro de plomo sobre la superficie de la partícula.

Se eligió la muestra SiO₂-3 para realizar el recubrimiento de PbS ya que, dicha muestra fue donde el lavado por centrifugación se realizó con mayor éxito. La centrífuga disponible no permitía el lavado de partículas de menor tamaño, quedando estas suspendidas en la solución.

Tabla 3. Datos de tamaño promedio y polidispersidad de las esferas de SiO₂ sintetizadas.

Muestra	Tamaño promedio (nm)	Índice de polidispersidad
SiO₂-1	163	0.03
SiO₂-2	237	0.06
SiO₂-3	551	0.05

4.1.2 Composición química

En la Figura 14 se presentan los espectros generales de XPS de todas las muestras preparadas de SiO₂, donde se observa que el silicio y el oxígeno son los elementos constituyentes principales. El carbono presente (pico C 1s) se puede asociar al carbono adventicio y restos de los precursores sin reaccionar. Además, no se observa la presencia de nitrógeno que pudiera haber por residuos del hidróxido de amonio utilizado en la síntesis. En la Tabla 4 se presenta el análisis químico elemental de cada una de las muestras. La relación entre O/Si es de aproximadamente 2 en todos los casos, que es el valor esperado para el compuesto SiO₂.

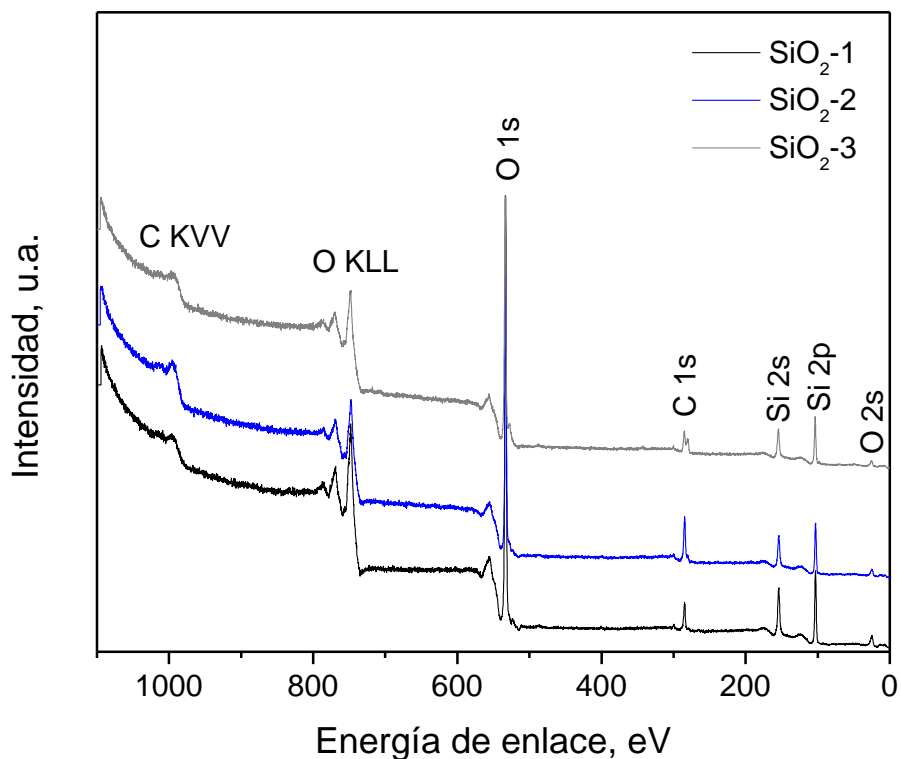


Figura 14. Espectros de amplio rango de XPS de las tres muestras de SiO₂.

Tabla 4. Composición química elemental de las esferas de SiO₂.

Muestra	Si (% atómico)	O (%atómico)	Relación O/Si
SiO ₂ -1	30.90	69.08	2.24
SiO ₂ -2	32.29	67.71	2.10
SiO ₂ -3	32.13	67.87	2.11

4.1.3 Morfología

Ya que la muestra SiO₂-3 con esferas de diámetro promedio de 551 nm es la que se utilizó para la síntesis de los sistemas PbS/SiO₂, esta fue caracterizada por MEB para determinar la morfología de las esferas. En la Figura 15 se observan dichas esferas.

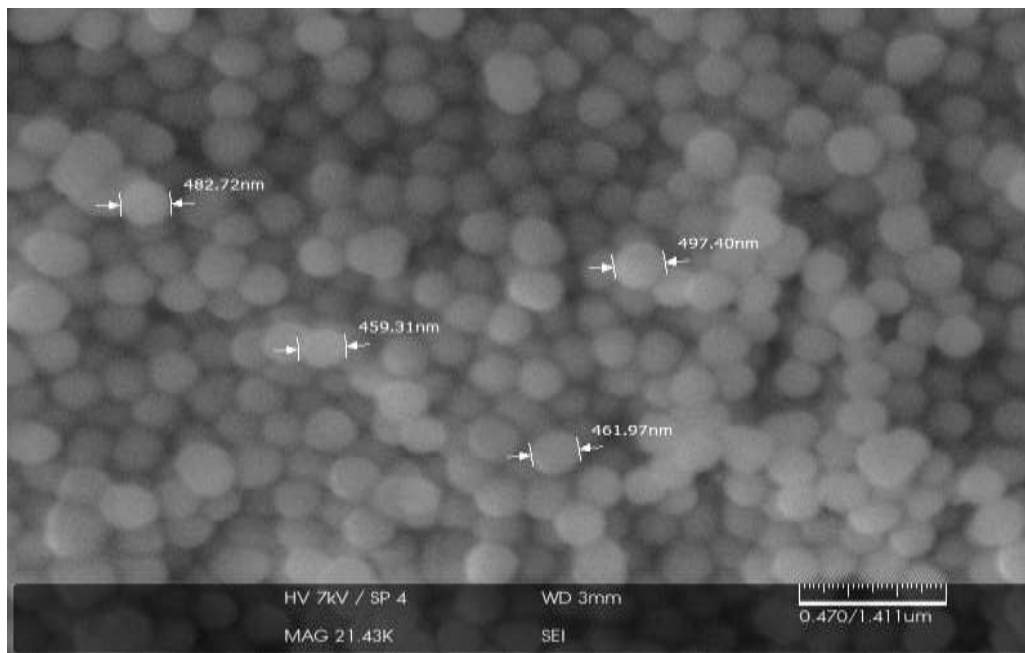


Figura 15. Micrografía de la morfología de la muestra SiO₂-3 y mediciones de los tamaños de las esferas.

4.2 POLVOS DE PbS

Los polvos de PbS sintetizados a partir de las cuatro formulaciones presentaron un color negro grisáceo similar al que se obtiene a las películas sintetizadas por el método CBD tradicional. A continuación, se presenta la caracterización microestructural y de composición de los polvos obtenidos.

4.2.1 Estructura Cristalina

A continuación, se muestran los resultados de la estructura cristalina medidos con la técnica DRX para las muestras de PbS obtenidas con las diferentes formulaciones implementadas.

En la Figura 11 se observan los difractogramas asociados a las cuatro muestras, nombradas acorde con el procedimiento seguido para su obtención. De acuerdo a los resultados, se identificaron dos fases predominantes en todas las muestras, PbS como galena (PDF 05-0592) y la hidrocerusita, que es un hidroxí-carbonato de plomo de fórmula química Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ y estructura cristalina hexagonal (PDF 13-0131). A este respecto, las muestras sintetizadas con las Formulaciones 1 (Figura 16 a), 3 (Figura 16 c) y 4 (Figura 16

d) presentan como fase predominante el PbS. En la formulación 2 hay una mayor cantidad de TEA en relación al acetato de plomo, en esta predominó la formación de hidrocerusita. Además, se identificaron otras fases como el carbonato de sodio plomo hidratado, $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ de estructura hexagonal (PDF 37-0501); y azufre en su forma $\text{S}_8\text{-}\alpha$ de estructura ortorrómbica (PDF 08-0247). El azufre presente puede ser resultado del exceso de TEA en esta formulación, ya que la reacción entre los iones Pb^{2+} y el S^{2-} se llevó a cabo con mayor lentitud. El agente complejante se utiliza como un medio para que la reacción entre estos iones no se dé rápidamente y que ocurra precipitación de aglomerados de grandes tamaños.

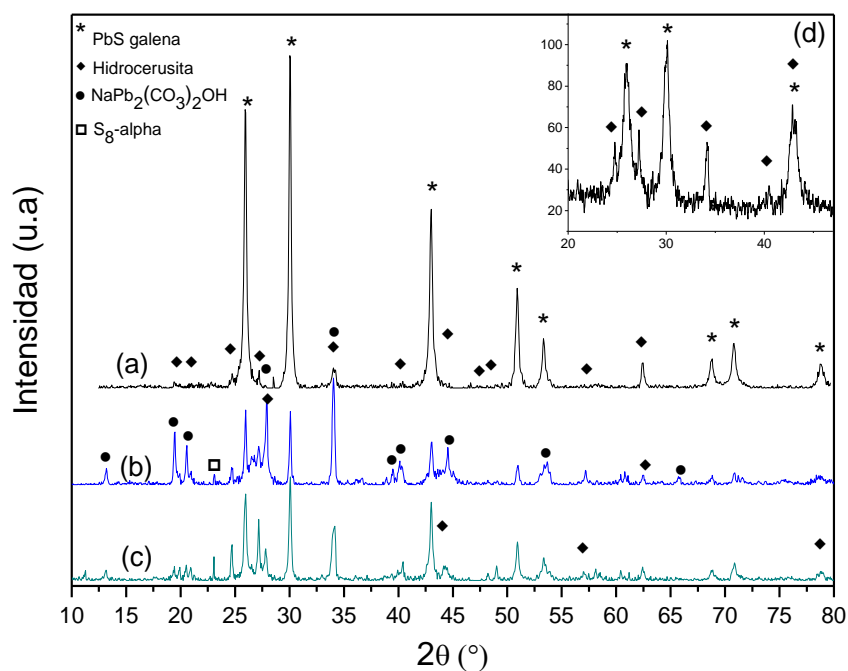
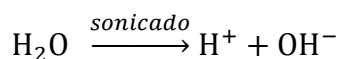


Figura 16. Patrones de difracción de los polvos de PbS sintetizados a) Formulación 1; b) Formulación 2; c) Formulación 3 y d) Formulación 4.

En cuanto a la presencia de hidrocerusita y el carbonato de sodio plomo, se puede explicar de la siguiente manera. A. Askarinejad y A. Morsali [45] reportaron la síntesis de nanopartículas de CdO a partir de la descomposición térmica de CdCO_3 , el cual obtuvieron por síntesis en un baño ultrasónico de acetato de cadmio e hidróxido de tetrametilamonio en etanol. Esto es, las ondas ultrasónicas fomentan la descarboxilación del acetato en CO_3^{2-} y

CH₄. Aunado a lo anterior, es conocido que la reacción de acetato de sodio en solución y cal sodada (NaOH·CaO), que al calentarse producen carbonato de sodio (Na₂CO₃) y metano (CH₄). Para que se lleve a cabo esta reacción de descomposición del acetato en ausencia de calor, se requiere un proporcionar un protón, H⁺, a la molécula para que ocurra la descarboxilación. Está reportado que la vibración ultrasónica fomenta la descomposición de la molécula del agua de acuerdo a la siguiente reacción [46]:



Por lo tanto, de aquí se desprende el protón necesario para que se lleve a término la descomposición del CH₃COO⁻. De esta forma podemos explicar el origen del CO₃²⁻ en la solución y por tanto la formación de ambas hidrocerusita y NaPb₂(CO₃)₂OH. Es importante mencionar que, la hidrocerusita es un compuesto de plomo raro en forma natural, y tiene implicaciones geológicas importantes relacionadas con estudios arqueológicos de los suelos [47]. Sin embargo, este compuesto también es un producto de corrosión en las tuberías de los sistemas de agua potable de las ciudades, y también se ha estudiado su uso para baterías ácidas de plomo [48-49].

Las formulaciones 3 y 4 que son aquellas donde se añadió ácido cítrico, son las que presentan menor formación del carbonato de plomo como se observa en la Figura 16 c) y d), también se puede identificar que en los polvos de PbS de la formulación 4 se dio un ensanchamiento de los picos claramente visible. Esto puede indicar formación de nanoestructuras del PbS.

4.2.2 Composición química

En la Figura 17 se presentan los espectros generales de XPS, se observa que para las cuatro muestras los espectros son muy similares y no se muestran resultados distintos a lo esperado. En la tabla 3 se presenta la concentración atómica de los elementos encontrados. Como se ve, a diferencia de la mayoría de las muestras, en la formulación 4 no se encuentran remanentes de sodio Na, lo que indica que no quedaron remanentes de tiourea en la muestra. En la figura 14 se presenta un espectro de alta resolución para la formulación 4 de C 1s, O 1s, S 2p y Pb 4f, las líneas fotoelectrónicas nos muestran que los polvos obtenidos de PbS, efectivamente contienen hidrocerusita y óxidos de plomo, el carbono

presente se asocia al carbono del ambiente y no a los elementos propios de la muestra o restos de los precursores. El plomo Pb 4f_{7/2} está localizado a 138.3 eV y corresponde a la fase de hidrocerusita.

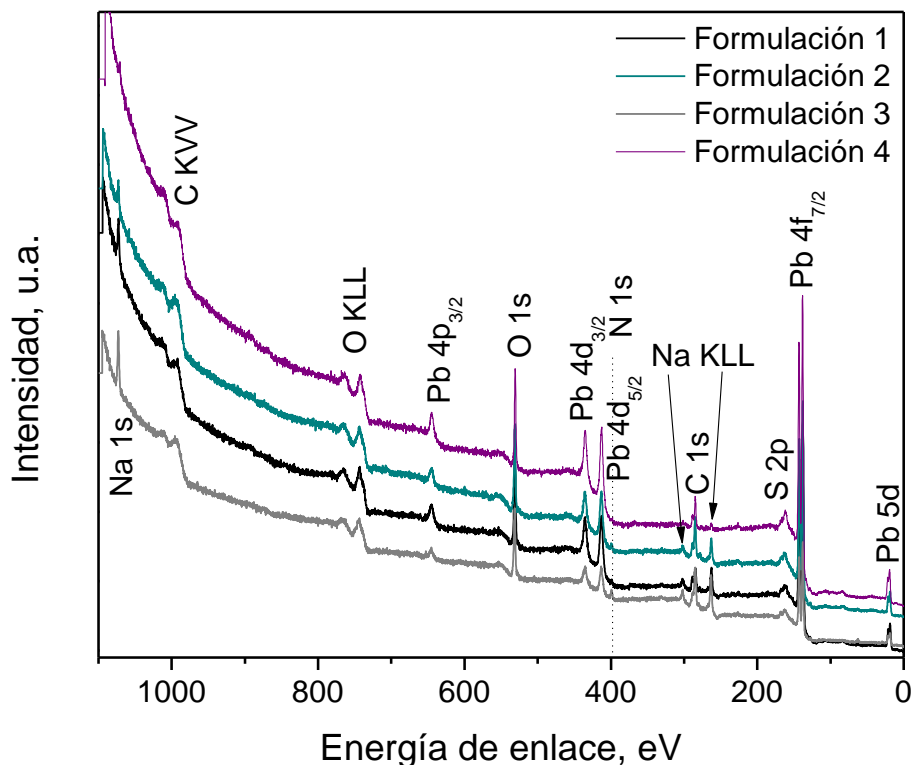


Figura 17. Espectros generales de XPS de los polvos de PbS de las cuatro diferentes formulaciones.

En la Tabla 5 se presentan los resultados del análisis de composición química elemental de los polvos de PbS de todas las formulaciones. Para las formulaciones de la 1 a la 3 se detecta la presencia de sodio y nitrógeno, el primero solo se detectó para la Formulación 2 por DRX. El nitrógeno detectado puede ser debido a remanentes de tiourea y la misma TEA ya que también contiene nitrógeno en su molécula. Solamente la muestra de la Formulación 4 no presenta residuos de sodio o nitrógeno, y posee una concentración atómica similar de plomo y azufre además de alta concentración de oxígeno y carbono, que puede asociarse a la presencia de la hidrocerusita.

Tabla 5. Composición química elemental determinada mediante XPS de los polvos de PbS sintetizados.

Elemento	Concentración % at.			
	Form. 1	Form. 2	Form. 3	Form. 4
O 1s	42.97	35.01	30.98	33.75
S 2p	5.94	5.35	2.87	13.32
Pb 4f _{7/2}	14.69	12.69	6.97	12.41
Na 1s	5.90	3.07	7.24	--
N 1s	3.30	3.27	6.06	--
C 1s	27.21	40.61	46.05	40.51

En la Figura 18 se exhiben los espectros de XPS de alta resolución de las picos fotoelectrónicos C 1s, O 1s, S 2p y el doblete Pb 4f. En el caso del carbono se observa claramente dos picos localizados a 284.8 y 289.25 eV que corresponden a los enlaces C – C o C – H y al CO₃²⁻, respectivamente [50]. El primer pico se relaciona al carbono que está presente siempre como contaminación ambiental, aunque en nuestro caso puede deberse también a residuos de TEA. La hidrocerusita y el carbonato de plomo sodio (Formulación 2) dan origen a la presencia del segundo pico identificado en la señal fotoelectrónica del C 1s. El pico fotoelectrónico el oxígeno está localizado a 531.15 eV que es una posición relacionada a la presencia de hidróxidos, que en caso de la Formulación 4 serían los hidróxidos enlazados al carbonato de plomo. En el caso del pico S 2p, se observa que no es un solo pico si no que está compuesto por más componentes. En la gráfica de la Figura 18 se marcan las posiciones más comunes para el azufre en PbS (161.1 eV) y la tiourea (162 eV) [50], esta última también se detectó un pico en la señal del C 1s correspondiente a éste compuesto. Por último, se muestra la señal del doblete Pb 4f, el cual está compuesto de las señales Pb 4f_{7/2} y Pb 4f_{5/2} los cuales se encuentran a 138.3 y 143.3 eV, respectivamente. Esta reportado que la señal Pb 4f_{7/2} aparece a 138.4 eV para la hidrocerusita y de 137.7 a 138.8 eV para el PbS [50]. Por lo tanto, podemos decir que en este pico están contenidos ambos compuestos que fueron detectados por DRX para esta muestra.

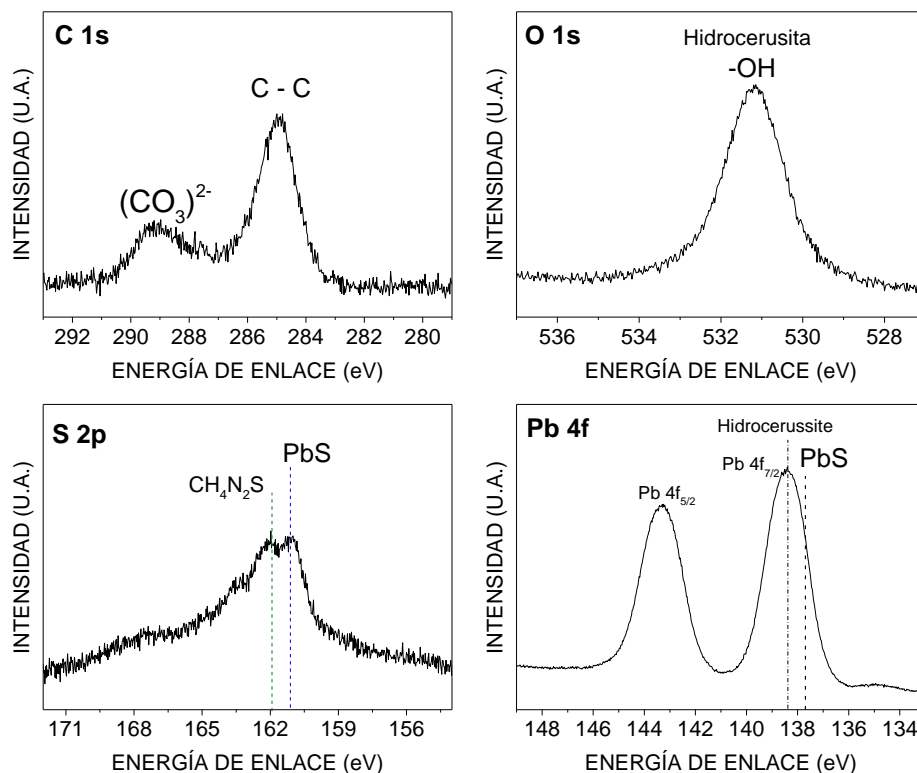


Figura 18. Espectros cercanos de los elementos de los picos fotoelectrónicos C 1s, O 1s, S 2p y el doblete Pb 4f, de los polvos de PbS de la Formulación 4.

De los resultados de XPS observamos que además de identificar al sulfuro de plomo y la hidrocerusita, también encontramos impurezas de sodio y de tiourea.

4.3 SISTEMAS PbS/SiO₂

4.3.1 Estructura

En lo siguiente se exponen los resultados de la estructura cristalina para los sistemas PbS/SiO₂ medidos con la técnica DRX para las cuatro muestras obtenidas con las diferentes formulaciones implementadas.

En la Figura 19 se presentan los difractogramas de todas las muestras de PbS/SiO₂ con las cuatro formulaciones, como se observa, en todos los casos se obtuvo PbS. Sin embargo, se identifica también la presencia de hidrocerusita que ya se esperaba por los análisis de la síntesis de los polvos sin esferas. Para la Formulación 1, 2 y 3 se muestra un contenido de

azufre, pero en proporciones menos predominantes, que como se mencionó anteriormente proviene de iones S^{2+} sin reaccionar. Se identifica que con la Formulación 3 predomina la fase hidrocerusita, en los polvos de PbS obtenidos con esta misma Formulación, la fase predominante era el sulfuro. Sin embargo, podemos decir que la presencia de las esferas está afectando las reacciones ocurridas durante la síntesis. En el caso de la muestra con la Formulación 4, se sigue manteniendo el PbS como fase predominante y que es muy probable que las esferas hayan sido recubiertas en su mayoría. Como parte de la caracterización se analizó el tamaño de cristal para PbS utilizando la ecuación de Scherrer antes mencionada, los resultados se muestran en la Tabla 6. Se determinó que el tamaño de cristal en todas las muestras corresponde al rango de nanopartículas tal y como se esperaba.

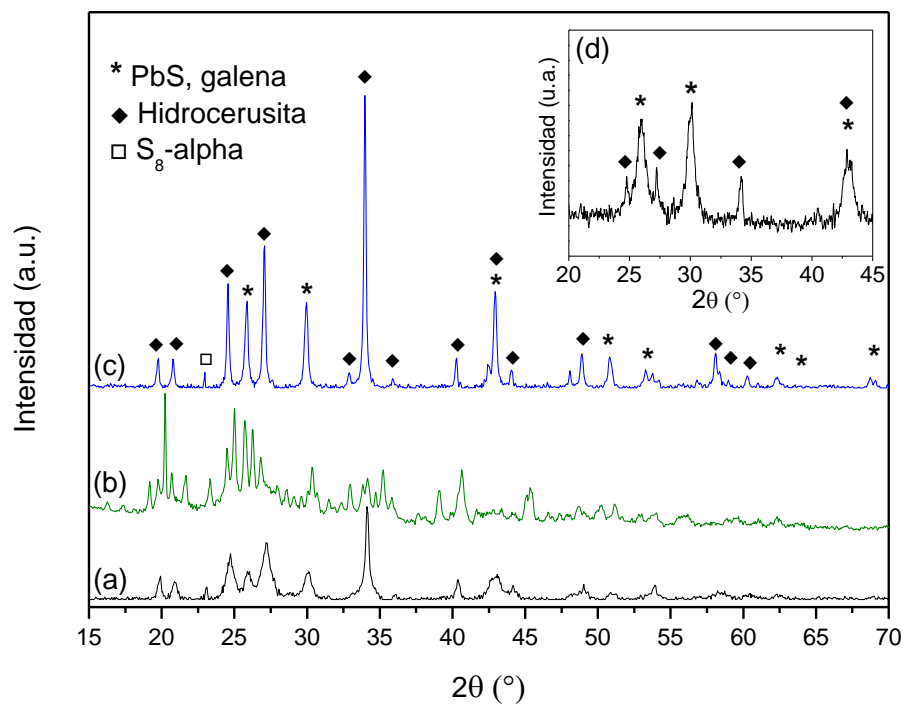


Figura 19. Patrones de difracción de rayos X de las estructuras PbS-SiO₂ usando esferas de 500 nm, (a) Formulación 3, (b) Formulación 1, (c) Formulación 2, (d) Formulación 4.

Tabla 6 . Tamaño de cristal calculado por el método de Scherrer, para las muestras de PbS-SiO₂.

Muestra	Tamaño promedio (nm)
Formulación 1	14
Formulación 2	40
Formulación 3	36
Formulación 4	12

4.3.2 *Composición química*

A continuación en la Figura 20 se presentan los espectros generales de XPS para los sistemas PbS/SiO₂ donde se identifican los picos fotoelectrónicos correspondientes al carbono, plomo, azufre, oxígeno y sodio. Este último solo se presenta en las muestras de la Formulación 1 y 3, esto puede ser indicio de que requiere un mayor número de lavados para eliminar residuos de la solución, o que puede estar adsorbido en la superficie de los core-shell.

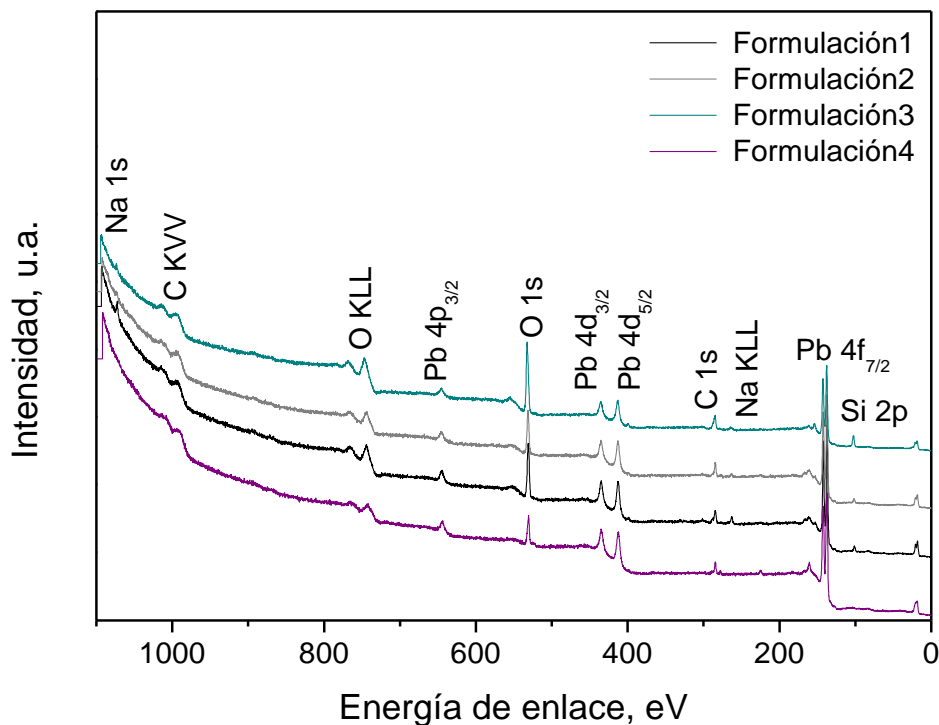


Figura 20. Espectros generales de XPS de los sistemas PbS/SiO₂ obtenidos con las cuatro formulaciones utilizadas.

En la Figura 21 se presentan los espectros de alta resolución de los picos fotoelectrónicos C 1s, S 2p, O 1s y Pb 4f para todas las muestras. Podemos observar que son aún más complejos que los espectros correspondientes a los polvos de PbS obtenidos con las respectivas formulaciones. Empezando por el pico C 1s, se detecta la presencia de carbono en la tiourea a 288 eV para las Formulaciones 1 y 3 comprobándose que la tiourea está muy alta concentración, y por lo tanto parte de ella no se descompuso durante la reacción. En el espectro de XPS para la formulación 1 y 3 se observa un pico a la izquierda del pico S 2p, correspondiente a la señal fotoelectrónica Si 2s. Esto es indicio de que una proporción de esferas no fue recubierta durante la síntesis. La señal fotoelectrónica del azufre está localizada en todas las muestras a 160.4 eV y que se asocia a la presencia de PbS, además de un pico ancho situado en 167.8 eV relacionado a la presencia de sulfatos (SO₄²⁻) [50]. Estos sulfatos pueden ser tanto de sodio como de plomo, ya que se detectó sodio para todas

las formulaciones en los espectros generales, por lo que se puede decir que el sodio está presente como sulfato.

El pico fotoelectrónico O 1s presenta una variación considerable en posición en las muestras, resaltando la Formulación 3 (TEA + ácido cítrico) en la cual dicho pico se sitúa a 533 eV. Esta posición se atribuye al SiO₂, esto es, que utilizando la Formulación 3 una gran cantidad de esferas de sílice permanecen sin recubrir o el recubrimiento de PbS no es uniforme, este hecho se comprueba con la señal del S 2s localizado a 152.8 eV. También se observa que, con esta misma Formulación, el pico principal presenta un hombro localizado a 531.6 eV y que se asocia al ion OH⁻ en hidróxidos, como es el caso de la hidrocerusita. El pico O 1s en la Formulación 2 está localizado a 531.6 eV, y como se observó en los resultados de DRX, es debido a la presencia del carbonato de plomo hidratado. Para la Formulación 3 se puede identificar otro comportamiento, el pico está ubicado a 530.75 eV y que de acuerdo a [51] se debe a una degradación de la superficie del PbS relacionada con la formación de sulfatos. Este mismo pico presenta un hombro pronunciado a 529.2 eV que corresponde a enlaces Pb-O en el óxido de plomo. Al parecer, en la superficie de la capa de PbS se formaron otros productos como PbO y PbSO₄.

En el caso del doblete Pb 4f, ambos picos Pb 4f_{7/2} y Pb 4f_{5/2} se localizan en posiciones muy similares para todas las muestras en 137.45 y 142.45 eV, respectivamente. Estas posiciones corresponden al plomo en PbS por lo que confirmamos lo detectado en DRX. Como comparación se presenta una línea de guía donde se señala la posición del pico para la hidrocerusita, la cual no podemos descartar ya que fue detectada en DRX. Esto es, que es la señal de ambos picos está compuesta de la contribución de varios otros picos correspondientes a las otras fases presentes.

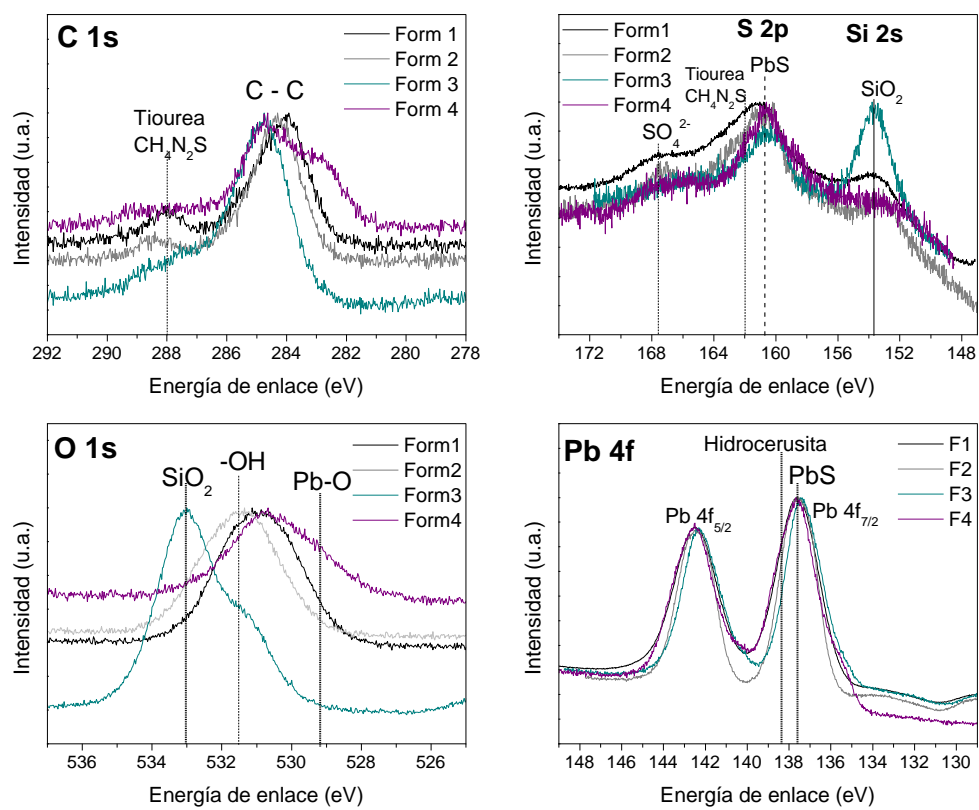


Figura 21. Espectros de alta resolución de los picos fotoelectrónicos C 1s, S 2p, O1s y Pb 4f para todos los sistemas core-shell PbS/SiO₂.

Por lo antes mencionado se hizo el ajuste de picos de los elementos plomo, azufre y oxígeno, para la muestra realizada con la Formulación 4, que es aquella donde se utilizó solo ácido cítrico como agente complejante para sintetizar el PbS y presenta menor formación de la fase secundaria. Los resultados del ajuste se muestran en la Figura 22. El pico O 1s se ajustó a dos componentes que corresponden al oxígeno en SiO₂ y PbO. En el caso del azufre, el pico S 2p se ajusta a un solo componente con una posición de 160.5 eV que ya se ha asignado al PbS. El doblete Pb 4f fue ajustado con dos componentes por cada pico fotoelectrónico, resultando en plomo presente en PbS y Pb metálico. A este respecto, relacionando con que en el pico del oxígeno se identificó PbO, el Pb 4f_{7/2} para el PbO aparece en el rango de 137.6 a 138.2 eV [51]. Estos valores son similares a los del dicho pico en el PbS, puede ser que en este caso que la superficie del PbS ha sufrido oxidación, pero sigue siendo predominante el PbS. En la Tabla 7 se presentan los resultados de ajuste

de posición de cada componente y su FWHM de cada uno de los elementos arriba discutidos antes mencionados.

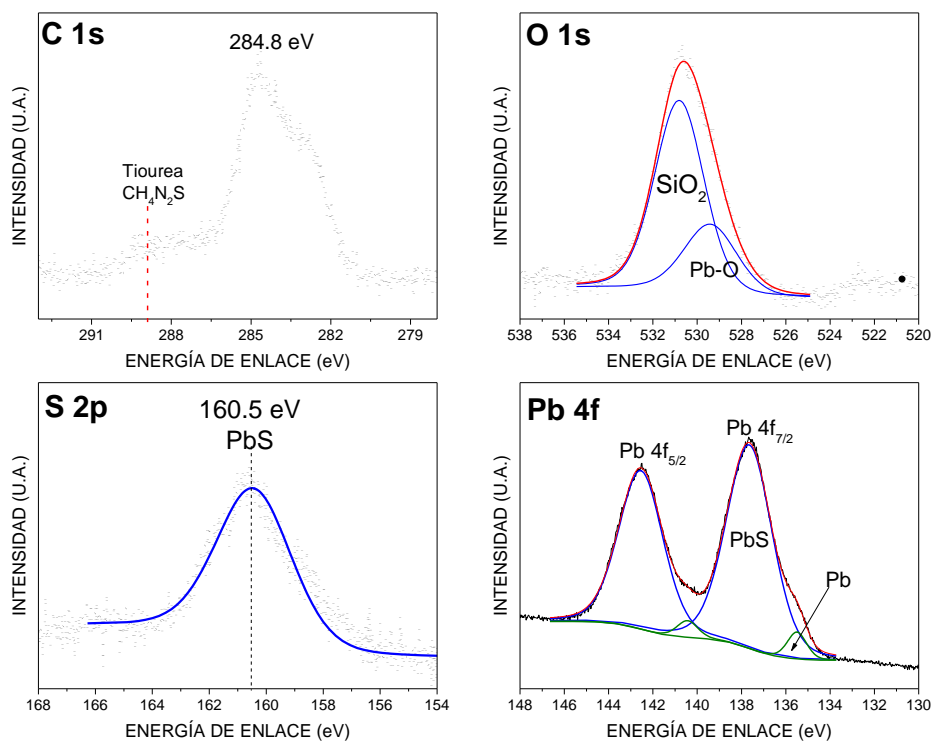


Figura 22. Espectros cercanos de los picos fotoelectrónicos C 1s, O 1s, S 2p y Pb 4f del sistema PbS/SiO₂ formulación 4.

Tabla 7. Resultado del ajuste de los picos fotoelectrónicos O 1s, S 2p y Pb 4f.

Elemento	Componente (eV)	FWHM
O 1s	529.4	2.85
	530.8	2.64
S 2p	160.4	3.1
Pb 4f _{7/2}	135.5	1.08
	137.6	2.45
Pb 4f _{5/2}	140.4	1.1
	142.5	2.4

4.3.3 MORFOLOGÍA Y ANÁLISIS ELEMENTAL

Se observaron las muestras en el microscopio electrónico de barrido para analizar la morfología de las estructuras de sílice decoradas con PbS, las muestras fueron recubiertas con oro para mejorar la calidad de las imágenes. En la Figura 23 se presenta la micrografía correspondiente a esferas recubiertas con la formulación 1, además de estructuras laminares que corresponden a la fase hidrocerusita identificada por DRX. También se presenta el mapeo elemental de oxígeno, plomo, silicio y azufre donde podemos observar que tanto el plomo como el azufre están distribuidos uniformemente en el área analizada, por lo que podemos decir que la mayoría de las esferas de sílice fueron recubiertas. También cabe la posibilidad de que haya partículas de PbS libres en aglomerados.

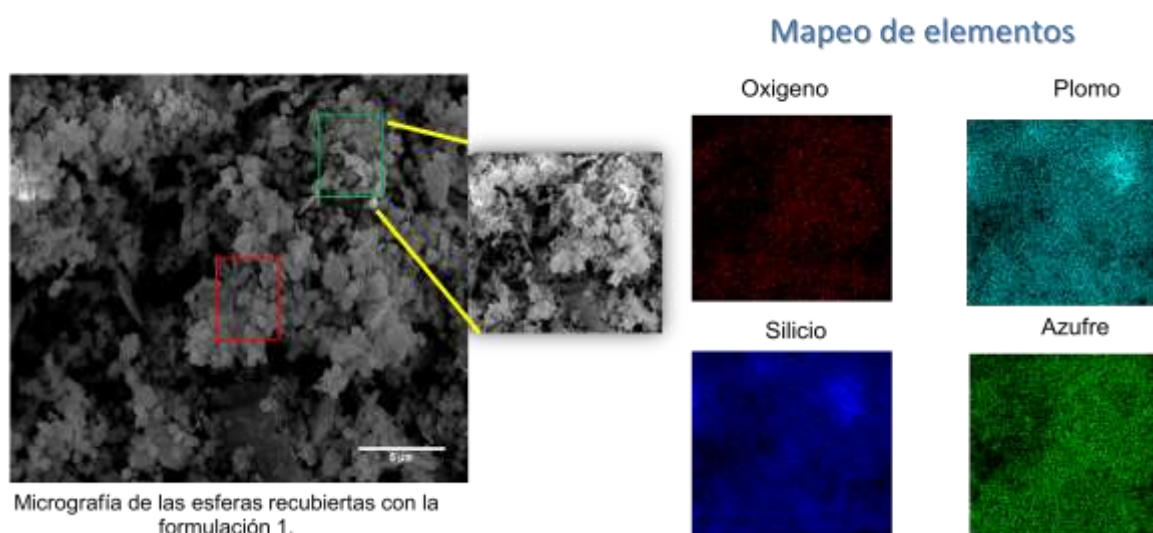


Figura 23. Micrografía de las muestras con la formulación 1 donde se muestra la morfología de las esferas y la formación de otras fases, y mapeo elemental de la zona en el recuadro.

Se presentan en la Figura 24 a) y b) las micrografías correspondientes a las esferas recubiertas con la formulación 1 y 2 donde se observan las estructuras laminares hidrocerusita con tamaños mayores a $1\mu\text{m}$ (marcada con el círculo en la Figura 24 a). A su vez en la Figura 25 a) y b) las micrografías de las esferas cubiertas con PbS utilizando la formulación 3 y 4, respectivamente. Al igual que en las muestras anteriores se observan los

cristales de hidrocerusita, que en particular con la formulación 2 y 3 esta fase presenta un mayor tamaño en comparación con el resto de las muestras.

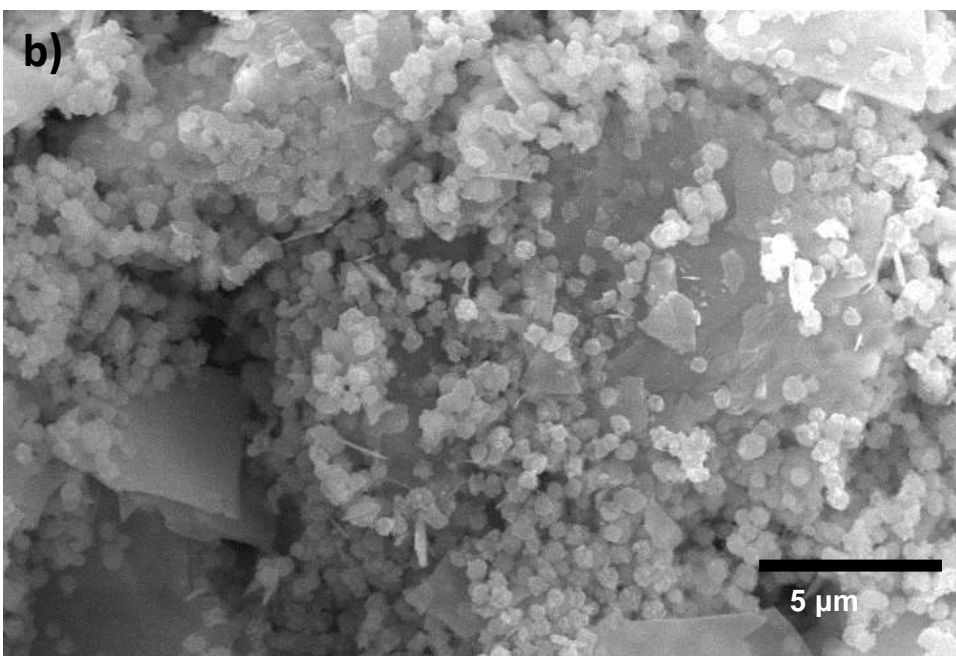
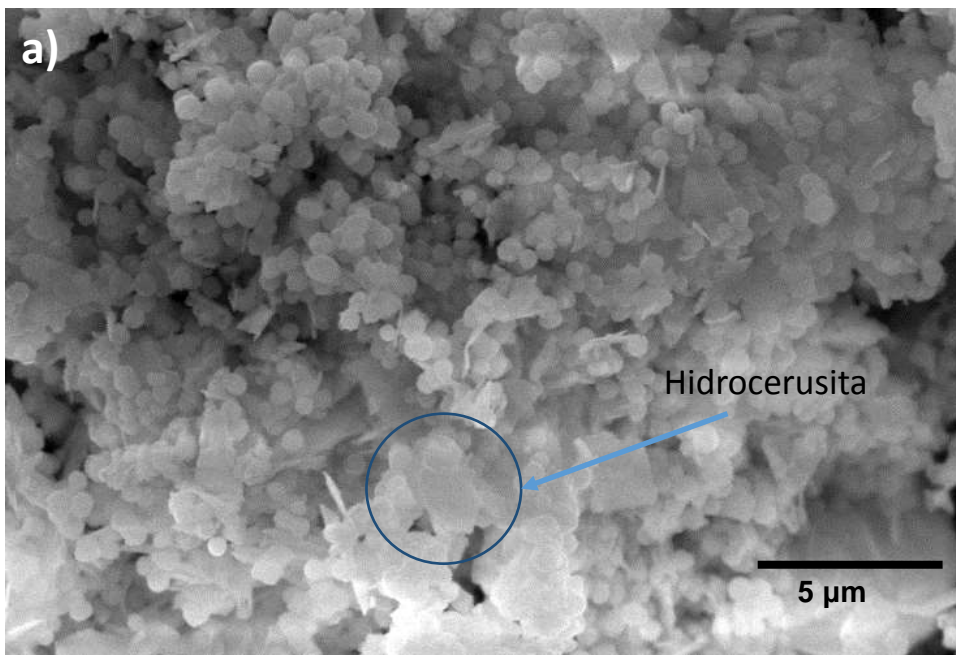


Figura 24. Micrografías de los polvos de los sistemas a) Formulación 1 y b) Formulación 2, a 10000 X.

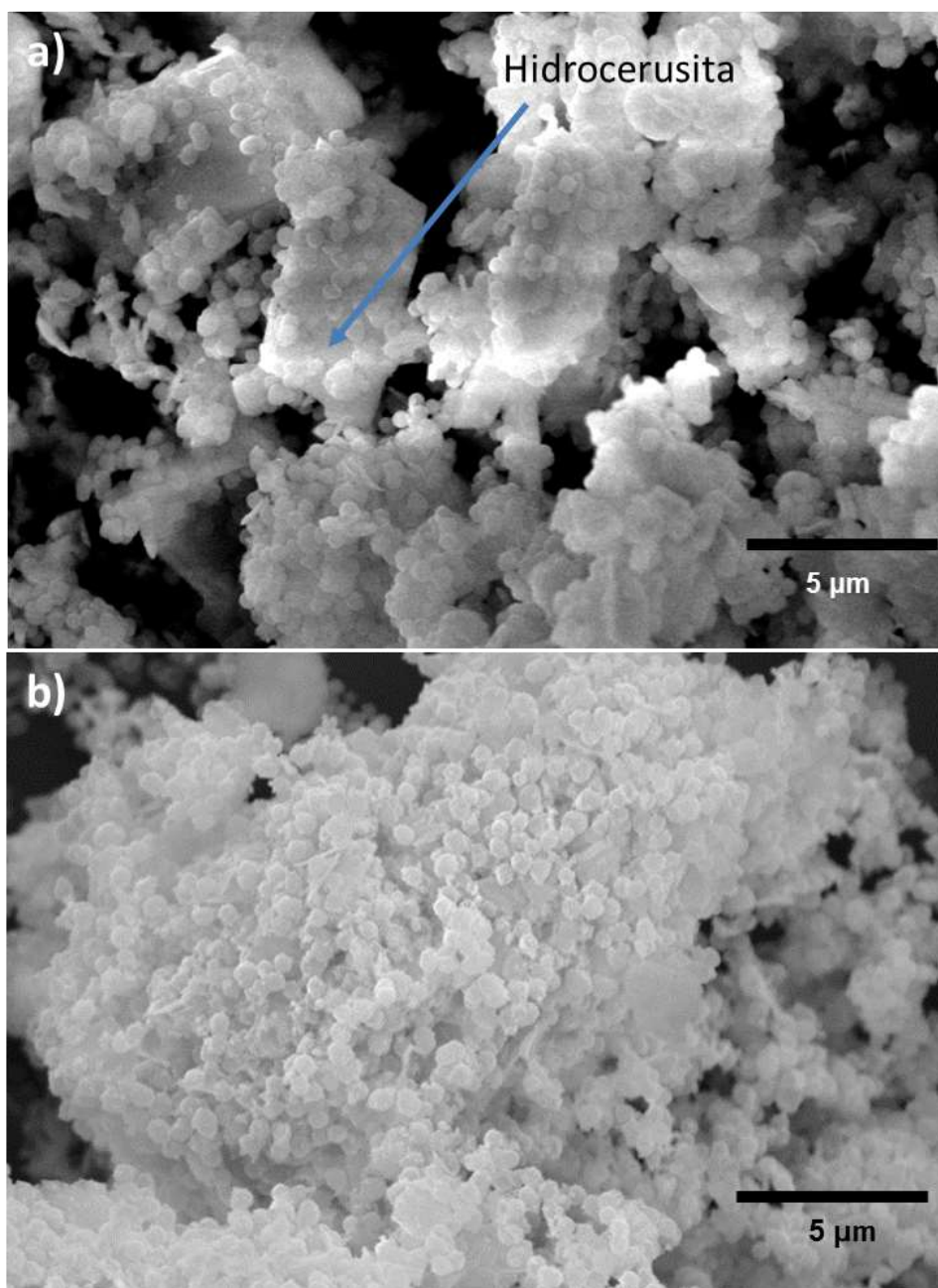


Figura 25. Micrografías de los polvos de los sistemas a) Formulación 3 y b) Formulación 4, a 10000 X.

En mayores magnificaciones (Figura 26) se observa que las esferas de sílice se recubrieron de forma irregular y se aprecian pequeños cristales sobre la superficie de las esferas para la formulación 1 y 2. En esta última el recubrimiento es heterogéneo y se alcanza a observar la formación de pequeños cristales sobre la superficie de la esfera. En el caso de la formulación 3, Figura 26 c), se observan grandes áreas luminosas que podrían estarse generando por la ausencia de recubrimiento en esas zonas, ya que la sílice es un material aislante y al ser irradiada con el haz de electrones genera cargas superficiales, sobre las esferas se pueden observar pequeños cristales distribuidos uniformemente sobre la superficie. Esto es que la combinación de TEA y ácido cítrico produce una capa homogénea de sulfuro de plomo, sin embargo también hay una presencia importante de hidrocerusita como se vio en la Figura 25 a).

En particular analizaremos la muestra con la formulación 4 (Figura 27) ya que con esta formulación se obtuvo la menor formación de hidrocerusita en la síntesis del core-shell. Podemos observar que las esferas están recubiertas por una capa homogénea que de acuerdo a los análisis de DRX y XPS es de PbS pero presenta oxidación debido a la exposición al medio ambiente.

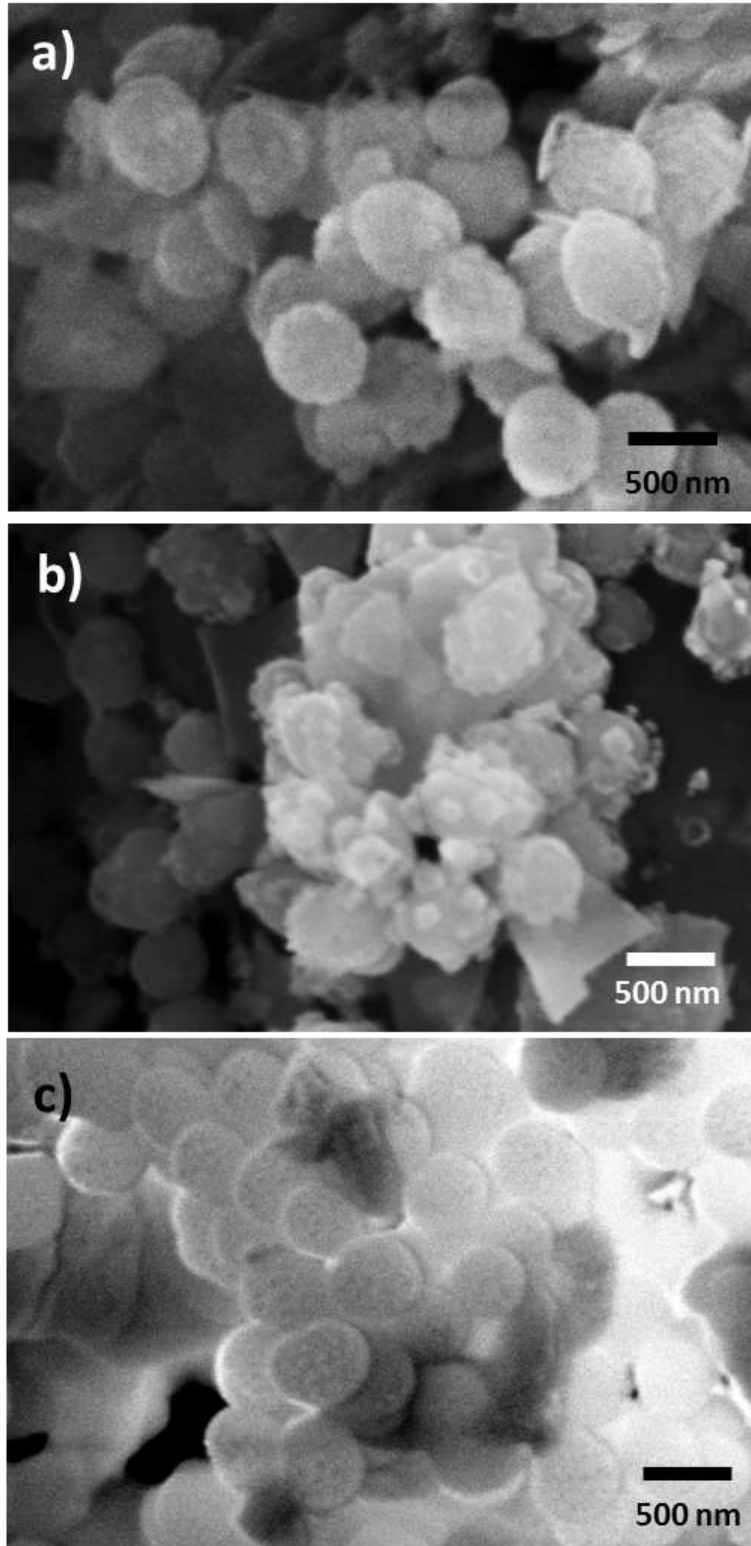


Figura 26. Micrografías a 30,000X donde se muestra a mayor detalle la superficie de las esferas recubiertas de las muestras para: a) Formulación 1, b) Formulación 2 y c) Formulación 3.

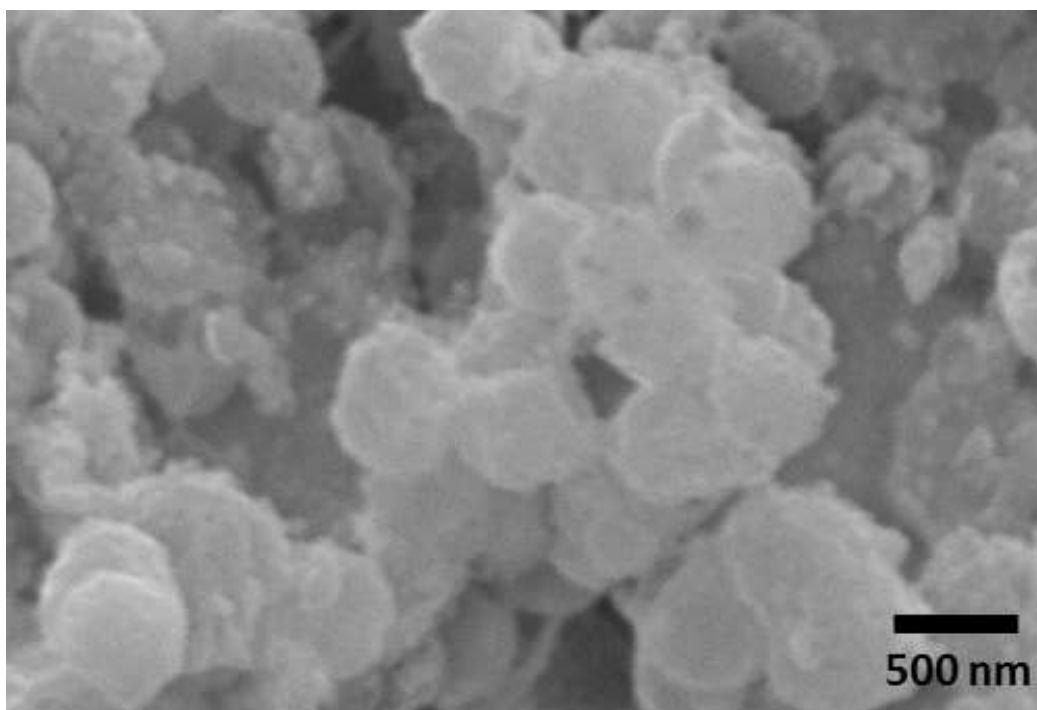


Figura 27. Micrografía a 30000 X de la muestra sintetizada con la formulación 4.

Por lo tanto, las cuatro formulaciones utilizadas producen PbS e hidrocerusita, pero al realizar la síntesis de este material sobre las esferas de sílice la formación de este compuesto se ve afectada y se favorece en algunos casos la fase hidrocerusita. Por esta razón podemos decir que este método de baño químico asistido con ultrasonido es útil para la síntesis de nanoestructuras tanto de PbS como de hidrocerusita. Para lo cual tendrían que hacerse estudios posteriores optimizando los parámetros de procesamiento como la concentración y tipo de precursores utilizados

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Se obtuvieron sistemas de PbS/SiO₂ a partir de sílice sintetizada por el método Stöber y PbS a partir de las reacciones en baño químico asistido por ultrasonido.

Se sintetizó sílice monodispersa de diferentes tamaños por el método de Stöber mediante Sol-Gel.

Fue posible la síntesis PbS en baño ultrasónico mediante cuatro formulaciones distintas variando la concentración del agente complejante y sustituyéndolo por completo.

Se obtuvo PbS en aquellas formulaciones donde se sustituyó la TEA por ácido cítrico como agente complejante en la síntesis de sulfuro de plomo, de acuerdo a los resultados de la caracterización por DRX y XPS. Además, se observó la formación de una fase secundaria de hidroxí-carbonato de plomo o hidrocerusita, resultado de la descomposición del radical acetato en carbonato ocasionada por el ultrasonido y el pH básico.

De acuerdo con la caracterización de DRX, XPS y MEB de los sistemas PbS/SiO₂ se obtuvo hidrocerusita para las cuatro formulaciones en forma de láminas de tamaños microscópicos y PbS. El cambio en el tipo de agente complejante nos proporcionó un recubrimiento más uniforme, siendo la Formulación 4 aquella que presenta mayor formación de PbS en relación al compuesto antes mencionado.

Los resultados de XPS muestran que también están presentes otros compuestos de azufre como sulfatos de sodio y que la superficie del PbS tiende a oxidarse y forma PbO, como se observó en la muestra de sílice recubierta con sulfuro de plomo sintetizado con ácido cítrico.

TRABAJO A FUTURO

Optimizar la concentración de precursores utilizando combinación de TEA y ácido cítrico para lograr el control del espesor de la capa de PbS y así obtener un recubrimiento homogéneo y continuo.

Utilizar otros compuestos como fuente de plomo en concentraciones para eliminar la formación de hidrocerusita y obtener solo PbS.

Ya que la hidrocerusita es un material raro en la naturaleza y los métodos de síntesis que se utilizan para obtenerla no son sencillos y requieren condiciones específicas de procesamiento. Se puede hacer el estudio empleando síntesis por baño químico asistido con ultrasonido como un método sencillo y práctico para la síntesis de hidrocerusita con una microestructura controlada.

Sintetizar estructuras core-shell con otros compuestos semiconductores utilizando la técnica de baño químico asistido por ultrasonido.

APÉNDICE 1. ARTÍCULOS PUBLICADOS

El siguiente trabajo se presentó en póster en el Congreso Internacional Microscopy & Microanalysis 2015, llevado a cabo del 3 al 7 de Agosto de 2015 en Portland, USA. El artículo en extenso se publicó en la revista Microscopy & Microanalysis la cual tiene un Factor de Impacto 2013 de 2.161.

“Chemical and structural characterization of PbS-SiO₂ Core-shell structures synthesized by ultrasonic wave-assisted chemical bath deposition”

P. Moreno-Wong, J. Alvarado-Rivera, Gemma Moreno, M. C. Acosta-Enríquez³, S. J. Castillo., Microsc. Microanal. 21 (Suppl 3), 2015, paper ID 0517, pp. 1033 – 1034
doi:10.1017/S1431927615005966

REFERENCIAS

- [1] Rogach, A. L., Eychmuller, A., Hickey, S. G., and Kershaw, S. V. *Small*, 3(4), 536–557 (2007).
- [2] Hollingsworth, J. and Klimov, V. *Semiconductor and Metal Nanocrystals: Synthesis and Electronic and Optical properties*, chapter 'Soft' Chemical Synthesis and Manipulation of Semiconductor Nanocrystals, 1–64. New York: Marcel Dekker, Inc. (2004).
- [3] Peter Schuetz and Frank Caruso, *Semiconductor and Metal Nanoparticle Formation on Polymer Spheres Coated with Weak Polyelectrolyte Multilayers*, *Chem. Mater.* 2004, 16, 3066-3073.
- [4] Rajib Ghosh Chaudhuri and Santanu Paria, *Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications*, *Chem. Rev.* 2012, 112, 2373–2433.
- [5] M. BANGAL , S. ASHTAPUTRE , S. MARATHE , A. ETHIRAJ , N. HEBALKAR, S. W. GOSAVI, J. URBAN and S. K. KULKARNI, *Semiconductor nanoparticles*, *Hyperfine Interactions* 16, 81-94 2005.
- [6] Rajib Ghosh Chaudhuri and Santanu Paria, *Chem. Rev.* 2012, 112, 2373–2433.
- [7] Kelly L. Sowers, Brett Swartz, and Todd D. Krauss, *Chemical Mechanisms of Semiconductor Nanocrystal Synthesis*, *Chemistry of Materials* 25, 1351-1362 2005.
- [8] Hoener, C. F.; Allan, K. A.; Bard, A. J.; Campion, A.; Fox, M. A.; Malluok, T. E.; Webber, S. E.; White, J. M. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 3812.
- [9] Xiong Wen (David) Lou, Lynden A. Archer, and Zichao Yang, *Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications*, *Adv. Mater.* 2008, 20, 3987–4019.
- [10] ID Hosein, CM Liddell, *Homogeneous, core-shell, and hollow-shell ZnS colloid-based photonic crystals*, *Langmuir* 23 (5) 2007, 2892-2897.
- [11] Rongguo Xie, Dongsheng Li, Deren Yang, Minhua Jiang, *Surface synthesis of PbS nanoparticles on silica spheres by a sonochemical approach*, *J Mater Sci* (2007) 42:1376–1380.
- [12] Jian Ye, Lanping Sun and Shengping Gao, *Fabrication of hollow PbS nanospheres and application in phenol release*, *SpringerPlus* 2013, 2:323.
- [13] E. Burstein, S. Perkowitz, M. Brodsky. *THE DIELECTRIC PROPERTIES OF THE CUBIC IV-VI COMPOUND SEMICONDUCTORS*. *Journal de Physique Colloques*, 1968, 29 (C4), pp.C4-78-C4-83
- [14] E. BURSTEIN, S. PERKOWITZ and M. H. BRODSKY, *THE DIELECTRIC PROPERTIES OF THE CUBIC IV-VI COMPOUND SEMICONDUCTORS*, *JOURNAL DE PHYSIQUE Colloque C 4*, supplément au no 11-12, Tome 29, Novembre-Décembre 1968, page C 4 – 78.
- [15] Hyun, B.-R., Chen, H., Rey, D. A., Wise, F. W., and Batt, C. A. *Journal of Physical Chemistry B* 111(20), 5726–5730 (2007).
- [16] Stephanie M. Reimann y Matti Manninen, *Electronic structure of quantum dots*, *REVIEWS OF MODERN PHYSICS, VOLUME 74, OCTOBER 2002*, 1283-1343.
- [17] <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html>

-
- [18] Diwaker Kumar, Garima Agarwal, Balram Tripathi, Devendra Vyas, Vaibhav Kulshrestha, Characterization of PbS nanoparticles synthesized by chemical bath deposition, *Journal of Alloys and Compounds* 484 (2009) 463–466.
- [19] Norris, D. J. *Semiconductor and Metal Nanocrystals: Synthesis and Electronic and Optical Properties*, chapter Electronic Structure in Semiconductor Nanocrystals, 65–102. Marcel Dekker Inc. (2004).
- [20] H. R. Bube, *Photoelectron Properties of Semiconductors* ~Cambridge University press, Cambridge, 1992.
- [21] Gary Hodes, *CHEMICAL SOLUTION DEPOSITION OF SEMICONDUCTOR FILMS*, Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 2003.
- [22] L.F. Koao, F. B. Dejene y H.C. Swart, Synthesis of PbS Nanostructures by Chemical Bath Deposition Method, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 1747 – 1757.
- [23] J.J. Valenzuela-Jáuregui, R. Ramírez-Bon, A. Mendoza-Galván, M. Sotelo-Lerma, Optical properties of PbS thin films chemically deposited at different temperaturas,
- [24] J.O. Rivera-Nieblas, J. Alvarado-Rivera, M.C. Acosta-Enríquez, R. Ochoa-Landin, F.J. Espinoza-Beltrán, A. Apolinar-Irbe, M. Flores-Acosta, A. de León, S.J. Castillo, RESISTANCE AND RESISTIVITIES OF PbS THIN FILMS USING POLYETHYLENIMINE BY CHEMICAL BATH DEPOSITION, *Chalcogenide Letters* Vol. 10, No. 9, September 2013, p. 349 - 358
- [25] Qi Liu y Guobing Mao, INFLUENCE OF THE ULTRASONIC VIBRATION ON CHEMICAL BATH DEPOSITION OF ZnS THIN FILMS, *Surface Review and Letters*, Vol. 16, No. 6 (2009) 895–899.
- [26] Hugo Miguel Santos, Carlos Lodeiro, and Jose-Luis Capelo-MartRnez, Chapter 1, The power of ultrasound, *Ultrasound in Chemistry: Analytical Applications*. Edited by José-Luis Capelo-Martínez, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, pp 1 – 15.
- [27] Jin Ho Bang y Kenneth S. Suslick, Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials, *Adv. Mater.* 2010, 22, 1039–1059.
- [28] Sachin V. Mukhamale, Priyanka V. Tabhane, Archana A. Meshram, S. A. Arote, U. B. Mahatme, O. P. Chimankar, Vilas A. Tabhane, The Effect Ultrasonication on CdS Thin Films Deposited By Using Ultrasonic Chemical Bath Deposition (UCBD) and (CBD) Chemical Bath Deposition, *International Journal of Science and Research (IJSR) Special Issue - ISU-2015*, 550 - 555.
- [29] Libo Fan, Peng Wang, Qiuquan Guo, Hongpei Han, Ming Li, Zifa Chen, Haifeng Zhao, Dongxing Zhang, Zhi Zheng y Jun Yang, Ultrasound-modulated microstructure of PbS film in ammonia-free chemical bath deposition, *RSC Adv.*, 2015, 5, 10018.
- [30] Aned de Leon, M. C. Acosta-Enríquez, S. J. Castillo y A. Apolinar-Irbe, Theoretical study of the interaction between PbS and triethanolamine as its complexing agent, *Journal of Sulfur Chemistry* Vol. 33, No. 4, August 2012, 391–396.
- [31] L.F. Koao, F. B. Dejene y H.C. Swart, Synthesis of PbS Nanostructures by Chemical Bath Deposition Method, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 1747 – 1757.
- [32] Lee M. Bishop, Joseph C. Yeager, Xin Chen, Jamie N. Wheeler, Marco D. Torelli, Michelle C. Benson, Steven D. Burke, Joel A. Pedersen, y Robert J. Hamers, A Citric Acid-Derived Ligand for Modular Functionalization of Metal Oxide Surfaces via “Click” Chemistry, *Langmuir* 2012, 28, 1322–1329.

-
- [33] Imali A. Mudunkotuwa, Thilini Rupasinghe, Chia-Ming Wu, and Vicki H. Grassian. Dissolution of ZnO Nanoparticles at Circumneutral pH: A Study of Size Effects in the Presence and Absence of Citric Acid, *Langmuir* 2012, 28, 396–403.
- [34] Neus G. Bastús, Florind Merkoçi, Jordi Piella, y Victor Puentes, Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles of up to 200 nm: Kinetic Control and Catalytic Properties, *Chem. Mater.* 2014, 26, 2836–2846.
- [35] Rencheng Jin, Gang Chen, Qun Wang, Jian Pei, Gang Wang, and Lin Wang, Flowerlike PbS Microcrystals: Citric Acid Assisted Synthesis, Shape Evolution, and Electrical Conductivities, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 5700–5708.
- [36] Larry L. Hench y John K. West, The sol-gel process, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33 – 77.
- [37] C. J. Brinker y G. W. Scherer, *Sol-gel Science: The physics and chemistry of Sol-gel process*, Academic Press, San Diego, 1990 pp.2.
- [38] W. Stöber, A. Fink y E. Bohn, Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, *J. Coll. Interf. Sci.* 26 (1968) 62 – 69.
- [39] G. H. Bogush, M. A. Tracy y C. F. Zukoski IV, Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction, *J. Non-Crys. Solids* 104 (1988) 95 -106.
- [40] Zetasizer Nano Series User Manual, Malvern Instruments Ltd. 2003, 2004, Inglaterra.
- [41] Cristalografía, Martín Rodríguez-Ripoli, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), España, http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05.html
- [42] J.I. Langford and A.J.C. Wilson, “Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size,” *J. Appl. Cryst.* 11 (1978) pp 102-113.
- [43] John F. Watts y John Wolstenhome, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons Ltd., England (2003).
- [44] <http://www.materials-talks.com/blog/2014/10/23/polydispersity-what-does-it-mean-for-dls-and-chromatography/>
- [45] A. Askarinejad y A. Morsali, Syntheses and characterization of CdCO₃ and CdO nanoparticles by using a sonochemical method, *Materials Letters* 62 (2008) 478–482.
- [46] Priya Mishra, Raghvendra S. Yadav, Avinash C. Pandey, Growth mechanism and photoluminescence property of flower-like ZnO nanostructures synthesized by starch-assisted sonochemical method, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(3) 2010, 560–565.
- [47] S.M.Young, M.Pollard, P.Budd and R.A.Ixer, *Metals In Antiquity*, ARCHAEOPRESS, England, 1999.
- [48] Maryam Mohammadzadeh, Onita D. Basu, Jose E. Herrera, Impact of Water Chemistry on Lead Carbonate Dissolution in Drinking Water Distribution Systems, *Journal of Water Resource and Protection*, 2015, 7, 389-397.
- [49] D.L. da Cunha, G.F.C. Pereira, J.F. Felix, J. Albino Aguiar, W.M. de Azevedo, Nanostructured hydrocerussite compound (Pb₃(CO₃)₂(OH)₂) prepared by laser ablation technique in liquid environment, *Materials Research Bulletin* 49 (2014) 172–175.
- [50] Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Stephen W. Gaarenstroom, and Cedric J. Powell, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1, Distributed by the Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST) Material Measurement Laboratory (MML). NIST is an agency of the U.S. Department of Commerce, 2012. <http://srdata.nist.gov/xps/>

[51] XPS Element Database, CNRS y ThermoScientific,
<http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>