

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Posgrado en Nanotecnología

Tesis

Elaboración y estudio de partículas y películas delgadas nanoestructuradas, a partir de calcogenuros, plomo y níquel utilizando medios fisicoquímicos

Que para obtener el grado de:
Doctora en Nanotecnología

Presenta:

M.C. Beatriz Guadalupe Zaragoza Palacios

Teniendo como Director a:

Dr. Santos Jesús Castillo

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

VOTOS APROBATORIOS

DR. MARIO ENRIQUE ÁLVAREZ RAMOS
Coordinador de Posgrado en Nanotecnología

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis de Doctorado intitulada: “**Elaboración y estudio de partículas y películas delgadas nanoestructuradas, a partir de calcogenuros, plomo y níquel utilizando medios fisicoquímicos**”, presentada por:

M.C. Beatriz Guadalupe Zaragoza Palacios

La han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos para la obtención del Título de Grado de Doctorado en Nanotecnología:

Santos Jesús Castillo

DR. SANTOS JESÚS CASTILLO

Josefina A

DRA. JOSEFINA ALVARADO RIVERA

Roberto Pedro

DR. ROBERTO PEDRO DUARTE ZAMORANO

D M

DR. DAINET BERMAN MENDOZA

Eduardo Ortiz Rascón

DR. EDUARDO ORTIZ RASCÓN
(EXTERNO)

*Dedico esta tesis con todo mi amor
a mis hijos, a mi esposo y a mis padres*

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mi Director de tesis, el Dr. Santos Jesús Castillo por haber dirigido esta tesis y poner todo su esfuerzo en ello. Por combinar la amistad con lo académico de la mejor manera, enseñarme un sinfín de cosas y animarme cada día ¡Muchas gracias!

Agradezco a los miembros del Jurado por el tiempo dedicado a revisar esta tesis y por todos sus comentarios y sugerencias, en especial a la Dra. Josefina Alvarado Rivera, al Dr. Eduardo Ortiz Rascón y al Dr. Roberto Pedro Duarte Zamorano por haber sido parte de mi Comité tutorial a lo largo de todo el doctorado, así como también al Dr. Dainet Berman Mendoza, por estar en las últimas revisiones.

Agradezco a la Dra. Milka Acosta Enríquez su ayuda y colaboración en el último año de mi trabajo doctoral, así como a el M.C. Ángel Roberto Torres Duarte por su apoyo y colaboración para la publicación del artículo, al Dr. Armando Lucero Acuña por sus sugerencias y comentarios, así como su apoyo con el equipo de caracterización. De igual manera, agradezco al Posgrado en Nanotecnología por las facilidades con el equipo de caracterización y en especial al Dr. Roberto Carrillo por el apoyo para caracterizar los materiales obtenidos.

Agradezco a todos mis amigos, porque cada uno de ellos contribuyó de alguna manera, no mencionaré nombres para evitar omitir alguno:

Gracias a todos aquellos amigos que me impulsaron a tomar este camino, gracias por creer en mí, quizá un poco más que yo.

Gracias a todos y cada uno de mis compañeros de generación. Me quedo con grandes amigos, con los cuales espero seguir en contacto siempre.

Gracias a mis compañeros de cubículo, tengo la fortuna de haber hecho grandes amigos.

A mis amigas del café, gracias por toda la ayuda en los buenos y malos momentos, fueron el mejor apoyo para mí.

Puedo decir también, que tengo la fortuna de contar con amigos incondicionales que he acumulado a lo largo de mi vida, agradezco a todos ellos por su apoyo, son muy especiales para mí.

Y dejando al final lo más importante, agradezco el amor e invaluable apoyo de mi hermosa familia: mis hijos Pablo y Karen, Karen y Pablo, y a mi esposo Roberto. Así como mis padres, hermanos y cuñadas. A mis queridísimas tías, a todas ellas; en especial a Tere, donde quiera que esté. Del mismo modo, agradezco a la familia de mi esposo que me ha acogido tan cariñosamente. A todos ellos: ¡Gracias!

Índice

Índice de figuras	v
1. Introducción.	1
<i>Materiales semiconductores.</i>	2
<i>Materiales nanoestructurados</i>	4
Antecedentes.	7
Hipótesis.	11
Objetivos	13
<i>Objetivo general</i>	13
<i>Objetivos específicos</i>	13
2. Metodología y equipo empleado.	15
2.1 <i>Películas delgadas nanoestructuradas de PbS.</i>	17
2.2 <i>Nanopartículas</i>	17
2.2.1 <i>Nanopartículas de PbS</i>	18
2.2.2 <i>Nanopartículas de sulfuro y selenuro de níquel</i>	19
2.3 <i>Material de laboratorio</i>	20
2.4 <i>Equipo de caracterización</i>	20
3. Películas delgadas nanoestructuradas de Sulfuro de Plomo	23

<i>3.1 Difracción de rayos X</i>	27
<i>3.2 Microscopio electrónico de barrido</i>	34
<i>3.3 Espectroscopía Raman</i>	40
<i>3.4 Espectroscopía UV-visible.</i>	41
4. Nanopartículas de Sulfuro de Plomo	43
<i>4.1. Microscopia electrónica de transmisión</i>	46
<i>4.2. Espectroscopía UV-visible.</i>	51
5. Nanopartículas de Sulfuro de Níquel y de Selenuro de Níquel	55
<i>5.1 Microscopio electrónico de transmisión.</i>	59
<i>5.2 Espectroscopía UV-visible.</i>	64
6. Conclusiones	67
Trabajo a futuro	71
Bibliografía	73
Artículo publicado	77

Índice de figuras

Figura 1. Teoría de bandas para los diferentes tipos de material.	3
Figura 2. Patrones XRD de las películas delgadas de PbS elaboradas con tioacetamida a tiempos de exposición de a) 60 min, b) 90 min.	27
Figura 3. Patrones XRD de las películas delgadas de PbS elaboradas con tiourea a tiempos de exposición de a) 15 min, b) 30 min.	28
Figura 4. Gráficas originales obtenidas con el difractor de rayos X.	31
Figura 5. Patrones XRD de las películas delgadas de PbS a) Con tioacetamida a 60 min, b) Con tioacetamida a 90 min, c) Con tiourea a 15 min, d) Con tiourea a 30 min.	32
Figura 6. Vista superior con una magnificación de 10,000x, para películas de PbS elaboradas con: tioacetamida para una exposición de 60min (a) y 90min (b), y tiourea para 15min (c) y 30min (d).	35
Figura 7. Vista superior con una magnificación de 100,000x. para películas de PbS elaboradas con: tioacetamida para una exposición de 60min (a) y 90min (b), y tiourea para 15min (c) y 30min (d).	36
Figura 8. Micrografías de la sección transversal de películas de PbS elaboradas con: tioacetamida para una exposición de 60min (a) y 90min (b), y tiourea para 15min (c) y 30min (d).	37
Figura 9. Distribución elemental en las películas delgadas de PbS elaboradas con tioacetamida para ambos tiempos de exposición: a) y c) plomo, b) y d) azufre, respectivamente.	38
Figura 10. Distribución elemental en las películas delgadas de PbS elaboradas con tiourea para ambos tiempos de exposición: a) y c) plomo, b) y d) azufre, respectivamente.	39
Figura 11. Espectroscopía de dispersión Raman para las películas delgadas sintetizadas con tioacetamida, con tres valores característicos que corresponden al compuesto PbS.	40
Figura 12. a) Comparativo de la absorción y la transmisión para las películas delgadas de PbS, y b) soporte gráfico del cálculo para la brecha de energía prohibida.	41
Figura 13. Micrografías TEM para la formulación PbS-1 a escalas de trabajo de 1 μ m.	46
Figura 14. Micrografía de HRTEM y su correspondiente FFT para la formulación PbS-1.	47
Figura 15. Micrografías TEM para la formulación PbS-2 a escalas de trabajo de 100nm y 50nm.	47
Figura 16. Micrografías TEM para la formulación PbS-2 a escalas de trabajo de 100nm y 50nm.	48
Figura 17. Micrografía HRTEM e imagen de difracción para PbS-2.	48
Figura 18. Micrografías TEM de las nanopartículas de PbS a diferentes escalas de trabajo.	49
Figura 19. Formulación PbS-3 a) Micrografía HRTEM mostrando algunas nanopartículas, b) Micrografía HRTEM donde se indica la distancia interplanar, c) Espacio recíproco de la micrografía.	50
Figura 20. Absorción y transmisión para partículas de PbS-1.	51
Figura 21. Gráfica de la absorción vs energía para las partículas de PbS-1.	52

<i>Figura 22. Obtención de la brecha de energía prohibida para las partículas PbS-1.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 23. Comportamiento de la absorción y transmisión para las partículas PbS-3.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 24. Soporte gráfico para el cálculo de la brecha de energía prohibida con el método de Tauc.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 25. Micrografías TEM y HRTEM de nanopartículas de NiS.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 26. Micrografía HRTEM y su FFT para nanopartículas de NiS.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 27. Micrografías TEM y HRTEM de las nanopartículas de NiSe.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 28. Micrografía HRTEM y su FFT para nanopartículas de NiSe.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 29. Diagramas de difracción de electrones para nanopartículas de NiS y NiSe.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 30. Respuestas ópticas para nanopartículas de NiS y NiSe. Las líneas continuas rojas y negras corresponden a la respuesta de transmisión de las nanopartículas de NiS y NiSe, respectivamente. Las líneas discontinuas rojas y negras representan la respuesta de absorción para las nanopartículas de NiS y NiSe, respectivamente. De manera similar, las líneas continuas cian y verde corresponden a la respuesta de reflectividades NiS y NiSe, respectivamente.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 31. Las energías de banda prohibida, las líneas sólidas roja y negra corresponden a las nanopartículas de NiS y NiSe, respectivamente.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 32. Índice de refracción para ambos sistemas de nanopartículas, NiS y NiSe. Las líneas sólidas rojas y negras corresponden a las nanopartículas de NiS y NiSe, respectivamente.....</i>	<i>¡Error! Marcador no definido.</i>

1. Introducción.

Esta investigación se centra en desarrollar procesos químicos para la elaboración de películas delgadas nanoestructuradas de sulfuro de plomo (PbS), nanopartículas de sulfuro de plomo (PbS), nanopartículas de sulfuro de níquel (NiS) y nanopartículas de selenuro de níquel (NiSe), y realizar su caracterización fundamental para verificar la identidad de los compuestos obtenidos y sus propiedades ópticas. Este trabajo propone una técnica de primeros principios para sintetizar estos materiales, con condiciones ambientales o cercanas a ellas, pocos reactivos, tiempos de reacción cortos y bajo costo. Comencemos por hablar un poco de estos materiales.

Materiales semiconductores.

En la naturaleza, existen diferentes tipos de materiales, los cuales se pueden clasificar según su conductividad eléctrica por: aislantes, conductores o semiconductores.

Conductores:

Los materiales conductores, son aquellos donde los electrones se encuentran ligados al núcleo del átomo muy débilmente, por lo que la resistencia al flujo de electrones es baja y la corriente eléctrica fluye fácilmente, es decir, la conductividad es alta.

Aislantes:

Los materiales aislantes, son aquellos materiales donde los electrones se encuentran fuertemente ligados al núcleo del átomo, por lo que existe mucha resistencia a la corriente eléctrica, es decir, la conductividad eléctrica es baja.

Semiconductores:

Los semiconductores, son materiales que se pueden comportar como aislantes, pero también como conductores. Esto depende de las características del material y las condiciones en las que trabaje un semiconductor.

Podemos observar esto desde la teoría de bandas, apreciando la separación entre la banda de valencia y la banda de conducción. Como se muestra en la

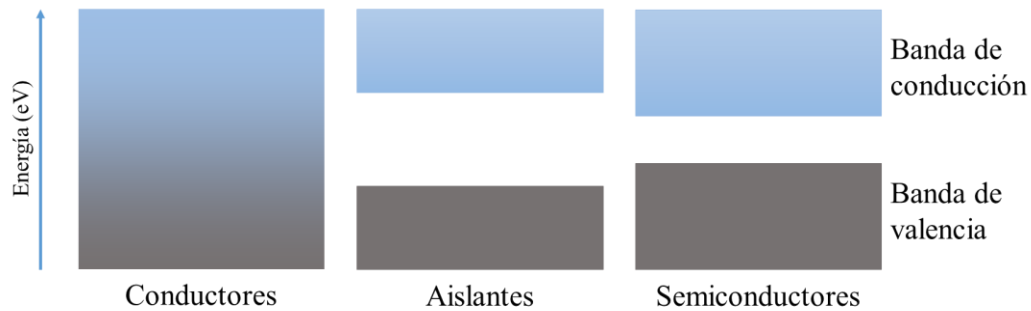


Figura 1, en los materiales conductores, ambas bandas de energía se encuentran unidas, mientras que, en los aislantes, existe una energía de banda prohibida. En el punto intermedio, se encuentran los materiales semiconductores, donde la energía de banda prohibida se reduce. Se dice que un material es aislante, si la energía de banda prohibida es mayor a los 4 eV, mientras que para los semiconductores debe ser menor a los 4 eV.

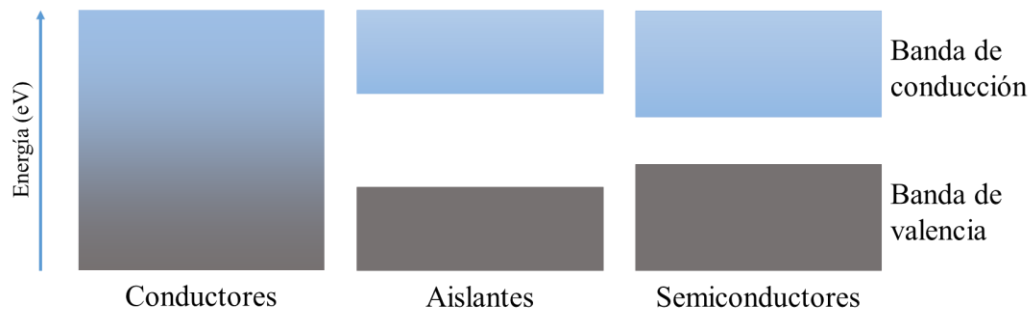


Figura 1. Teoría de bandas para los diferentes tipos de material.

Los materiales semiconductores pueden ser clasificados como: materiales semiconductores puros o compuestos. Los semiconductores puros, son los que están constituidos por un solo átomo como el silicio y el germanio, mientras que los materiales compuestos son los que se encuentran constituidos por 2 o más elementos de la tabla periódica.

Dentro de los materiales semiconductores compuestos, se encuentran los calcogenuros, siendo muy utilizados en la industria para diferentes componentes opto electrónicos.

Materiales nanoestructurados

Decimos que un material es nanoestructurado, cuando sus propiedades cambian al reducir su tamaño. Dicho de otra manera: si tenemos un material, que ha reducido su tamaño, tal que, sus propiedades cambian, entonces podemos decir que ese material es nanoestructurado. Esto sucede porque la relación volumen-superficie (del material) se ve afectado a tal grado, que existe un confinamiento cuántico, lo que afecta el comportamiento de los átomos en su interior, ya que los niveles de energía pasan a ser discretos.

Por lo general, en la vida cotidiana, se observan objetos o cuerpos, en los que la superficie es menor a su volumen (en bulto). En un material nanoestructurado, el volumen es tan pequeño que, la superficie viene siendo mayor. ¿En qué afecta esto? Cuando un cuerpo tiene un volumen tan reducido, entonces sus electrones no podrán comportarse de la misma manera que si estuvieran en el bulto. Es decir, sus propiedades siendo nanoestructurados, varían respecto a las propiedades cuando se encuentran en el bulto.

El confinamiento cuántico puede presentarse en 1, 2 o 3 dimensiones, de tal manera que, dependiendo el tipo de confinamiento, es como cambiarán sus propiedades. En particular, cuando tenemos un material semiconductor confinado en las 3 dimensiones, podemos hablar de puntos cuánticos, los cuales se caracterizan en un aumento significativo en la energía de banda prohibida, respecto a la del bulto. En este caso, necesitaríamos mayor energía para poder excitar a los electrones dentro del material, emitiendo de manera muy definida en un cierto color, con un corrimiento al azul, conforme más pequeño es el punto cuántico.

El cambio en la energía de banda prohibida de los materiales semiconductores nanoestructurados, los hace aptos para determinados dispositivos electrónicos, y de hecho estos materiales son empleados en una gran variedad de dispositivos que se emplean en la

vida cotidiana [1-4], como ejemplo podemos mencionar a las celdas solares, diodos emisores de luz (LEDs), sensores infrarrojos, etc. Estas aplicaciones innovadoras de los materiales nanoestructurados, han generado investigaciones para tratar de mejorarlos desde la búsqueda de nuevos procesos de bajo costo, que sean más eficaces y que presenten nuevas propiedades optoelectrónicas.

Antecedentes.

Desde 1948, existen patentes de fotoceldas de PbS por R. J. Cashman [5]. Se pueden encontrar trabajos donde se elaboran celdas solares con diferentes estructuras [6,7]. Hay trabajos donde los detectores se producen con fotoconductores de puntos cuánticos coloidales de PbS [8]. En 2017, Priyanka realizó la síntesis de nanopartículas de PbS biológicamente y la aplicó para detectar arsénico (III) en agua [9]. Además, los puntos cuánticos de PbS se han utilizado como materiales de contraste en estudios de tumores de laboratorio, comprobando su baja citotoxicidad [10].

También existen diferentes métodos para la elaboración de películas delgadas de PbS, como la deposición química en fase vapor asistida por aerosol [11], en la que se emplea un depósito al vacío y/o altas temperaturas para llevarse a cabo. O bien el depósito por pulverización catódica por radiofrecuencia [12], que implica también el uso de una cámara de vacío. O la deposición en baño químico [13] que también es una técnica muy empleada debido a su fácil manejo. En cuanto a este último, podemos encontrar en la literatura, diferentes reactivos a emplear, cambiando la fuente metálica, la fuente del calcógeno, o bien alguno de los otros componentes.

Específicamente, existen trabajos de investigación como el de Meng y sus colaboradores [14] quienes sintetizaron nanocristales de sulfuro de plomo por medio de una técnica mecanoquímica, empleando óxido de plomo como fuente de plomo y sulfuro de sodio como fuente de azufre, en ese trabajo se lleva a cabo una molienda por 60 minutos obteniendo materiales con una energía de banda prohibida rondando los 3.9eV. También está la síntesis química de nanopartículas de los diferentes calcogenuros de plomo, como la realizada por Miskin [15] quienes llevan a cabo reacciones con diferentes fuentes de plomo y calcógenos con el fin de controlar el tamaño de la partícula. Inclusive se han llevado a cabo biosíntesis bacteriana verde de nanocristalitos de sulfuro de plomo [16] logrando tamaños alrededor de

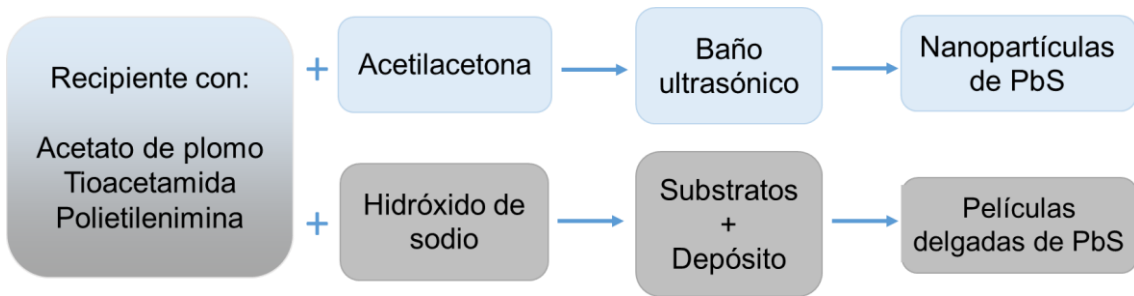
los 5nm, con una energía de banda prohibida de 4.36eV lo cual confirma el confinamiento cuántico.

Del mismo modo para el níquel, se han preparado nanopartículas de sulfuro de níquel (NiS) en un sistema de microemulsión de agua en aceite (w/o) conteniendo ésteres de sacarosa como tensioactivos, obteniendo nanopartículas de sulfuro de níquel entre 3nm y 12nm [17]. Por su parte, las nanopartículas de selenuro de níquel han sido sintetizadas utilizando, un método solvotérmico modificado, cambiando los tiempos de reacción, el pH y el solvente, encontrando diferentes fases o estructuras del selenuro de níquel [18], así como el trabajo de Moloto y sus colaboradores, que eligieron 3 métodos diferentes para sintetizar nanopartículas de selenuro de níquel, obteniendo estructuras diferentes para cada método [19].

Para este trabajo de investigación, se implementó una técnica que resulta útil para sintetizar tanto películas delgadas de PbS, como nanopartículas de PbS, NiS y NiS. Esta técnica consiste en obtener una solución acuosa agregando básicamente: una fuente metálica, fuente del calcógeno, un agente complejante y un diluyente. Una de las ventajas de esta técnica se lleva a cabo sin necesidad de vacío, temperaturas o presiones extremas, es decir, se logra a presión ambiental y temperatura ambiente, excepto por el caso de las películas delgadas de PbS, que requieren de una temperatura de sólo 50°C para su elaboración. De igual manera, el equipo empleado para llevar a cabo las diferentes síntesis es equipo básico de laboratorio.

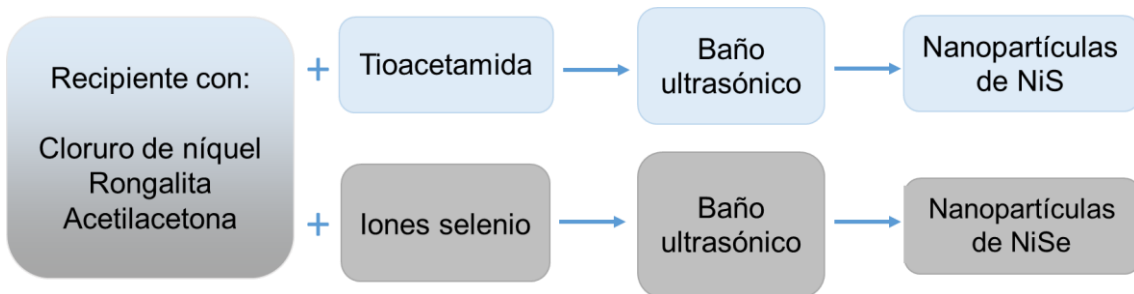
El Esquema 1 muestra como la solución acuosa para la síntesis de películas delgadas de PbS y la solución acuosa para la síntesis de las nanopartículas de PbS comparten casi todos sus reactivos, la diferencia consiste en que las películas delgadas no emplean acetilacetona, pero sí requieren de un estabilizador de pH. También podemos observar que la síntesis de las nanopartículas sólo requiere de un recipiente y el baño ultrasónico. De la misma manera, las películas delgadas sólo emplean un recipiente con los sustratos y la placa de calentamiento.

Esquema 1. Diagrama de síntesis para obtener nanopartículas de PbS o películas delgadas de PbS.



Por otra parte, el Esquema 2, muestra la similitud en los reactivos para las síntesis de las nanopartículas de NiS y NiSe, diferenciándose únicamente en la fuente del calcógeno. Y empleando el mismo equipo de laboratorio para su elaboración: Baño ultrasónico.

Esquema 2. Diagrama de síntesis para obtener nanopartículas de NiS o NiSe.



Hipótesis.

Es posible elaborar nanopartículas y películas delgadas nanoestructuradas de calcogenuros de plomo y de níquel, en específico: nanopartículas y películas delgadas nanoestructuradas de sulfuro de plomo, nanopartículas de sulfuro de níquel y nanopartículas de selenuro de níquel; mediante procedimientos muy simplificados que requieren de equipo de laboratorio básico, empleando métodos fisicoquímicos de primeros principios, con un mínimo de material, bajos costos y condiciones ambientales o cercanas a ellas.

Objetivos

Objetivo general

Obtener nanopartículas y películas delgadas nanoestructuradas de calcogenuros de plomo y de níquel por técnicas físico químicas. Caracterizar los materiales obtenidos con el fin de conocer su tamaño, morfología, respuesta óptica, entre otros.

Objetivos específicos

- Elaborar películas delgadas nanoestructuradas de sulfuro de plomo (PbS) por el método de baño químico, empleando la menor cantidad tanto de material de laboratorio como de reactivos, a condiciones ambientales o cercanas a éstas.
- Elaborar nanopartículas de sulfuro de plomo (PbS) utilizando principalmente los reactivos empleados para elaborar las películas delgadas de sulfuro de plomo, el mínimo de material de laboratorio, y sintetizando a condiciones ambientales.
- Elaborar nanopartículas de sulfuro de níquel (NiS) empleando la menor cantidad tanto de material de laboratorio como de reactivos, a condiciones ambientales o cercanas a éstas.
- Desarrollar una solución que contenga iones selenio, aun cuando ya se cuenta con ella, se buscará una forma más práctica de desarrollarla.

- Elaborar nanopartículas de selenuro de níquel (NiSe) utilizando principalmente los reactivos empleados para elaborar las nanopartículas sulfuro de níquel, el mínimo de material de laboratorio, y sintetizando a condiciones ambientales.
- Caracterizar cada uno de los materiales obtenidos.

2. Metodología y equipo empleado.

Existen diferentes métodos para obtener los materiales nanoestructurados. Estos se clasifican fundamentalmente de dos tipos: que son elaboración del material por fragmentación, conocido como up to down, y por otro lado, la elaboración por coalescencia atómica o molecular, conocido como down to up. En este trabajo, nosotros empleamos el down to up, tanto para elaborar nanopartículas como para elaborar las películas delgadas nanoestructuradas.

Entre las diferentes técnicas para sintetizar nanopartículas, se encuentran: sol-gel, procesos de precipitación, procesos hidrotérmicos, entre otros. Mientras que para elaborar películas delgadas podemos encontrar técnicas como la deposición por baño químico, spray coating, spin-coating e inkjet printing entre otros.

Para este trabajo, se eligieron técnicas de síntesis que implicaran pocos reactivos, equipo de laboratorio simple, que la reacción se llevaran a cabo en corto tiempo y a condiciones ambientales o cercanas a ellas. El método consiste principalmente en una solución acuosa que contiene un diluyente, un agente complejante, una fuente metálica y una fuente calcogenoide, para cada uno de los materiales, como se enlista en la tabla.

Tabla 1. Reactivos empleados para la elaboración de materiales calcogenuros, plomo y níquel.

Elaboración de calcogenuros nanoestructurados		
Reactivos	Películas delgadas	Partículas
Fuente metálica	✓	✓
Fuente calcogenoide	✓	✓
Agente complejante	✓	✓
Diluyente	✓	✓
Estabilizador de pH	✓	✗

En la Tabla 1 se plasma la base para elaborar nuestros materiales calcogenuros, ya sea como películas delgadas nanoestructuradas o nanopartículas. Prácticamente, la única diferencia es el reactivo para mantener el pH, en el caso de que el material a sintetizar sea en película delgada. Dependiendo si se elaborarán sulfuros o selenuros, es como se elige el

calcogenuro. O bien, si se hará un calcogenuro de plomo o de níquel, se elige la fuente metálica según sea el caso.

A continuación, se explican en específico, las formulaciones utilizadas para la síntesis de cada material, los precursores, el material de laboratorio y el equipo utilizado para la caracterización.

2.1 Películas delgadas nanoestructuradas de PbS.

Las películas delgadas de PbS se sintetizaron mediante deposición en baño químico sobre un sustrato de vidrio, marca Corning. Se usó un vaso de precipitados de 100 ml como reactor, primero se vertieron 5 ml de acetato de plomo (0.5 M), después 5 ml de polietilenimina (x M), luego 5 ml de hidróxido de sodio (2 M), siguiendo con 5 ml de tioacetamida (0.1 M) y finalmente se añaden 40 ml de agua desionizada. En este sistema, el hidróxido de sodio tiene el propósito de mantener el pH, el acetato de plomo es la fuente de plomo, la polietilenimina es el agente complejante y la fuente de azufre es la tioacetamida. La temperatura de deposición fue de 50 ° C. Los sustratos de vidrio se colocaron en posición vertical durante 60 minutos. La película fina de PbS depositada tiene un color oscuro, casi negro, y presenta un comportamiento bien adherido al sustrato y reflectante.

2.2 Nanopartículas

Los materiales en forma de nanopartículas fueron elaborados a través de una técnica simple perteneciente al campo de la química blanda, los cuales implican un uso mínimo de altas temperaturas y presiones. En nuestro caso, la técnica consiste en verter los reactivos en un recipiente y después llevarlo a un baño ultrasónico. Los procesos resultantes son muy similares, con la diferencia en la fuente metálica o la fuente de calcogenuro, según sea el caso.

2.2.1 Nanopartículas de PbS

La preparación de las nanopartículas de PbS comienza agregando 10 ml de acetilacetona (0.025 M) al reactor (tubo de ensayo de 30 ml). A continuación, se añade 1 ml de acetato de plomo (0,5 M), seguido de 1,5 ml de polietilenimina (x M) y finalmente 1 ml de tioacetamida (0,1 M). Una vez añadidos los reactivos, el tubo de ensayo se colocó en un baño ultrasónico durante 20 minutos a temperatura ambiente de 24 °C. Pasado ese tiempo, se observaron cambios de color hasta que el color se estabilizó alrededor de los 30 minutos. Cabe mencionar que la polietilenimina es un compuesto ramificado que dificulta los cálculos de molaridad. Sin embargo, la molaridad "x M" se obtuvo disolviendo 3,5 mililitros de polietilenimina pura en 50 ml de agua desionizada. Por otra parte, la acetilacetona tiene un doble propósito, funcionar como acomplejante y como dispersante; el acetato de plomo es la fuente de plomo, la polietilenimina es el agente complejante y la fuente de azufre es la tioacetamida.

Esquema 3. Metodología empleada para elaborar películas delgadas de PbS.



2.2.2 Nanopartículas de sulfuro y selenuro de níquel

Para el caso de las nanopartículas de sulfuro de níquel comenzamos agregando 10 ml de acetilacetona (0.025 M) al reactor (tubo de ensayo de 30 ml), a continuación, se añade 2 ml de cloruro de níquel (0.1 M), seguido de 0.1 ml de rongalita (1 M) y concluyendo nuevamente con 0.1 ml de tioacetamida (0.1 M) como fuente de azufre. Una vez añadidos los reactivos, el tubo de ensayo se colocó en un baño ultrasónico durante 20 minutos a temperatura ambiente.

Esquema 4. Metodología empleada para la síntesis de nanopartículas de PbS.



Para el caso de las nanopartículas de selenuro de níquel comenzamos agregando al tubo de ensayo 10 ml de agua desionizada, más 2 ml de acetilacetona (0.025 M), a continuación, se añade 1 ml de cloruro de níquel (0.1 M), seguido de 0.2 ml de rongalita (1 M) y concluyendo nuevamente con 0.1 ml de iones selenio. Cabe mencionar que en el laboratorio se elaboraron previamente una solución con iones selenio. Una vez añadidos los reactivos, el tubo de ensayo se colocó en un baño ultrasónico durante 20 minutos a temperatura ambiente.

Esquema 5. Metodología empleada para la síntesis de nanopartículas de NiS y NiSe.



2.3 Material de laboratorio

Para la elaboración de las películas delgadas se utiliza una placa de calentamiento y un recipiente con agua para mantener la temperatura del baño químico; de tal manera que, el vaso de precipitados con los reactivos y los sustratos de vidrio se sumergen en el agua caliente.

Por otro lado, para sintetizar las nanopartículas, ya sean sulfuro de plomo o sulfuro/selenuro de níquel, solo se requiere un baño ultrasónico, de tal forma que, los reactivos se agregan al tubo de ensayo y luego el tubo se coloca en el baño de ultrasonidos durante unos minutos.

2.4 Equipo de caracterización

Existen varios equipos para caracterizar los diferentes materiales nanoestructurados, los cuales se eligen dependiendo la información que se quiera obtener, ya sea su morfología, composición, estructura cristalina, respuesta óptica, etc. Los materiales sintetizados para este trabajo de tesis fueron caracterizados en los siguientes equipos:

Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

Este microscopio trabaja haciendo pasar un haz de electrones a través de la muestra y es tan poderoso que puede llegar a escalas de 5 nm con una buena resolución por lo que inclusive se pueden dejar ver los planos cristalinos del material. Las micrografías obtenidas nos pueden dar información de la morfología del material a diferentes escalas de trabajo, las distancias interplanares en angstroms, los patrones de difracción en el espacio de von Laue y el tamaño del material observado. Las micrografías, patrones de difracción y micrografías de alta resolución HRTEM de nanopartículas de sulfuro de plomo o sulfuro/selenuro de níquel, se obtuvieron con un microscopio electrónico de transmisión modelo JEM 2010F.

Microscopio electrónico de barrido (SEM).

Este otro microscopio es también muy potente, pero a diferencia del TEM, este microscopio manda un haz de electrones que va recorriendo la muestra, con lo que recoge información de ella. Con este microscopio se puede obtener información como morfología, mapeo, sección transversal, entre otros. Las micrografías de las películas delgadas, el mapeo y las secciones transversales se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido modelo JSM-7800F.

Difracción de rayos X (XRD).

Esta técnica nos da información de la estructura cristalina del material, a través de los índices de Miller. La forma en la que mide, es mandando un haz de rayos X a la muestra, y al llegar a ella, se encuentra con un arreglo en la estructura cristalina, que lo hará rebotar en ciertas direcciones, dando lugar a un histograma dependiente del ángulo. Esta caracterización, tiene su fundamento en la ley de Bragg. Los patrones de XRD de las películas delgadas se registraron mediante un difractómetro de rayos X con radiación Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Espectroscopía UV-visible.

Esta técnica nos da información de la respuesta óptica del material, esto es: absorción, transmisión, reflexión. Las respuestas ópticas de todos los materiales se midieron con el espectrofotómetro VWR modelo UV-6300PC. Una de las ventajas de esta caracterización es que nos permite calcular la energía de banda prohibida a través del método de Tauc.

Espectroscopía Raman

Este equipo nos da información de los modos de vibración de las moléculas de la muestra. Se utilizó el espectrofotómetro Raman modelo Horiba LabRam HR para obtener los espectros Raman.

*3. Películas delgadas nanoestructuradas de
Sulfuro de Plomo*

En este capítulo, nos enfocaremos en las películas delgadas nanoestructuradas de sulfuro de plomo (PbS). El PbS es un material semiconductor con una energía de banda prohibida en el bulto de 3.7 eV y que, al pasar a ser nanoestructurado, puede llegar a tener desde el infrarrojo (~800) hasta el ultravioleta (~400); por lo que su utilidad se diversifica, y pueden ser empleados en una amplia gama de dispositivos electrónicos. En particular, las películas delgadas son muy utilizadas, principalmente para elaborar celdas solares.

Se elaboraron películas delgadas nanoestructuradas de PbS con el método de deposición por baño químico (DBQ por sus siglas en inglés), a presión ambiental y una temperatura de 50°C. El pH se mantuvo alrededor de 11,8, similar a los valores reportados [20]. Los reactivos, material y equipo de laboratorio empleado para llevar a cabo este método, se enlista en la siguiente Tabla 2:

Tabla 2: Material empleado para la elaboración de películas delgadas de PbS.

Películas delgadas de PbS		
Reactivos	Material	Equipo de laboratorio
Fuente de plomo	Sustratos de vidrio	Placa de calentamiento
Fuente de azufre	Vasos de precipitado	Termómetro
Agente complejante	Recipiente para baño María	Secador de aire
Estabilizador de pH	Toallas ópticas	
Agua desionizada	Algodón	
	Acetona	
	Alcohol isopropílico	

En este trabajo, se presentan 4 tipos de películas delgadas: las elaboradas con tioacetamida como fuente de azufre, a 2 tiempos diferentes (60 min y 90 min) y las elaboradas con tiourea como fuente de azufre, a 2 tiempos diferentes (15 min y 30 min). En cuanto a los demás reactivos, todas ellas fueron elaboradas con: acetato de plomo como fuente de plomo, polietilenimina como agente complejante y para mantener el pH se eligió un ingrediente libre de amonio, por lo que empleamos el hidróxido de sodio. En la Tabla 3 se muestran las formulaciones y tiempos de exposición empleados.

Tabla 3. Formulaciones empleadas para elaborar las películas delgadas de PbS.

Películas delgadas de PbS	
Formulación 1	Formulación 2
Acetato de plomo	Acetato de plomo
Polietilenimina	Polietilenimina
Hidróxido de sodio	Hidróxido de sodio
Tioacetamida	Tiourea
Agua	Agua
Baño María a 50°C	Baño María a 50°C
PbS 2.1 se elaboró en 60 min	PbS 27-1 se elaboró en 15 min
PbS 2.2 se elaboró en 90 min	PbS 27-2 se elaboró en 30 min

Cabe mencionar que, antes de realizar el procedimiento para elaborar las películas delgadas debemos contar con sustratos de vidrio limpios. Existen diferentes técnicas para la limpieza de los sustratos de vidrio, en particular nosotros utilizamos un par de técnicas para las películas elaboradas. Y que se muestra en la Tabla 4:

Tabla 4. Técnicas empleadas para la limpieza de los sustratos.

Limpieza de sustratos	
Técnica 1	Técnica 2
Lavar con agua y jabón	Lavar con agua y jabón
Enjuagar con agua	Enjuagar con agua
15 min en baño ultrasónico con agua	15 min en baño ultrasónico con agua
Enjuagar con acetona	Ecurrir
Llevar al horno a 150°C por 10 min	Secar con toallas ópticas con alcohol isopropílico

Para ser más específicos podemos decir que para elaborar las películas delgadas se realizan los siguientes pasos:

1. Limpieza de sustratos de vidrio.
2. Calentamiento de un recipiente con agua (baño María) con la ayuda de una placa de calentamiento.
3. Se colocan los reactivos dentro del vaso de precipitados, uno a uno.

4. El vaso de precipitados es colocado en el baño María con la temperatura deseada y estable.
5. Se colocan los sustratos de vidrio en forma vertical, tomando uno de estos para realizar pruebas.
6. Verificar, con el sustrato de prueba, que se forme la película.

Existen diferentes técnicas para caracterizar las películas delgadas nanoestructuradas, en particular, nosotros en particular, elegimos caracterizar el material obtenido con:

- Difractómetro de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) ya que nos proporciona información de la estructura cristalina del material, con la cual además, podemos conocer el tamaño promedio de los cristalitas con los que se constituye la película delgada.
- Microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) con el cual podemos obtener micrografías que muestran la morfología del material, así como el espesor de la película.
- Espectrómetro UV-visible, que nos proporciona la respuesta óptica del material, y a partir de ella, podemos obtener el valor de la energía de banda prohibida.
- Espectrómetro Raman, que nos proporciona información del compuesto para corroborar la identificación del material sintetizado.

3.1 Difracción de rayos X

Comencemos por la caracterización por difracción de rayos X ya que es una de las más importantes, puesto que nos da información acerca de los planos cristalinos del material observado y, por ende, los índices de Miller, para poder corroborar la estructura cristalina del material.

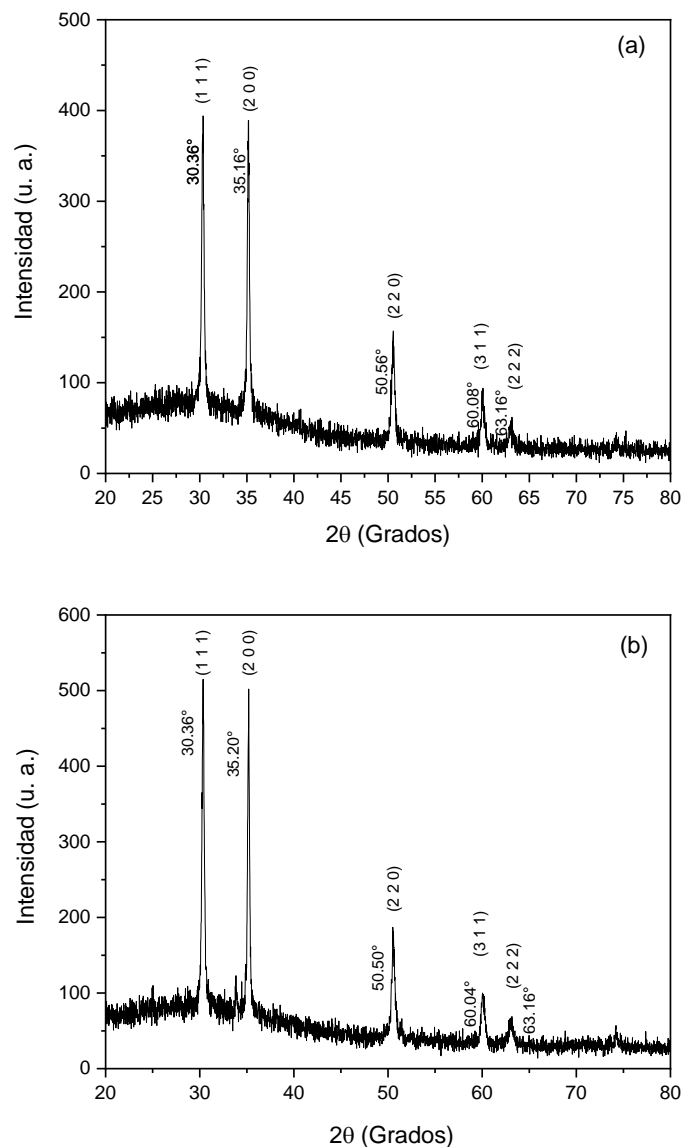


Figura 2. Patrones XRD de las películas delgadas de PbS elaboradas con tioacetamida a tiempos de exposición de a) 60 min, b) 90 min.

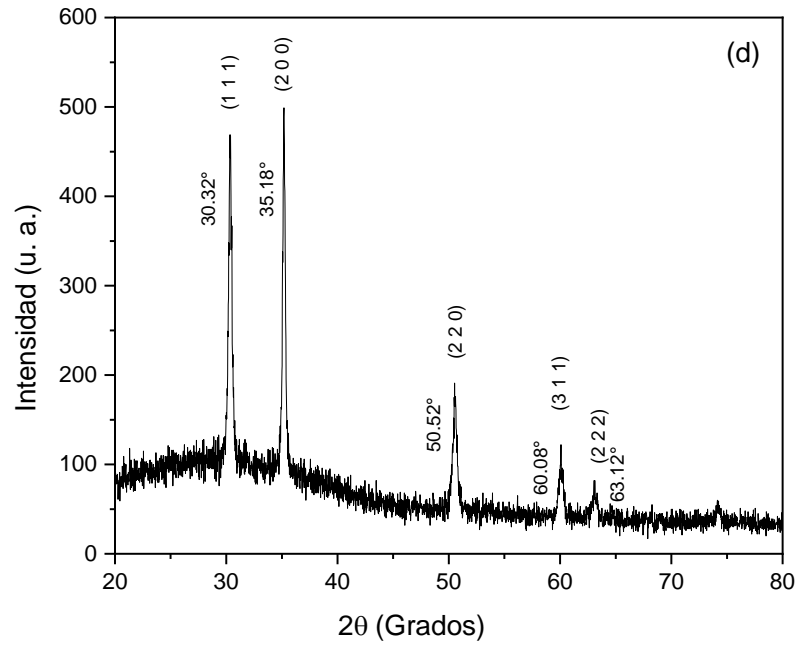
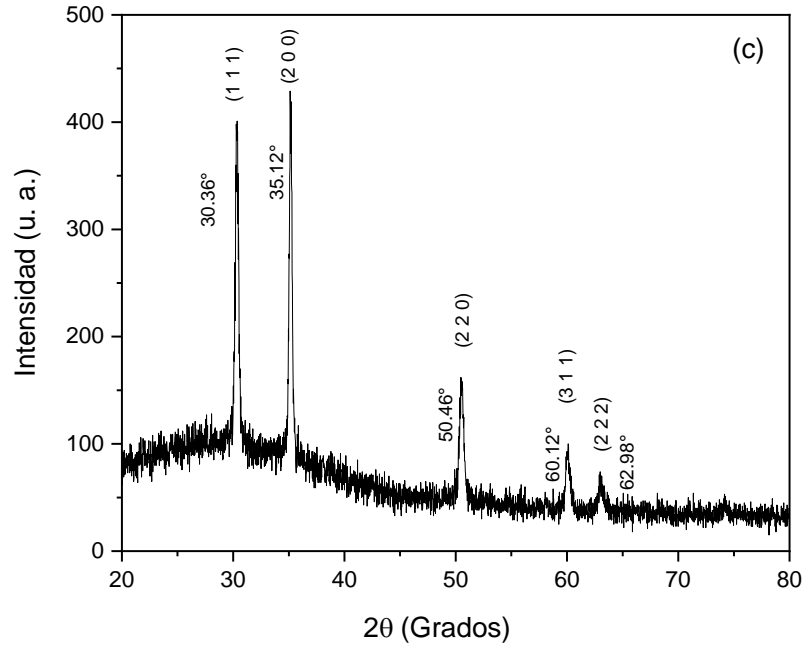
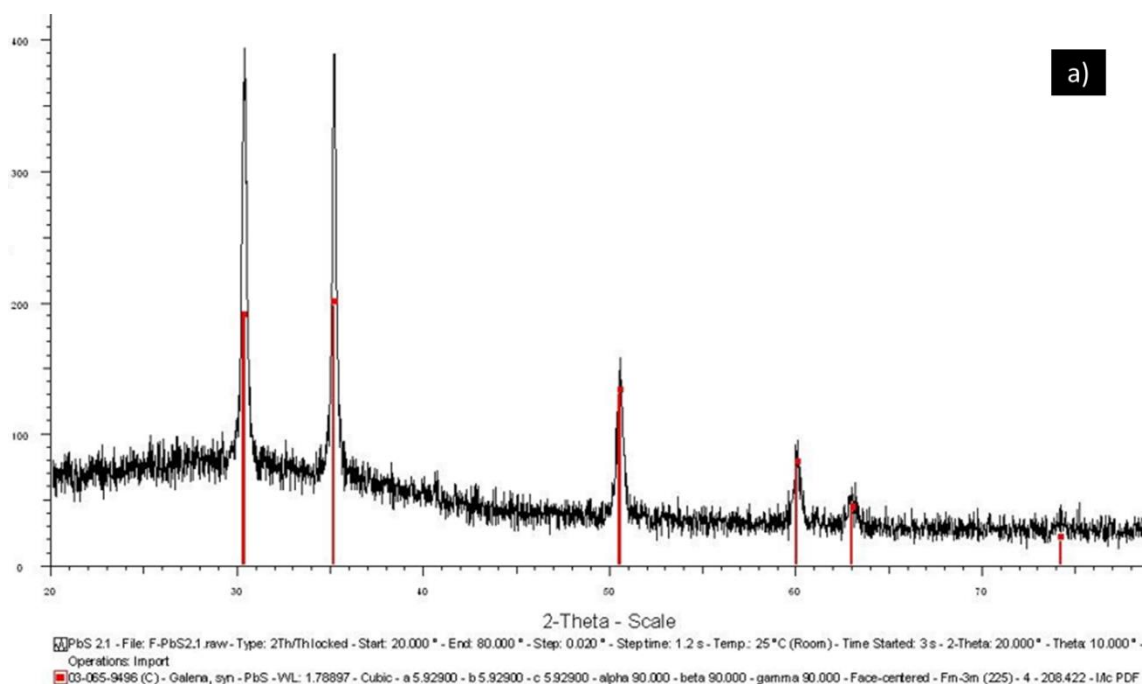
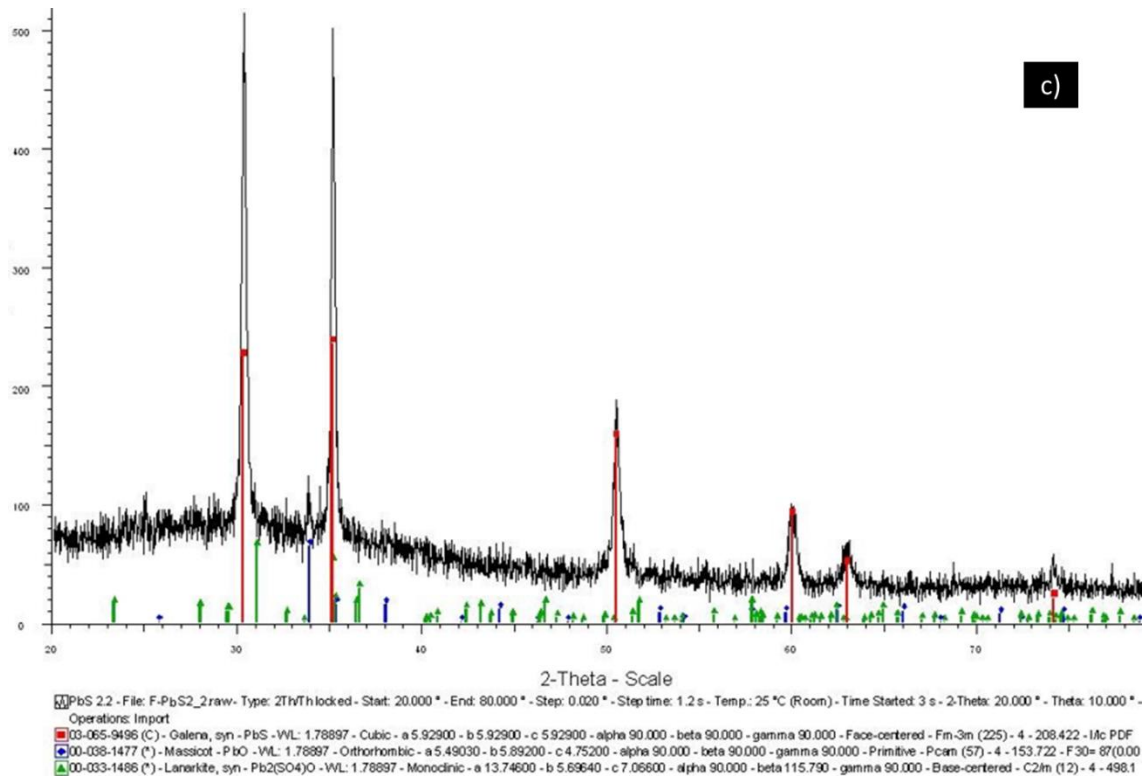
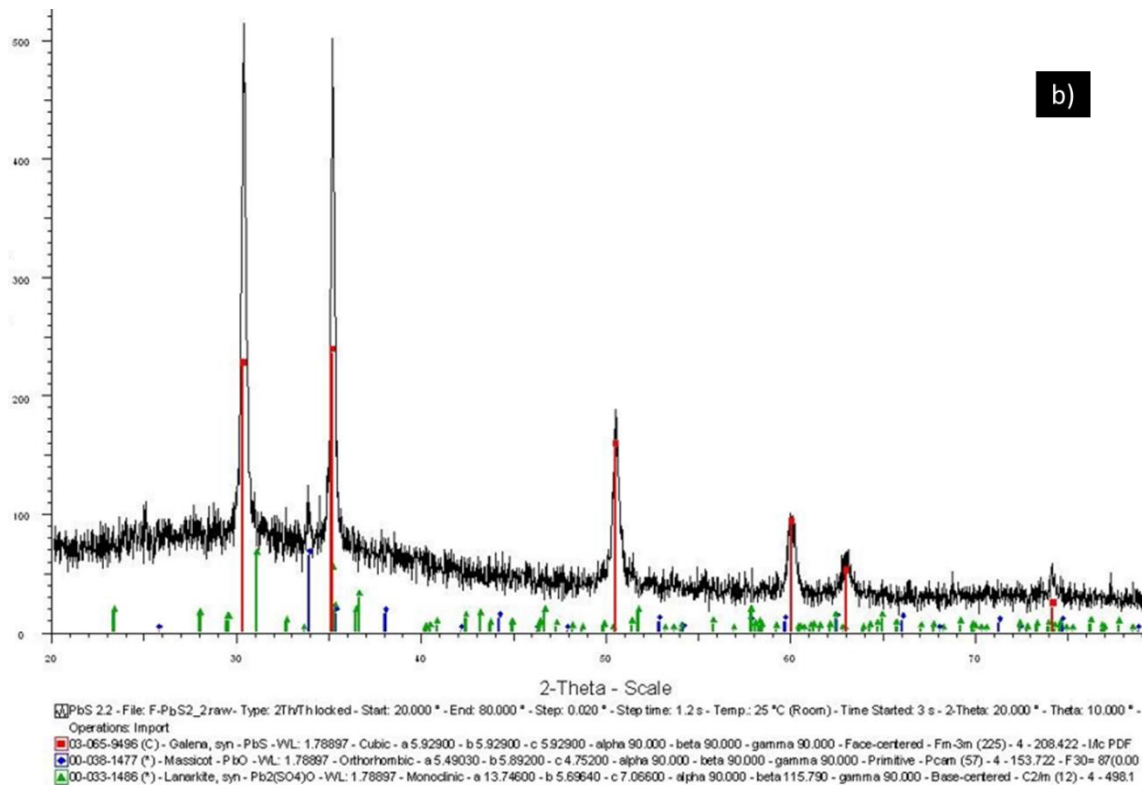


Figura 3. Patrones XRD de las películas delgadas de PbS elaboradas con tiourea a tiempos de exposición de a) 15 min, b) 30 min.

Las figuras 2-3, muestran los patrones de difracción obtenidos para ambas formulaciones (tioacetamida y tiourea, respectivamente) y a diferentes tiempos. De estas imágenes, podemos observar de primera instancia, una buena definición de los picos en $2\theta = 30^\circ$, 35° , 50° , 60° , and 63° para cada una de las películas, estos picos concuerdan con los planos cristalinos correspondientes al sulfuro de plomo (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) and (2 2 2) respectivamente; y que corresponden a la forma cúbica del PbS. Es decir, el sulfuro de plomo presenta picos en estos planos cristalográficos, los cuales se deben a la estructura cristalina del material que, en el caso del sulfuro de plomo, es de forma cúbica y que se encuentra identificada en diferentes PDF (Powder Diffraction File), en particular, nuestro material fue identificado con el PDF 65-9496 perteneciente al sulfuro de plomo[21], para cada una de las películas delgadas, con el software del difractor de rayos X, lo cual se puede observar en las imágenes obtenidas directamente del equipo, mostradas en la Figura 4:





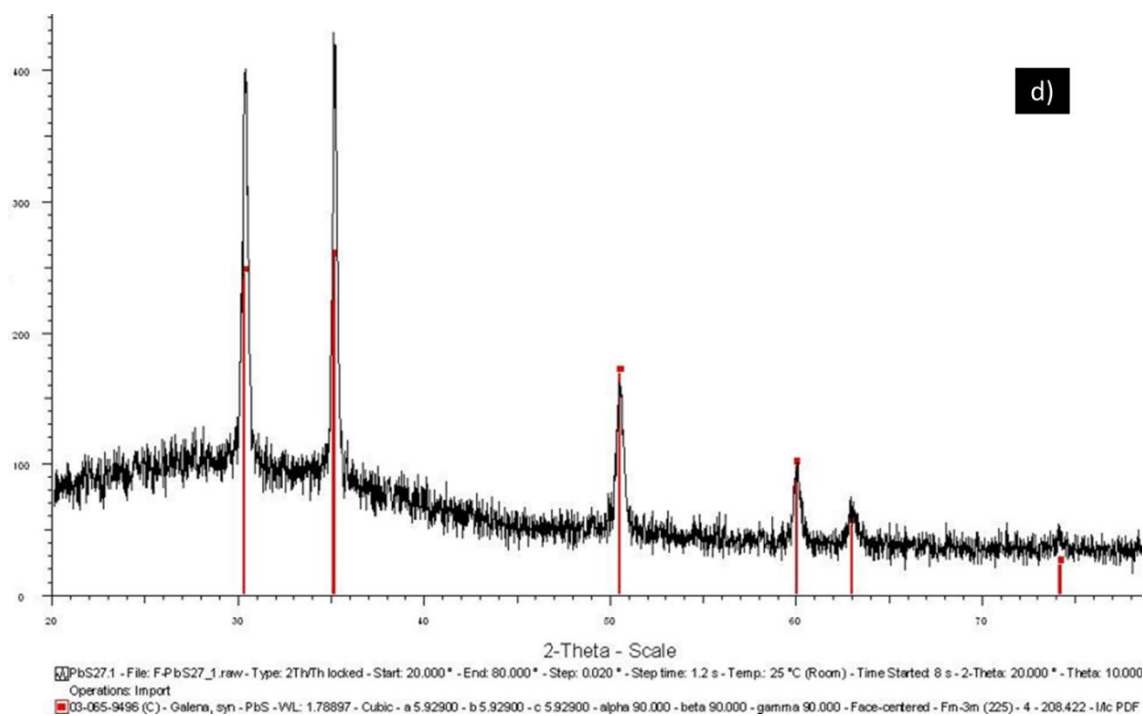


Figura 4. Gráficas originales obtenidas con el difractómetro de rayos X

Nuevamente, en esta Figura 4, los incisos a) y b) muestran la estructura cristalina para las películas sintetizadas con tioacetamida a 60 minutos y 90 minutos respectivamente, mientras que las Figuras 4c) y 4d) muestran la estructura cristalina de las películas elaboradas con tiourea con una exposición de 15 minutos y 30 minutos respectivamente. En la parte inferior izquierda de cada imagen, se muestran los PDFs identificados por el software, siendo los de color rojo, los más intensos, y que corresponden al PDF 65-9496 como ya habíamos mencionado.

De las figuras 2-3, podemos también observar que las películas (a) y (c), la primera elaborada con tioacetamida en un tiempo de 60 minutos y la segunda elaborada con tiourea, pero con un tiempo de 15 minutos, muestran únicamente la estructura correspondiente al PbS, mientras que a mayor exposición al baño químico, se van formando otros compuestos en la película como se puede observar en las imágenes (b) y (d) con color verde o azul. Aun así, los demás compuestos formados en la película delgada, no llegan a ser parte importante de la misma, pues sigue siendo el PbS el compuesto predominante a simple vista.

Otro punto de comparación, tanto en la Figuras 2-3 como en la Figura 4 es que, un cambio en la fuente de azufre, nos genera un cambio en la orientación del material, siendo que en las películas delgadas de PbS elaboradas con tioacetamida el plano preferente es el (1 1 1), mientras que en las películas delgadas de PbS elaboradas con tiourea, el plano preferente es el (2 0 0).

Para hacer una comparación de las diferentes películas y observar de otra manera los cambios que ocurren al variar la fuente de azufre o el tiempo de reacción, podemos colocar todas curvas en la misma gráfica, de la siguiente manera.

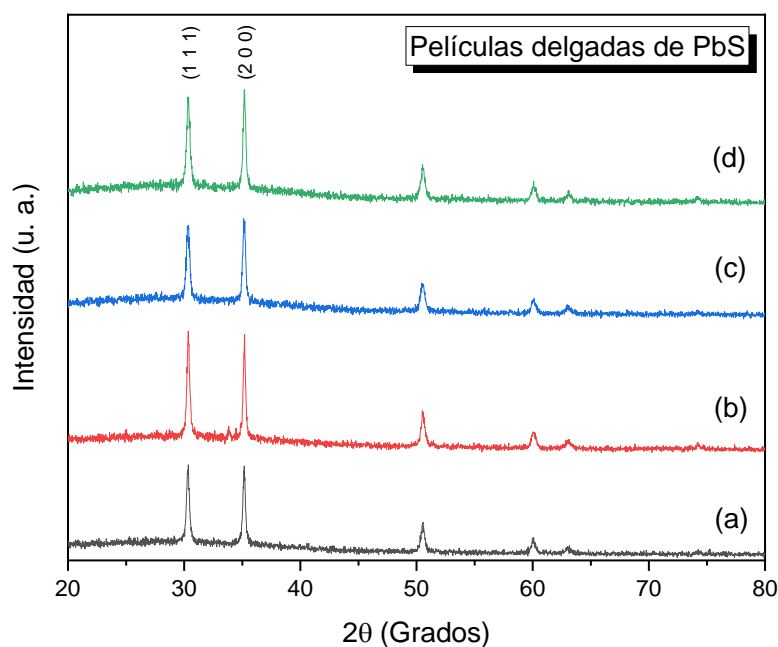


Figura 5. Patrones XRD de las películas delgadas de PbS a) Con tioacetamida a 60 min, b) Con tioacetamida a 90 min, c) Con tiourea a 15 min, d) Con tiourea a 30 min.

Como un cálculo adicional, se obtuvo el tamaño del cristalito para una de las películas delgadas, en específico la correspondiente a la película delgada elaborada con tioacetamida en 1 hora de exposición en el baño químico (Figura 5a). Este cálculo se lleva a cabo con la ecuación de Sherrer, y se realiza midiendo el ancho a la mitad del pico máximo [22].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Aquí, D es el tamaño promedio del cristalito, $\lambda = 1.54\text{\AA}$ es la longitud de onda de los rayos X, $\beta = 0.0064$ es el ancho que tiene el pico máximo de difracción a la mitad de su altura (FWHM), $\theta = 15.18^\circ$ es el ángulo de Bragg y $K = 0.9$ es la llamada constante de Scherrer, la cual, depende de la forma del cristalito y la distribución del tamaño [23]. Sustituyendo los valores en la ecuación de Scherrer, se obtiene que el valor estimado para el cristalito de PbS es de 22nm, que podemos comparar con resultados obtenidos en otros trabajos de investigación [24].

3.2 Microscopio electrónico de barrido

Por otra parte, para poder conocer otras propiedades o características del material obtenido, como la morfología, el espesor de la película o su composición, entre otros; se realizaron caracterizaciones con un microscopio electrónico de barrido, del cual se obtuvo lo siguiente:

Comencemos con las imágenes tomadas por el microscopio provenientes de los electrones secundarios de la muestra: las micrografías de la Figura 6 muestran una vista superior de la superficie de cada una de las películas delgadas de PbS, es decir Figura 6a) muestra la película elaborada con tioacetamida para una exposición de 60min y Figura 6b) la misma formulación, pero con una exposición de 90min, mientras que Figura 6c) y Figura 6d) muestran las películas elaboradas con tiourea para una exposición de 15min y 30min respectivamente. Estas micrografías son obtenidas mediante un proceso a 5 kV con un aumento de 10,000x. Por otra parte, las cuatro micrografías en la Figura 7 muestran también una vista superior de la superficie de estas mismas películas delgadas de PbS pero con un aumento de 100.000x.

Del primer conjunto de micrografías, podemos observar que las películas elaboradas con tioacetamida tienen una mejor adhesión al sustrato de vidrio

Si observamos el primer conjunto de micrografías Figura 7 como se puede observar, la morfología superficial es homogénea y está formada por pequeños cristalitas cúbicos de PbS sin importar la formulación ni el tiempo de exposición. Existen en la literatura científica, reportes de diferentes morfologías para películas delgadas de PbS [25-27]

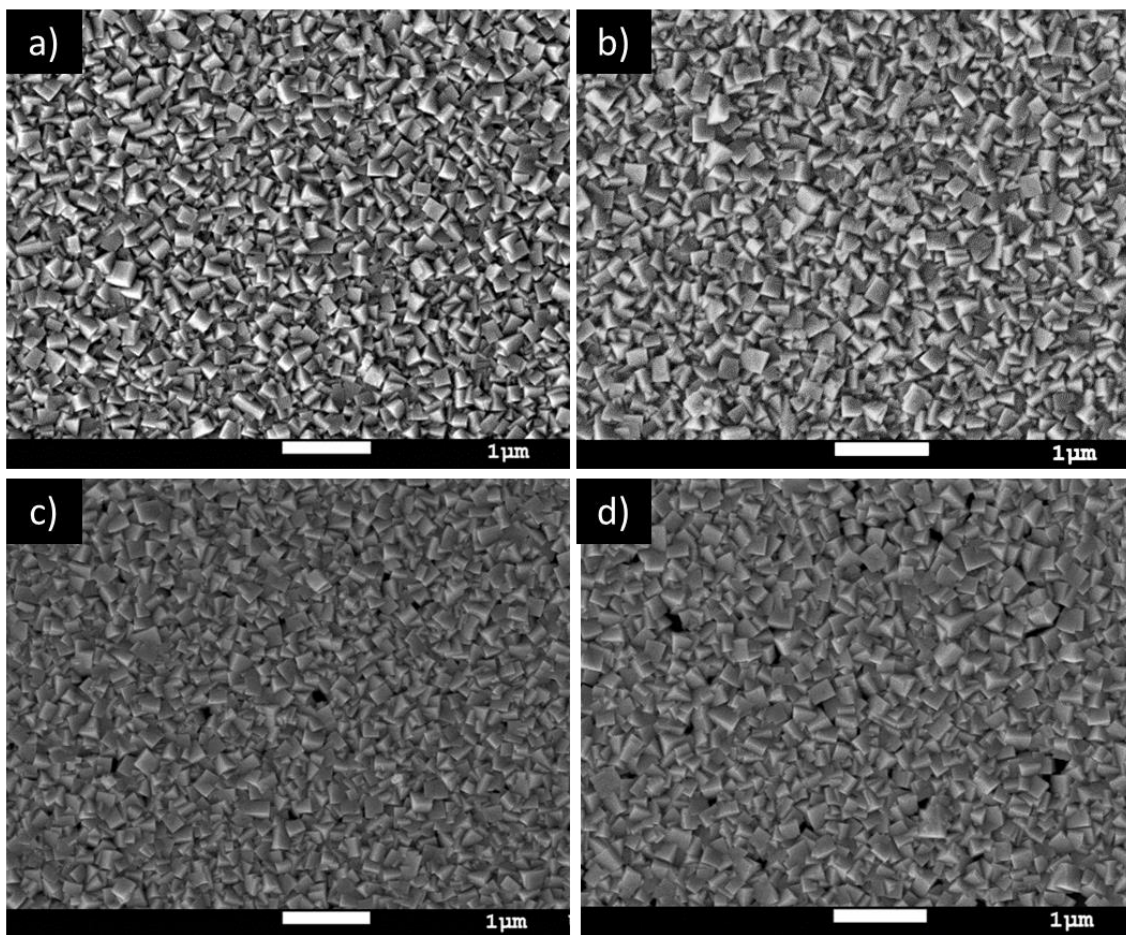


Figura 6. Vista superior con una magnificación de 10,000x, para películas de PbS elaboradas con: tioacetamida para una exposición de 60min (a) y 90min (b), y tiourea para 15min (c) y 30min (d).

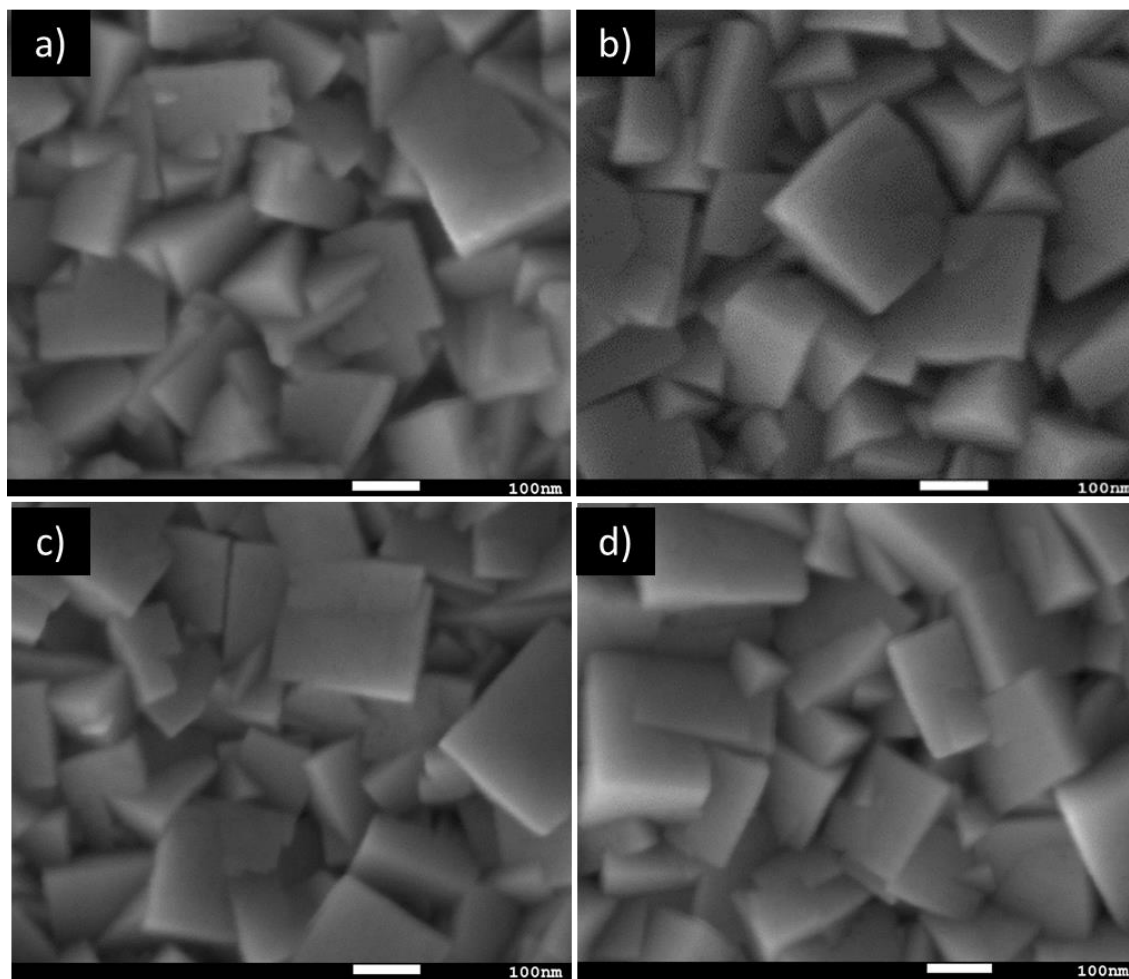


Figura 7. Vista superior con una magnificación de 100,000x. para películas de PbS elaboradas con: tioacetamida para una exposición de 60min (a) y 90min (b), y tiourea para 15min (c) y 30min (d).

Por otra parte, la Figura 8 presenta las vistas de la sección transversal de cada una de las películas delgadas de PbS con diferentes formulaciones y a diferentes tiempos, tomada a 15 kV y con una escala de trabajo de 100nm. En estas imágenes se puede observar el sustrato de vidrio y encima de él, la película de PbS para cada caso. En particular se midió el grosor de la Figura 8a) (formulación con tioacetamida y una exposición de 60min), resultando con un valor de 160 nm. Comparando con otros resultados obtenidos por métodos similares, observamos que son comparables [28]. Podemos notar que las películas elaboradas con tioacetamida tienen mejor homogeneidad respecto a las elaboradas con tiourea

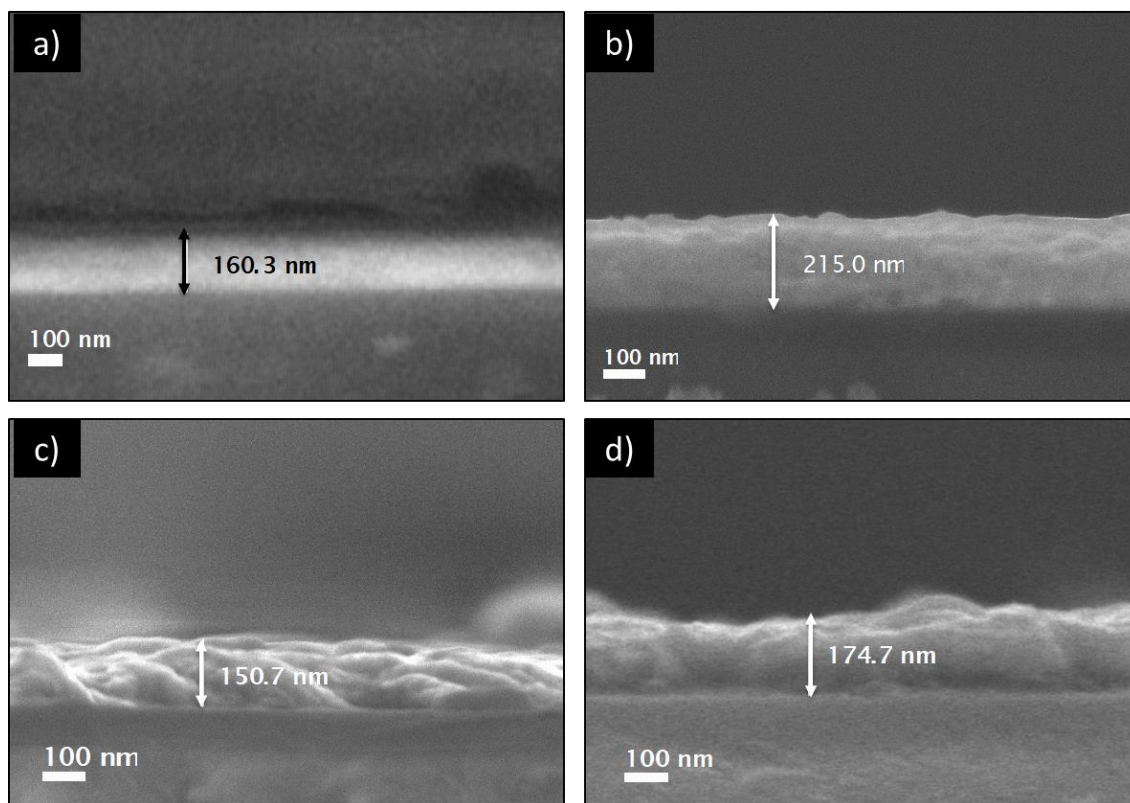


Figura 8. Micrografías de la sección transversal de películas de PbS elaboradas con: tioacetamida para una exposición de 60min (a) y 90min (b), y tiourea para 15min (c) y 30min (d).

Por último, las siguientes Figura 9-10 nos proporciona la distribución elemental, tanto del plomo, como del azufre en las cuatro películas delgadas de PbS, y muestra claramente la presencia tanto de plomo como de azufre en cada uno de películas delgadas obtenidas. Estas imágenes fueron tomadas por un equipo de mapeo elemental EDS aplicando 20 keV correspondiente a 5,000x.

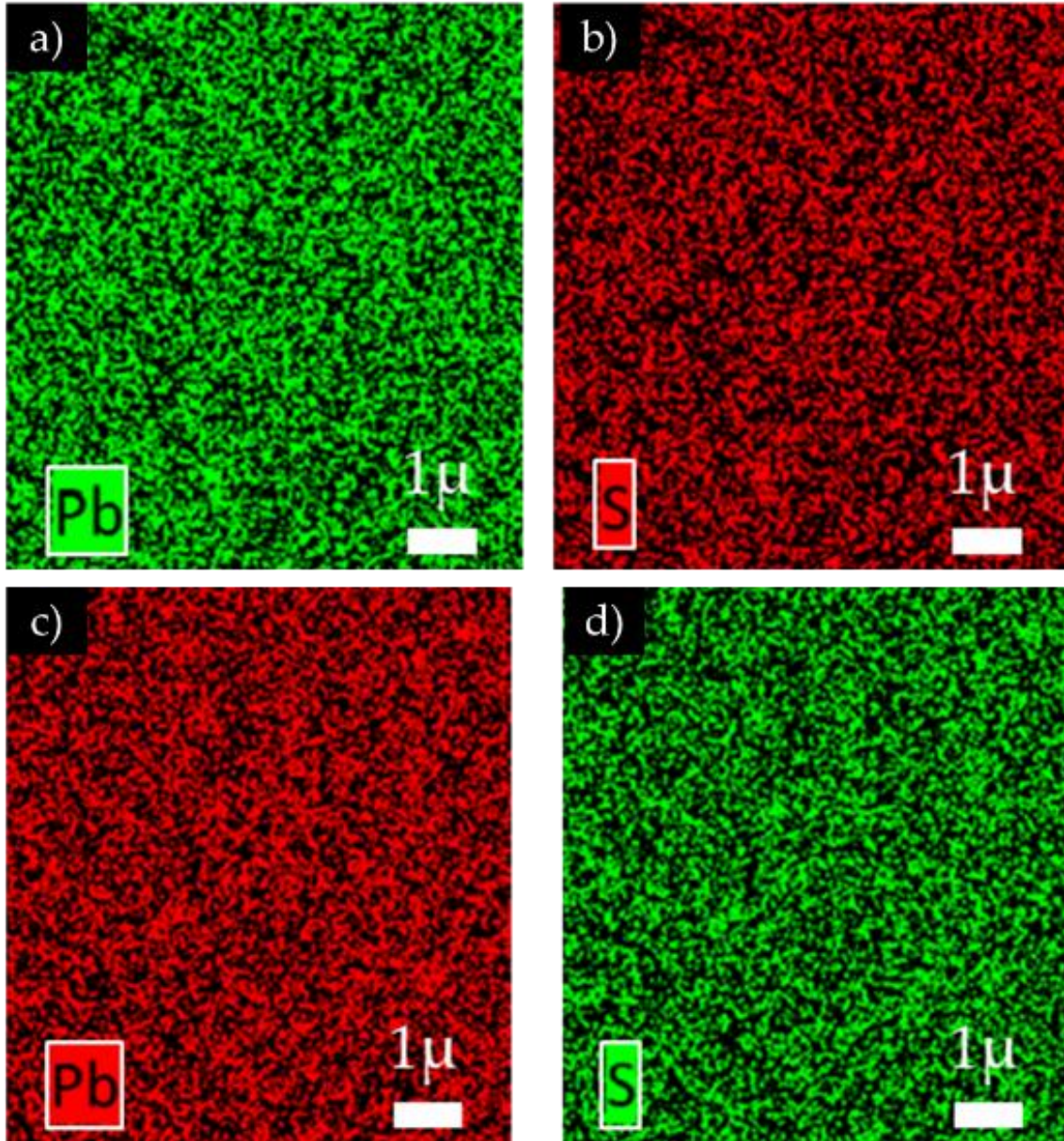


Figura 9. Distribución elemental en las películas delgadas de PbS elaboradas con tioacetamida para ambos tiempos de exposición: a) y c) plomo, b) y d) azufre, respectivamente.

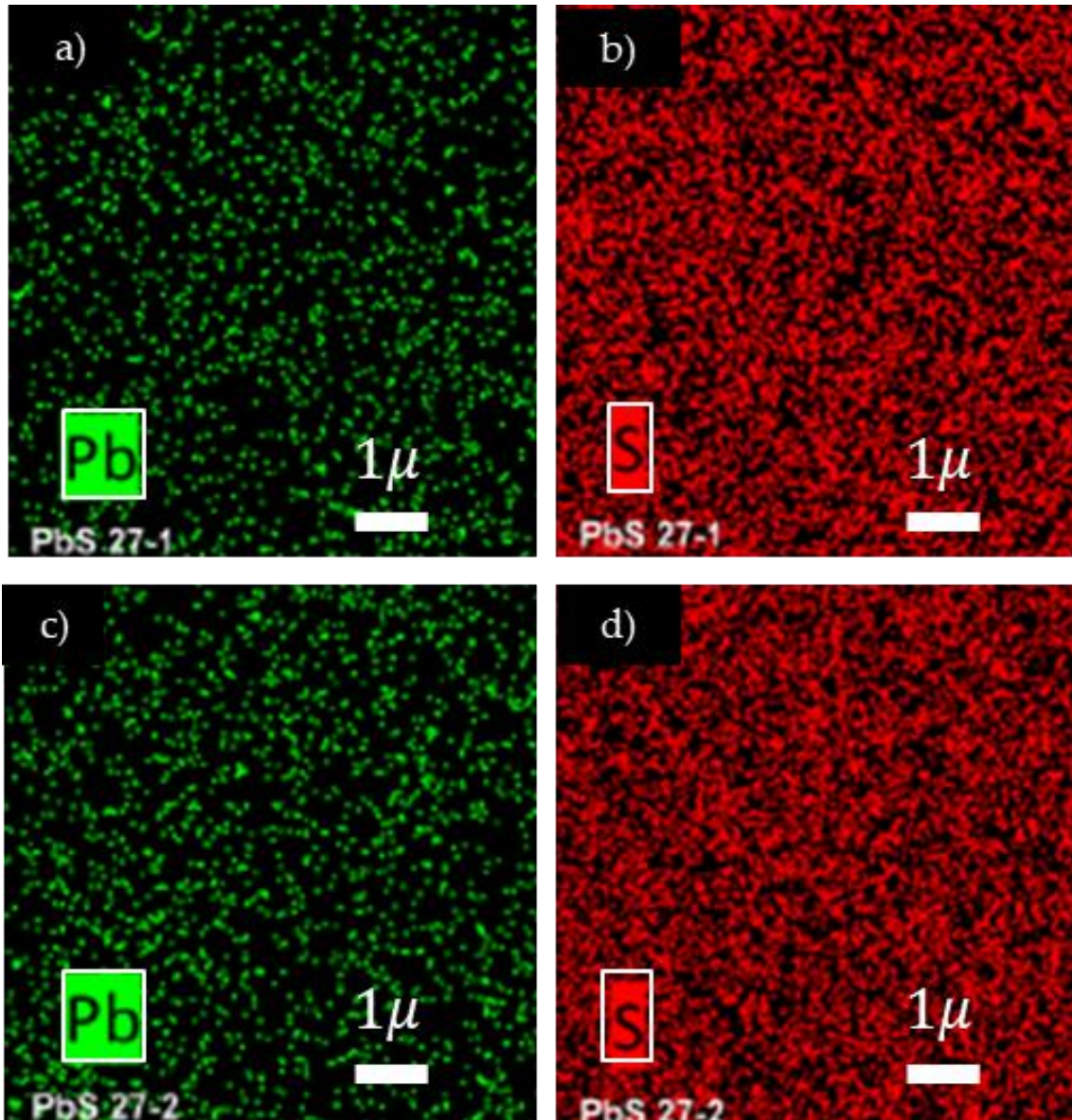


Figura 10. Distribución elemental en las películas delgadas de PbS elaboradas con tiourea para ambos tiempos de exposición: a) y c) plomo, b) y d) azufre, respectivamente.

3.3 Espectroscopía Raman

Por otra parte, la dispersión Raman fue obtenida con un láser de 488 nm. La caracterización se llevó a cabo para el par de películas delgadas de PbS elaboradas con la formulación que contiene tioacetamida. La Figura 11 muestra dos señales que corresponden a perfiles reportados anteriormente para películas delgadas de PbS [29,30], donde la línea negra pertenece a los resultados obtenidos para la película con exposición de 60min, mientras que la línea roja corresponde a los resultados obtenidos para la película con exposición de 90min.

Las bandas cercanas a los 200 cm^{-1} y 430 cm^{-1} corresponden a los modos fonónicos característicos del compuesto PbS, mientras que los picos en 140 cm^{-1} son prueba de la presencia de modos superficiales en los nanocristales de PbS. Con lo que se apoya nuevamente la identificación de la película nanoestructurada formada por el compuesto binario PbS.

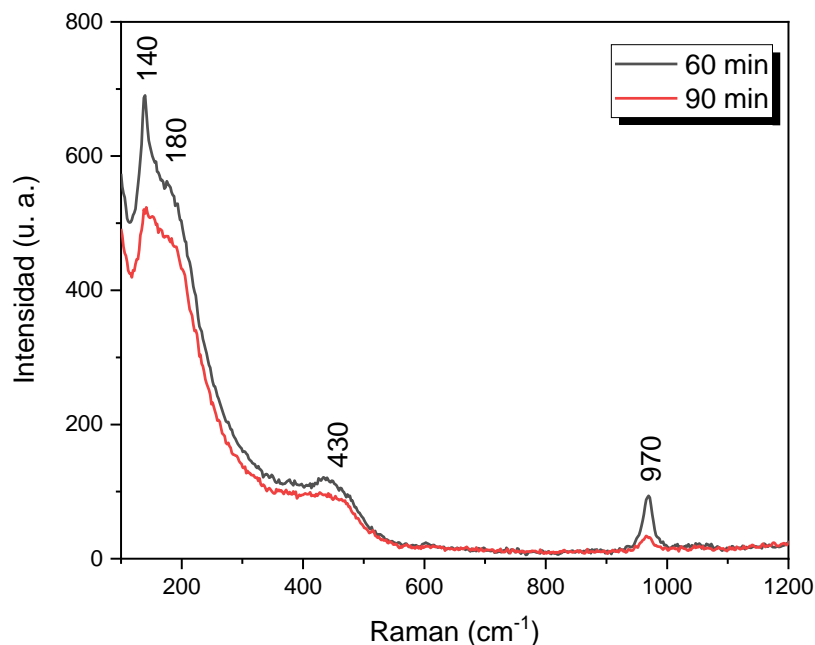


Figura 11. Espectroscopía de dispersión Raman para las películas delgadas sintetizadas con tioacetamida, con tres valores característicos que corresponden al compuesto PbS.

3.4 Espectroscopía UV-visible.

Por último, se realizó la caracterización con espectrómetro UV-visible para una de las películas delgadas de PbS, en concreto para la elaborada con tioacetamida y con un tiempo de exposición de 60min. La absorción y transmisión del material se localizan en la región del visible, donde su comportamiento presenta una transición en la energía de banda prohibida. La Figura 12a) muestra ambas respuestas ópticas, mientras la gráfica en la Figura 12b) se basa en los cálculos analíticos para obtener la energía de banda prohibida, por el método de Tauc [31-33]. El valor obtenido para esta banda de energía es de $E_g=1.85$ eV. Ya que el PbS nanoestructurado es sintonizable desde el infrarrojo hasta el ultravioleta, el resultado obtenido se encuentra dentro del rango [34,35].

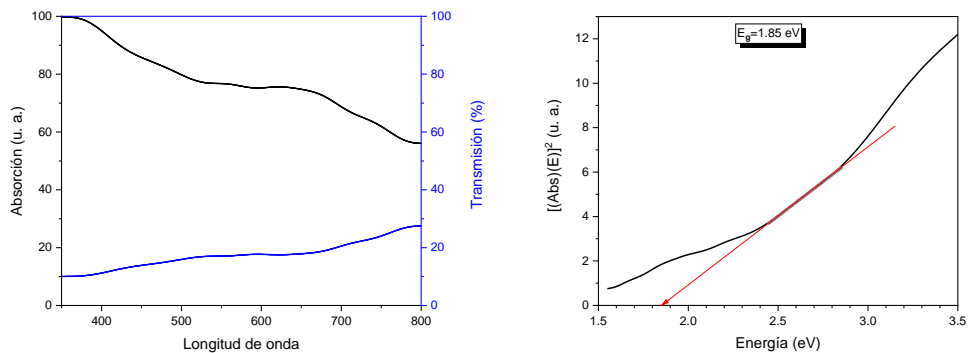


Figura 12. a) Comparativo de la absorción y la transmisión para las películas delgadas de PbS, y b) soporte gráfico del cálculo para la energía de banda prohibida.

4. Nanopartículas de Sulfuro de Plomo

En el presente capítulo presentaremos los resultados obtenidos para las partículas de sulfuro de plomo sintetizadas en este trabajo. Como mencionamos en el capítulo anterior, el PbS es un material semiconductor que, al pasar a ser nanoestructurado, amplía su gama de oportunidades para ser empleado. Esto se debe a que se modifican sus propiedades, siendo el ancho de energía prohibida el de mayor consideración, ya que puede ser sintonizable en un amplio rango (desde el infrarrojo al ultravioleta).

Para sintetizar las partículas de sulfuro de plomo se emplean los reactivos y equipo de la siguiente Tabla 5:

Tabla 5. Material empleado para la elaboración de nanopartículas de PbS

Nanopartículas de PbS	
Reactivos	Material y equipo
Fuente de plomo	Tubo de ensayo
Fuente de azufre	Baño ultrasónico
Agente complejante	
Diluyente	

Como podemos observar, el método no requiere de material ni equipo sofisticado para llevarse a cabo, además de realizarse en tan sólo 2 pasos, como se muestra a continuación:

1. Se incorporan los reactivos al tubo de ensayo, uno a uno.
2. Se lleva el tubo de ensayo al baño ultrasónico por unos minutos.

En ese mismo sentido, se trató de minimizar el número de reactivos, tomando en cuenta que la técnica requiere de 4 principales reactivos como se muestra a continuación.

Reactivos

Fuente de plomo	Acetato de plomo
Fuente de azufre	Tioacetamida, tiourea
Agente complejante	Polietilenimina, trietanolamina, rongalita
Diluyente	Acetilacetona

Se realizaron diferentes síntesis con el fin de encontrar la formulación más óptima para nanopartículas de PbS, variando entre los diferentes reactivos enlistados arriba. De las síntesis más relevantes se encuentran las siguientes formulaciones de la Tabla 6:

Tabla 6. Diferentes síntesis para partículas de PbS.

Nanopartículas de PbS					
	Agua	Acetilacetona	Acetato de plomo	Polietilenimina	Tioacetamida
PbS-1	0	10 ml	0.2 ml	0.3 ml	0.2 ml
PbS-2	20 ml	10 ml	0.2 ml	0.3 ml	0.2 ml
PbS-3	0	20 ml	0.2 ml	0.3 ml	0.2 ml

En este trabajo de tesis, se sintetizaron y caracterizaron diferentes partículas de PbS, con el fin de encontrar un tamaño nanoestructurado. Para ello se mantuvo la fuente de plomo, pero hubo variaciones en la fuente de azufre, así como en el agente complejante, además de hacer cambios en la concentración de alguno de los reactivos.

Una vez obtenidos los materiales fueron caracterizados con al menos una de las siguientes técnicas:

- Microscopía electrónica de transmisión
- Microscopía electrónica de barrido
- Espectroscopía Raman
- Espectroscopía UV-visible

Una vez realizada la caracterización se llevó a cabo el correspondiente análisis. A continuación se muestran los resultados obtenidos:

4.1. Microscopia electrónica de transmisión

Se sintetizaron diferentes materiales, y aunque no todos fueron caracterizados, la mayoría de ellos se caracterizaron con esta técnica, la cual nos da información de la estructura y el tamaño del material.

Comenzamos con la formulación PbS-1, en especial para este caso, la mayoría de las micrografías obtenidas tienen se encuentran a grandes escalas de trabajo, en ellas podemos observar que el PbS se forma con cierta homogeneidad a escalas macroscópicas.

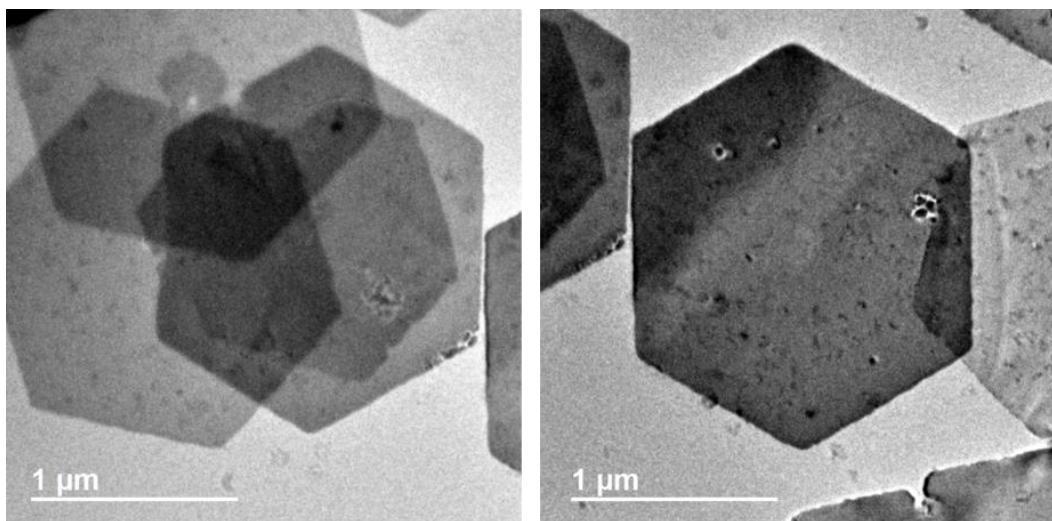


Figura 13. Micrografías TEM para la formulación PbS-1 a escalas de trabajo de 1 μm.

Analizando una de las micrografías de alta resolución obtenida para este material, se obtiene la transformada rápida de Fourier y en ella se logra apreciar un par de puntos correspondiente a una de sus distancias interplanares.

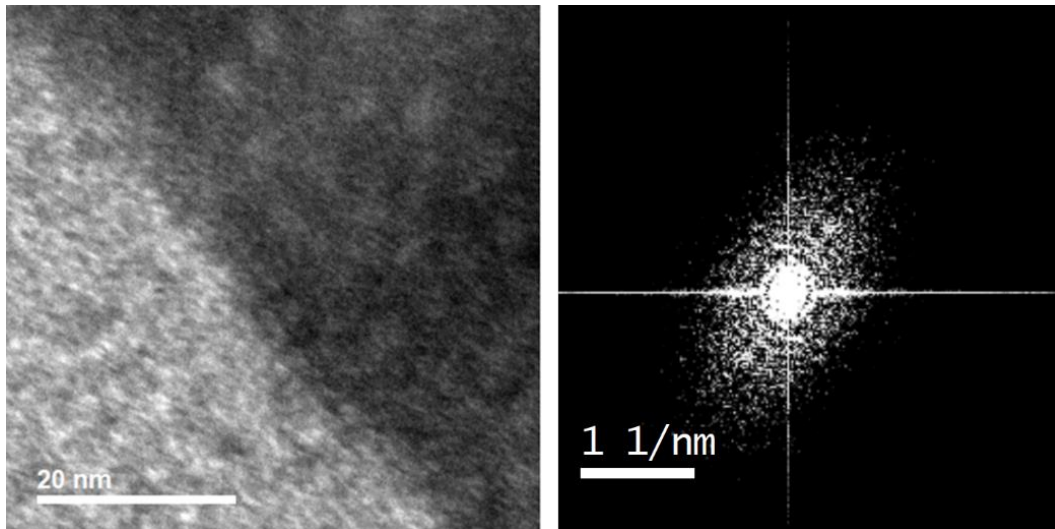


Figura 14. Micrografía de HRTEM y su correspondiente FFT para la formulación PbS-1.

Al observar que las partículas no son del tamaño esperado, se optó por diluir más la formulación, agregando agua a la formulación PbS-1, dando lugar a la formulación PbS-2. La cual, al llevarla al microscopio electrónico nos muestra micrografías con partículas del orden desde nanómetros hasta micras como se puede observar en las siguientes Figura 15-16, es decir no hay una homogeneidad en el tamaño y para las partículas nanométricas no se logra una estructura definida.

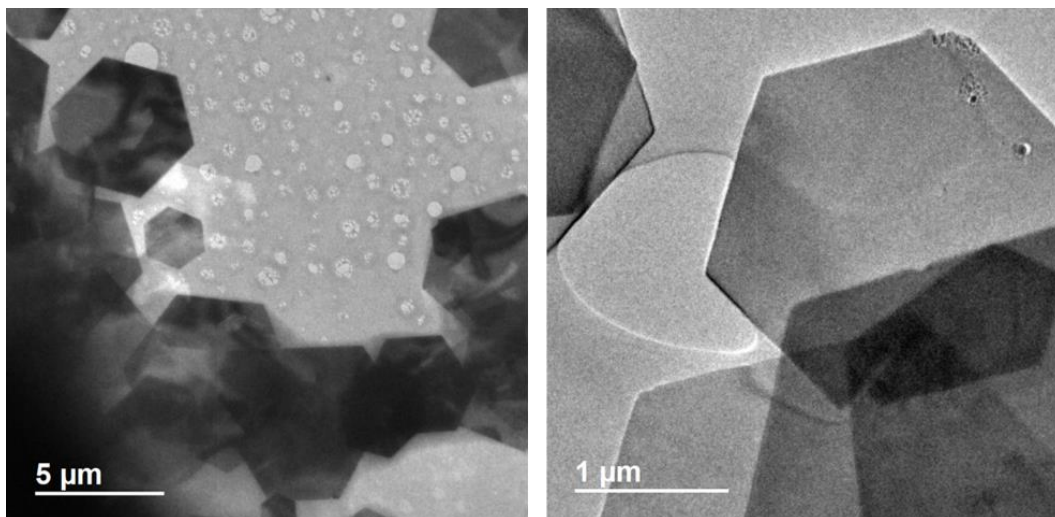


Figura 15. Micrografías TEM para la formulación PbS-2 a escalas de trabajo de 100nm y 50nm

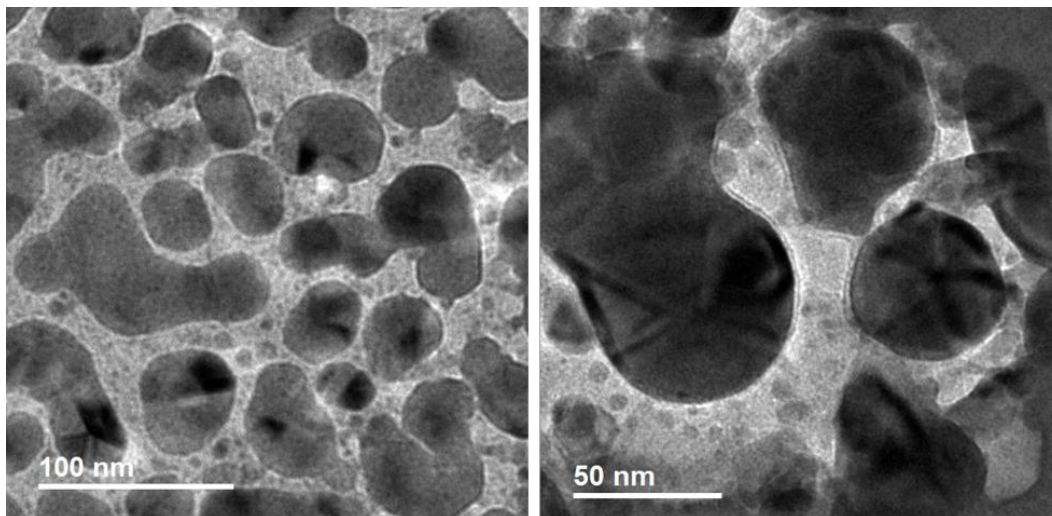


Figura 16. Micrografías TEM para la formulación PbS-2 a escalas de trabajo de 100nm y 50nm

Haciendo alta resolución en el TEM, se obtienen micrografías donde se pueden apreciar los planos interplanares del material, mientras que en el patrón de difracción obtenido del microscopio se pueden visualizar claramente diferentes pares de puntos con los que se pudieran identificar los índices de Miller, ya que la distancia entre cada par de puntos es igual al inverso de la distancia interplanar.

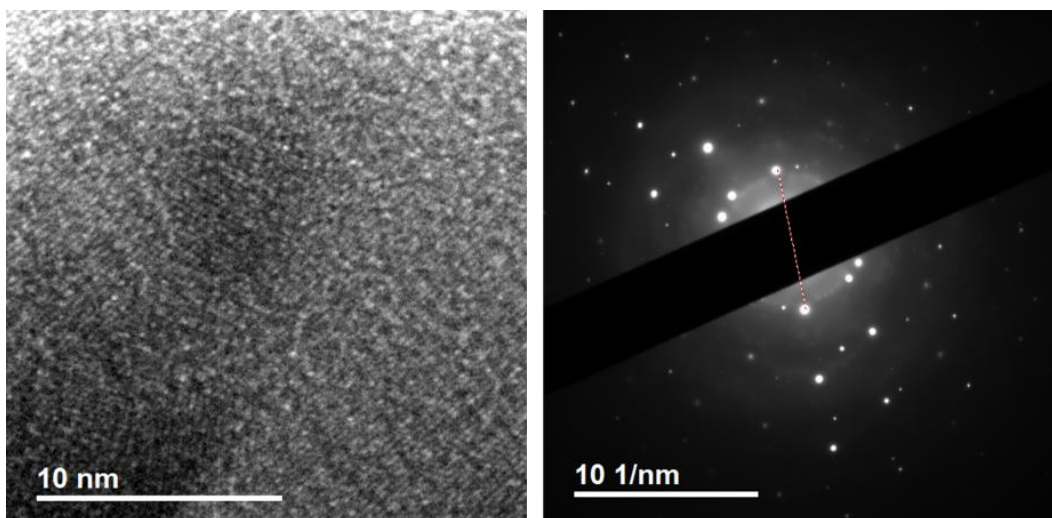


Figura 17. Micrografía HRTEM e imagen de difracción para PbS-2

Por sus características, se eligieron las nanopartículas de PbS elaboradas con tioacetamida y polietilenimina, ya que la estructura presentada era la más óptima. En consecuencia, se profundizó en su análisis, obteniendo los siguientes resultados:

En primer lugar, se muestra un conjunto de micrografías, tomadas a diferentes escalas de trabajo (200 nm, 100 nm y 50 nm), para grandes escalas (a,b), se puede observar que los pequeños cúmulos de nanopartículas de PbS se une de una manera un tanto ramificada, mientras que en la microscopía con escala de trabajo de 50 nm (c) se puede notar una cierta homogeneidad en el tamaño de las nanopartículas de PbS [36].

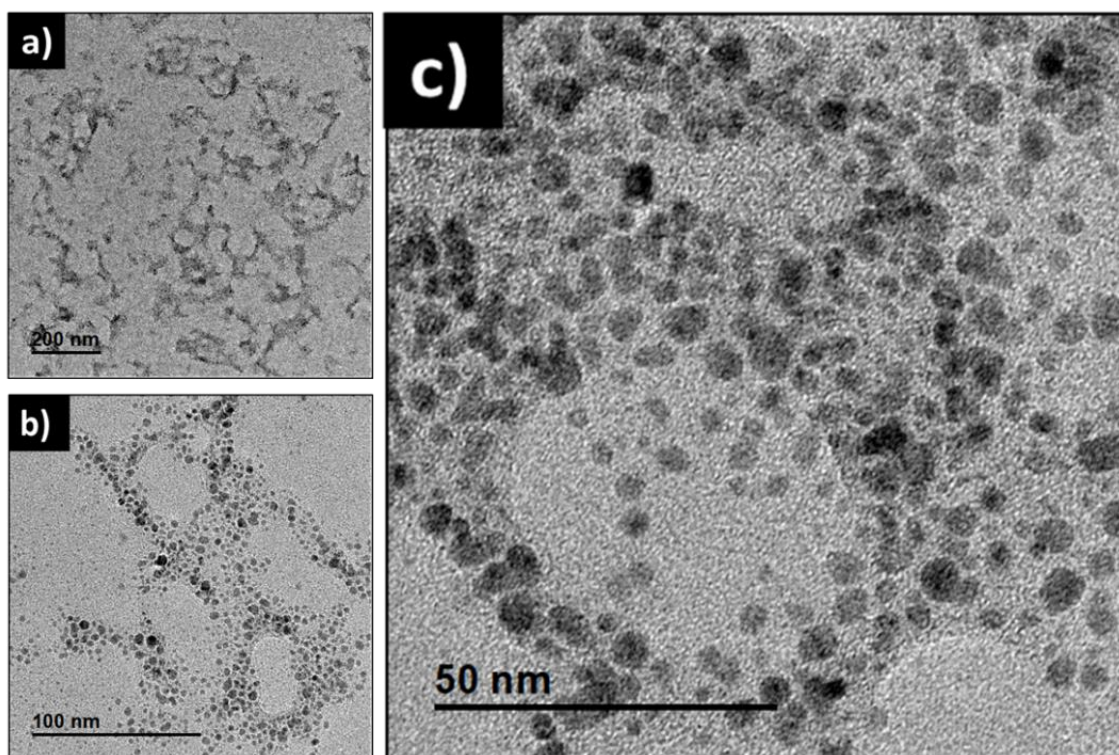


Figura 18. Micrografías TEM de las nanopartículas de PbS a diferentes escalas de trabajo

También se realizó microscopía de alta resolución HRTEM para estas mismas nanopartículas, con lo que podemos obtener micrografías donde se pueden apreciar nanopartículas aisladas de un tamaño menor a los 5 nm (a), así como también las distancias interplanares dada la buena resolución del microscopio, en específico la Figura 19b) indica la distancia interplanar en un pequeño cúmulo de 3 partículas.

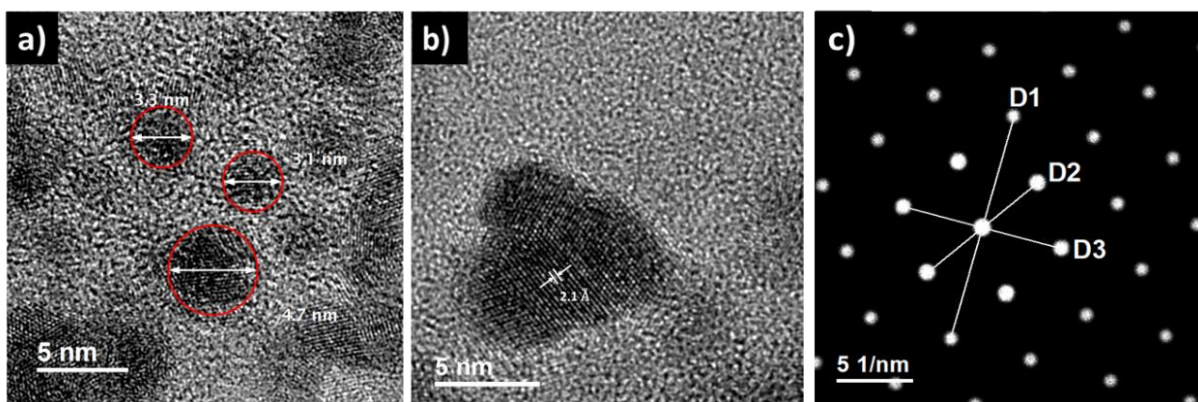


Figura 19. Formulación PbS-3 a) Micrografía HRTEM mostrando algunas nanopartículas, b) Micrografía HRTEM donde se indica la distancia interplanar, c) Espacio recíproco de la micrografía

Realizando una transformada rápida de Fourier (FFT) a la micrografía (b), se llega al espacio recíproco con el que podemos identificar los índices de Miller, a través del inverso de la longitud de la distancia entre cada par de puntos como se muestra en la Figura 19c. Los resultados obtenidos se enlistan en la Tabla 7, donde, la primera columna corresponde a la longitud (D) de las distancias entre cada par de puntos del espacio recíproco, mientras que la segunda columna corresponde a la distancia interplanar (1/D) y la última columna muestra los índices de Miller correspondientes a esas distancias, los cuales concuerdan con el PDF 77-0244 para la estructura cúbica del PbS [37].

Tabla 7. Longitud recíproca y distancia interplanar para la micrografía HRTEM de las nanopartículas de PbS y sus correspondientes índices de Miller.

Identificación de los índices de Miller		
Longitud recíproca (1/nm)	Distancia interplanar calculada (Å)	PDF 77-0244
$D1 = 15.138$	1.32	4 2 0
$D2 = 9.400$	2.13	2 2 0
$D3 = 10.799$	1.85	3 1 1

4.2. Espectroscopía UV-visible.

Esta caracterización nos aporta información acerca de la respuesta óptica del material, es decir, absorción, transmisión, etc. Además de que con estos datos se puede obtener información acerca de la energía de banda prohibida, por ejemplo.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para la formulación PbS-1. La siguiente gráfica muestra el comportamiento de la absorción (en unidades arbitrarias) y transmisión (en porcentaje) del material conforme aumenta la longitud de onda, para las partículas de PbS-1 con un cierto tamaño de partículas. Aquí podemos observar un cambio en la curvatura alrededor de los 350 nm (región ultravioleta).

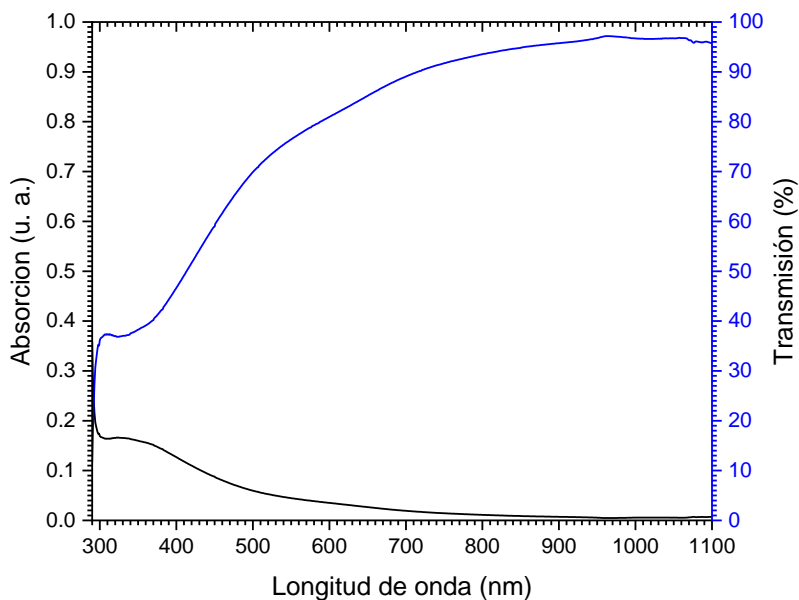


Figura 20. Absorción y transmisión para partículas de PbS-1.

De igual manera, podemos graficar la forma en que va absorbiendo el material conforme varía la energía que se le administra a la muestra, esto con el fin de poder obtener la energía de banda prohibida correspondiente:

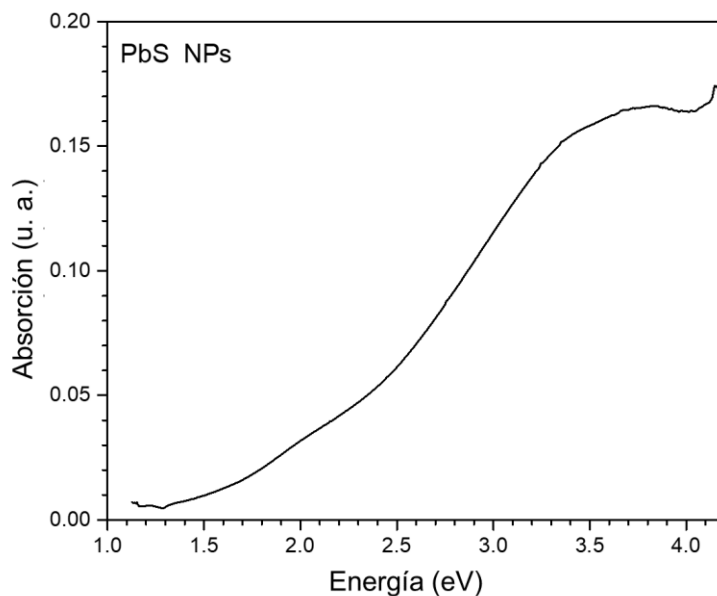


Figura 21. Gráfica de la absorción vs energía para las partículas de PbS-1

Una vez obtenida esta gráfica se puede llevar el cálculo para la energía de banda prohibida empleando el método de Tauc, resultando $E_g=2.72$ eV.

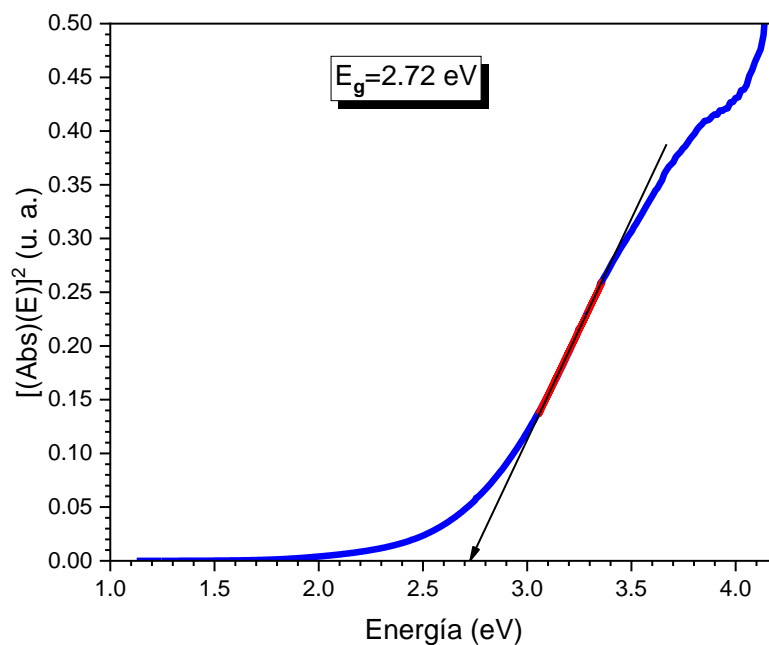


Figura 22. Obtención de la energía de banda prohibida para las partículas PbS-1.

De nuevo, se presenta la gráfica para la respuesta óptica pero ahora para el material sintetizado PbS-3 donde se observa un cambio en la curvatura en la región del visible, el cual seguramente se debe a la naturaleza nanométrica de las partículas.

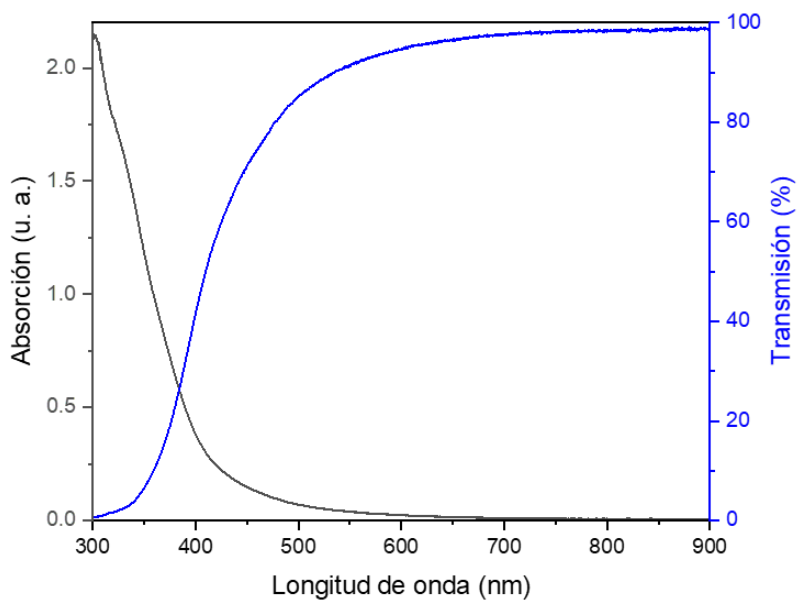


Figura 23. Comportamiento de la absorción y transmisión para las partículas PbS-3

Llevando a cabo el método de Tauc para el cálculo de la energía de banda prohibida, encontramos que ésta se localiza en la región del visible, a decir en 3.35 eV.

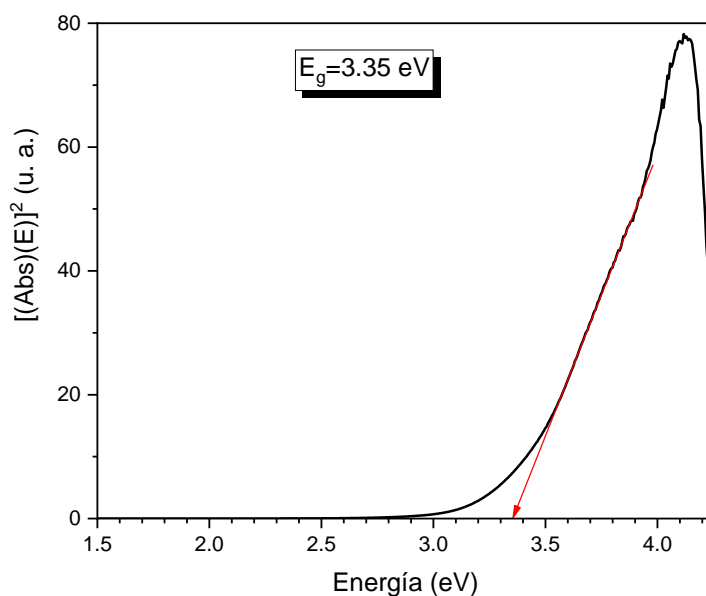


Figura 24. Soporte gráfico para el cálculo de la energía de banda prohibida con el método de Tauc.

Si comparamos las energías de banda prohibidas para los diferentes materiales sintetizados, se puede observar cómo cambia el valor de la energía de banda prohibida, es decir, que a menor tamaño de la partícula, la banda va siendo mayor, alejándose cada vez más del valor en el bulto, a saber 0.37 eV.

*5. Nanopartículas de Sulfuro de Níquel y de
Selenuro de Níquel*

Este capítulo se enfoca en la elaboración de las nanopartículas de sulfuro de níquel y de selenuro de níquel, para ello se buscó un procedimiento simple. Los procesos para la elaboración tanto de nanopartículas de sulfuro de níquel (NiS) como de selenuro de níquel (NiSe) son muy similares, sólo difieren en la fuente del calcogenuro.

La técnica trata de emplear el menor número de reactivos y el mínimo de material y equipo de laboratorio, la base de esta técnica se enlista en la siguiente Tabla 8:

Tabla 8. Reactivos y equipo empleado para la síntesis de calcogenuros de níquel.

Nanopartículas de calcogenuros de níquel	
Reactivos	Material y quipo
Fuente de níquel	Tubo de ensayo
Fuente del calcogenuro	Baño ultrasónico
Agente complejante	
Diluyente	

Nuevamente, como en el caso de las nanopartículas de PbS (del capítulo 4), este método no requiere de material ni equipo sofisticado para llevarse a cabo, además de realizarse en tan sólo 2 pasos, como se muestra a continuación:

1. Se incorporan los reactivos al tubo de ensayo, uno a uno.
2. Se lleva el tubo de ensayo al baño ultrasónico por unos minutos.

La siguiente Tabla 9 muestra las formulaciones desarrolladas para elaborar las nanopartículas de sulfuro de níquel (NiS) y selenuro de níquel (NiSe).

Tabla 9. Formulaciones para elaborar nanopartículas de NiS y NiSe.

Nanopartículas de calcogenuros de níquel	
NiS	NiSe
10 ml Acetilacetona	2ml Acetilacetona
2 ml NiCl	1ml NiCl
0.1 ml Rongalita	0.2 ml Rongalita
0.1 ml Tioacetamida	0.1 ml Iones selenio
	10ml Agua desionizada

Dicho en otras palabras, se colocan los reactivos en el tubo de ensayo, dependiendo de la formulación y después se lleva al baño ultrasónico para agitar por unos 15 minutos. Cabe mencionar que este proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente por lo que no se requiere equipo adicional para elevar la temperatura durante la síntesis.

En ambos casos se emplea cloruro de níquel como fuente de azufre, y como fuente del calcogenuro, se emplea tioacetamida para la síntesis de sulfuro de níquel, mientras que para la síntesis de selenuro de níquel se sintetizan iones selenio empleando el siguiente material de la Tabla 10:

Tabla 10. Material para la elaboración de iones selenio.

Elaboración de iones selenio	
Reactivos	Material y equipo
0.021 g de selenio en polvo	Matraz
4 ml Rongalita	Placa de calentamiento
4 ml NH ₄ -OH	
4 ml Agua desionizada	

Para sintetizar los iones selenio, se agregan todos los reactivos al matraz y se lleva a una placa de calentamiento a 90°, revolviendo constantemente hasta que se lleve a cabo la reacción; el tiempo que toma este proceso es de aproximadamente 30 minutos.

Una vez obtenidas las partículas de sulfuro de níquel y las de selenuro de níquel, se llevaron a los equipos de caracterización para su análisis. En la siguiente sección se presentan los resultados obtenidos.

5.1 Microscopio electrónico de transmisión.

Los calcogenuros de níquel obtenidos, se caracterizaron con este microscopio para obtener información de su tamaño y estructura. En la siguiente Figura 25 se pueden observar las micrografías correspondientes a las nanopartículas de sulfuro de plomo, en la micrografía izquierda, con una escala de trabajo de 100 nm, podemos observar un conjunto de nanopartículas, al parecer de tamaño homogéneo, y al hacer alta resolución (HRTEM) se logran observar nanopartículas de tamaño casi homogéneo cercano a los 3 nm, en la micrografía derecha a una escala de trabajo de 5 nm.

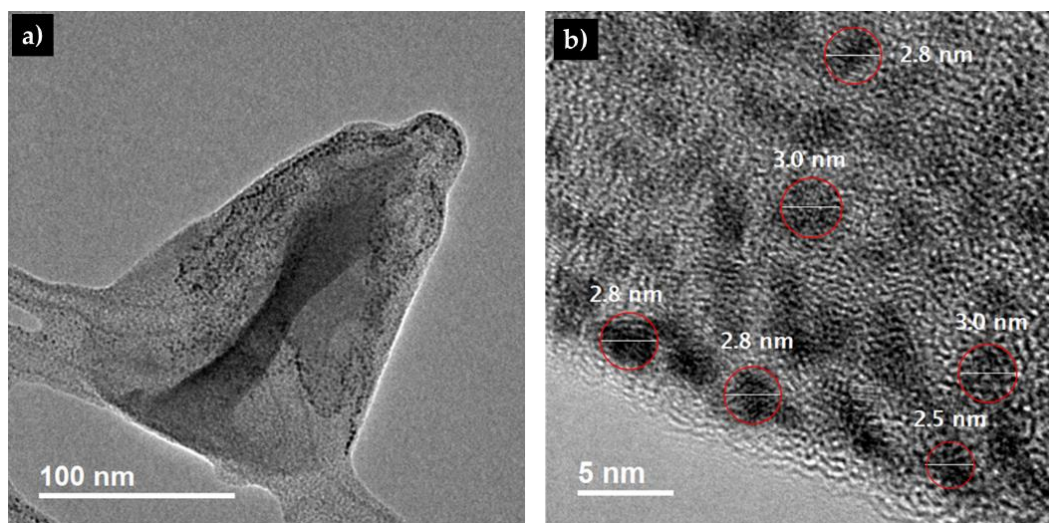


Figura 25. Micrografías TEM y HRTEM de nanopartículas de NiS.

También es posible encontrar micrografías con las que se pueden medir las distancias interplanares, además de hacer el análisis en el espacio recíproco para identificar los planos cristalinos, como se muestra a continuación:

La estructura cristalográfica y la composición química se han obtenido mediante una micrografía y se han procesado mediante una Transformada Rápida de Fourier (FFT) para nanopartículas de NiS y NiSe. Las micrografías de contraste generadas y sus imágenes recíprocas, como se presenta en la Figura 26. Las Figura 26a muestra la micrografía de contraste real para NiS. Las Figura 26b presenta la FFT correspondiente. La Figura 26c

contiene un proceso aplicado de enmascaramiento donde se identifican algunos índices de Miller para casos de NiS y NiSe, respectivamente.

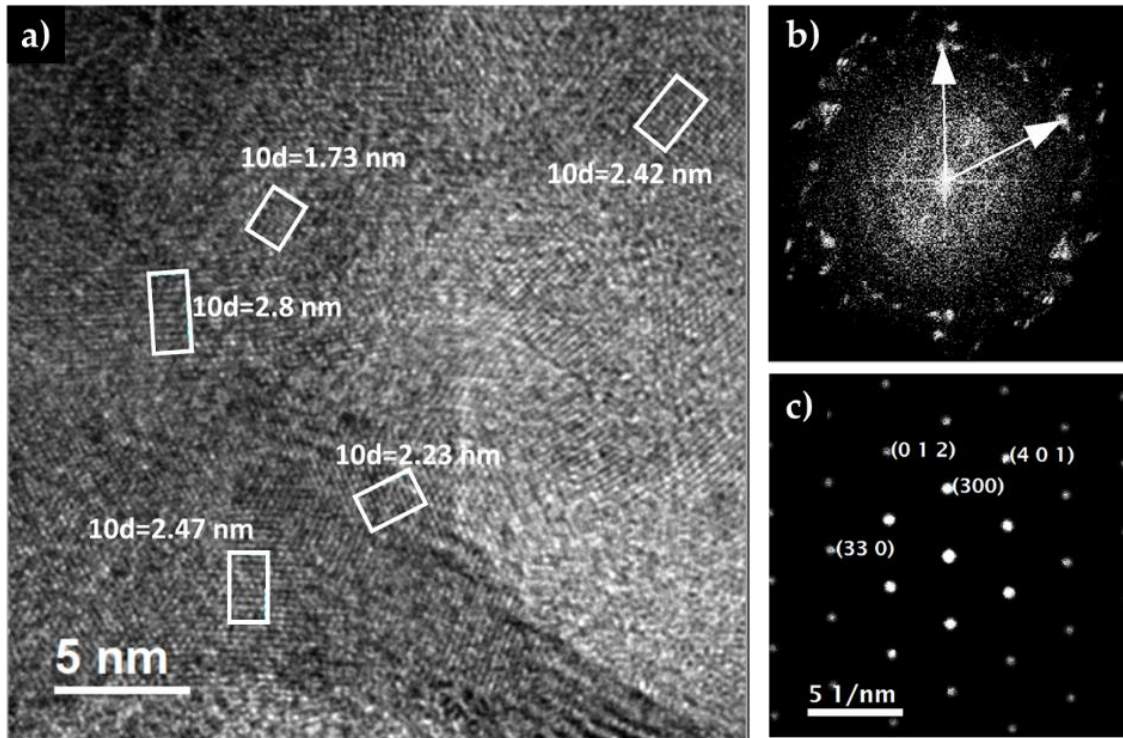


Figura 26. Micrografía HRTEM y su FFT para nanopartículas de NiS.

Por otra parte, para las nanopartículas de selenuro de plomo pueden observarse en las siguientes micrografías a escala de 100 nm y 5 nm, en la primera se aprecia un conjunto de nanopartículas con un tamaño y simetría más o menos regular. Por su parte, la micrografía de alta resolución deja ver una nanopartícula de 5.5 nm de diámetro.

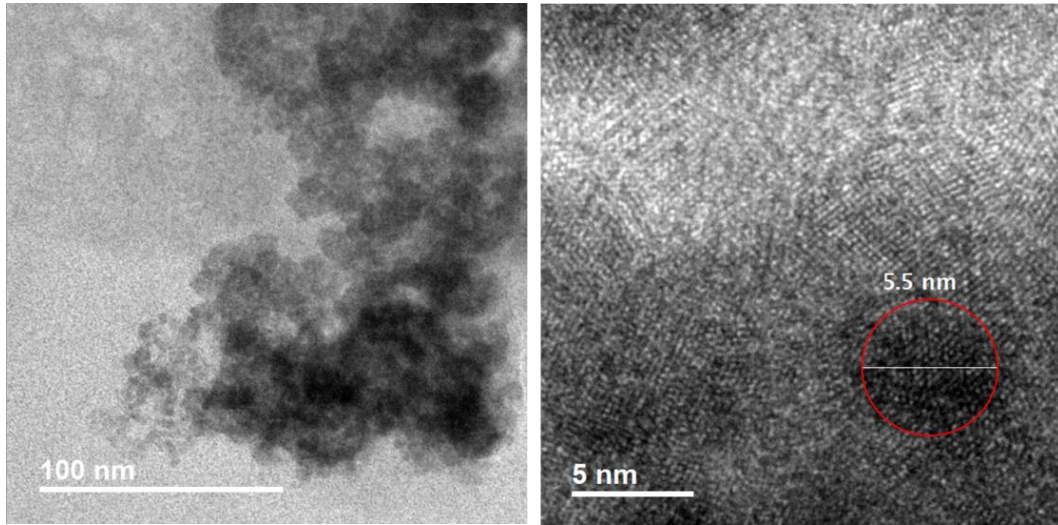


Figura 27. Micrografías TEM y HRTEM de las nanopartículas de NiSe.

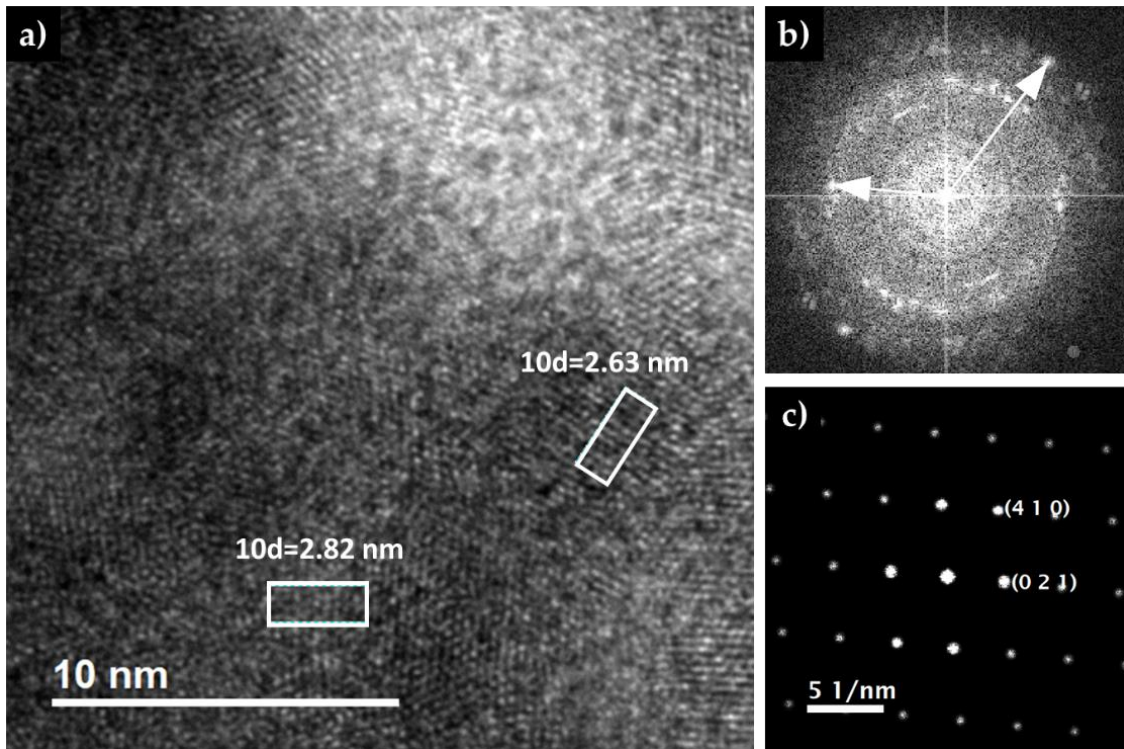


Figura 28. Micrografía HRTEM y su FFT para nanopartículas de NiSe.

La estructura cristalográfica y la composición química de ambos sistemas se identificaron mediante patrones de difracción de electrones en el espacio de von Laue. La Figura 29 siguiente presenta los patrones de difracción de electrones para nanopartículas de NiS y NiSe. Además, la Figura 29 muestra los índices de Miller identificados de la base de datos de archivos de difracción de polvo para los casos a) NiS y b) NiSe.

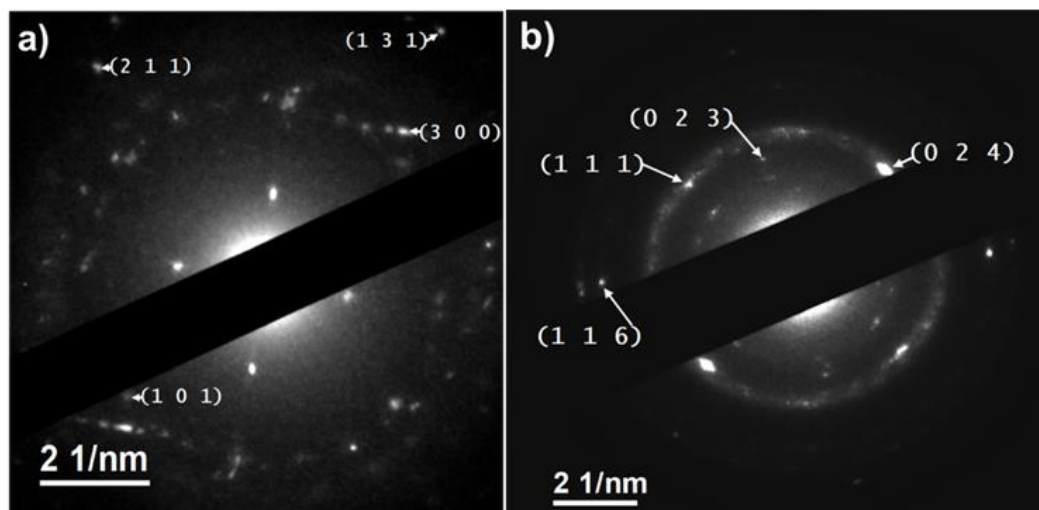


Figura 29. Diagramas de difracción de electrones para nanopartículas de NiS y NiSe.

Los patrones cristalográficos corresponden a la estructura hexagonal para el NiS y con la estructura ortorrómbica para NiSe, y se muestran en la Tabla 11. El software utilizado para identificar los patrones de difracción de electrones fue Jade 8.5 de MDI Material Data, base de datos PDF-2 de patrones de difracción del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD), del equipo de Difracción de Rayos X (XRD) RIGAKU, modelo Dmax2100.

Tabla 11. Identificación de las estructuras cristalinas de las nanopartículas de NiS y NiSe.

NiS PDF 86-2281 hexagonal	
Indices de Miller	Distancia interplanar (Å)
(1 0 1)	2.9491
(3 0 0)	2.782
(2 1 1)	2.2180
(1 3 1)	1.877

NiSe PDF 29-0935 ortorrómbico	
Indices de Miller	Distancia interplanar (Å)
(0 2 3)	4.1039
(1 1 1)	3.2368
(0 2 4)	3.1680
(1 1 6)	2.140

5.2 Espectroscopía UV-visible.

Para conocer la respuesta óptica de los materiales, se caracterizaron con el espectrómetro UV-visible, y con la información obtenida se pueden calcular las energía de banda prohibida a través del método de Tauc.

El sistema de nanopartículas obtenido es estable en solución acuosa. Sus propiedades de transmisión y absorción se comportan de forma complementaria. Las tres propiedades mostradas cumplen con la inminente conservación de energía.

$$T + A + R = 1$$

Donde T indica la transmisión óptica, A es la absorción y R es la reflectividad, como se muestra en la Figura 30. Ambos sistemas de nanopartículas suspendidas presentan espectros de transmisión con valores del orden del 90 al 98% entre 450 a 1000 nm, mientras que las otras propiedades permanecen consistentemente por debajo del 10%.

Las resonancias que se muestran a 392 nm, 654 nm y 720 nm se atribuyen al níquel en los compuestos que forma con azufre y con selenio, presentando un borde superior en el caso del NiS [38,39].

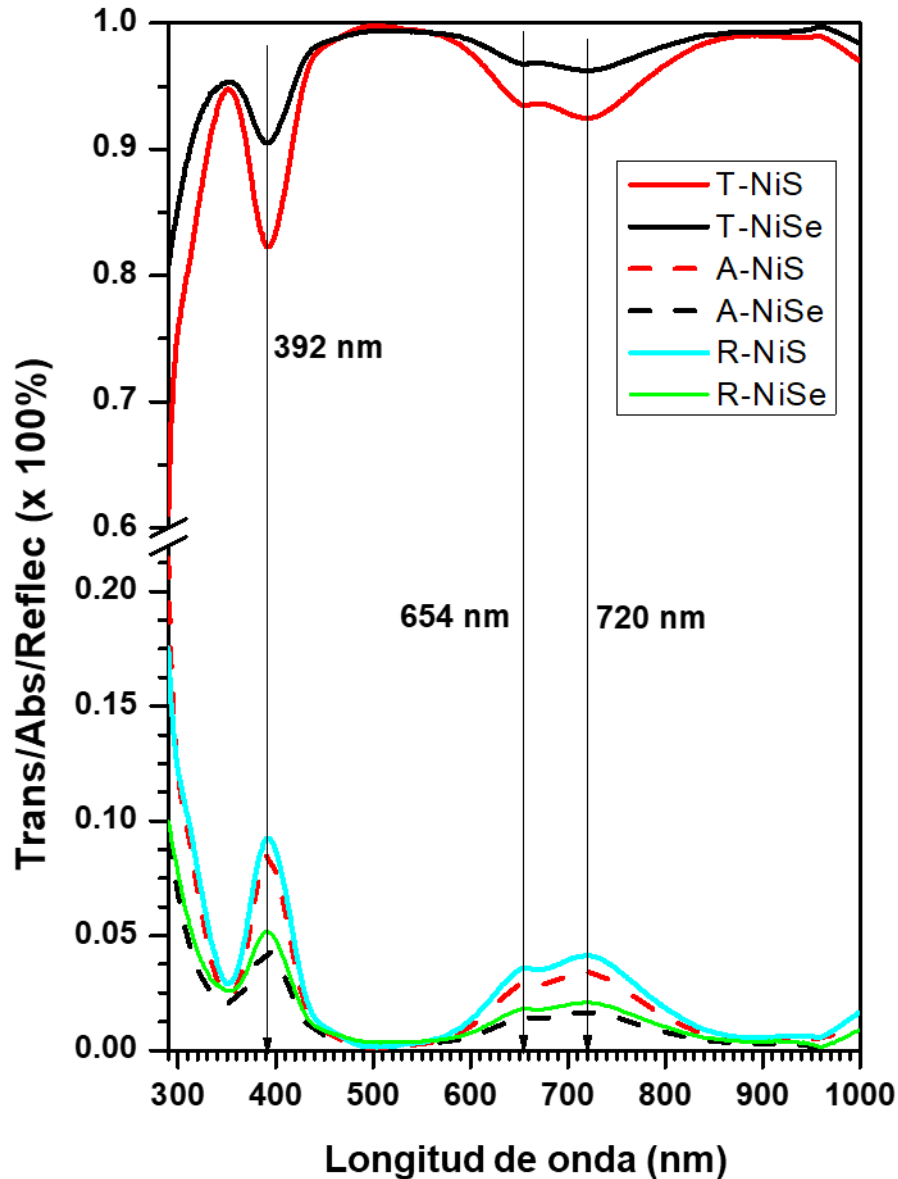


Figura 30. Respuestas ópticas para nanopartículas de NiS y NiSe. Las líneas continuas rojas y negras corresponden a la respuesta de transmisión de las nanopartículas de NiS y NiSe, respectivamente. Las líneas discontinuas rojas y negras representan la respuesta de absorción para las nanopartículas de NiS y NiSe, respectivamente. De manera similar, las líneas continuas cian y verde corresponden a la respuesta de reflectividades NiS y NiSe, respectivamente.

La banda prohibida de ambos sistemas de nanopartículas, NiS y NiSe, se determinó a partir del procedimiento Tauc para la banda prohibida directa. La Figura 31 muestra el soporte gráfico de dicho cálculo. Algo destacable es que los valores de la energía de banda prohibida

coincidieron para ambos sistemas de nanopartículas, siendo 2,92 eV. Además, ambos sistemas presentan ligeros bordes de absorción, como se puede observar en la Figura 31b. Asimismo, esos huecos están muy próximos, con valores de 1,55 y 1,54 eV para NiS y NiSe, respectivamente. Ambas situaciones corresponden a un comportamiento de semiconductor.

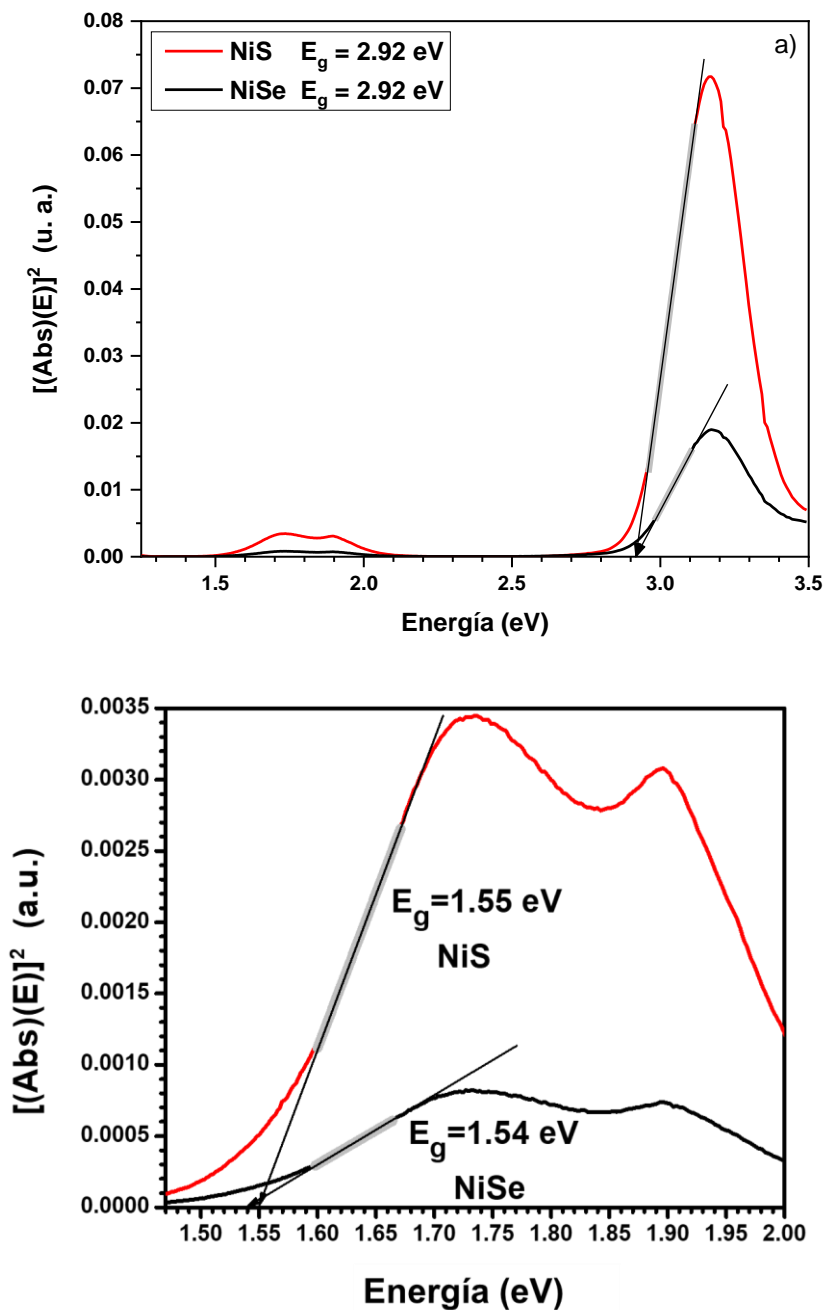


Figura 31. Las energías de banda prohibida, las líneas sólidas roja y negra corresponden a las nanopartículas de NiS y NiSe, respectivamente.

6. Conclusiones

En este trabajo de tesis presentamos un proceso exitoso para la elaboración de películas delgadas de PbS, se obtuvieron películas con diferentes formulaciones mediante reacciones de baño químico a 50 °C a tiempos cortos. Para este proceso, los principales precursores son el acetato de plomo como fuente de plomo, tioacetamida o tiourea como fuente de azufre y la polietilenimina como agente complejante. Las imágenes SEM mostraron una morfología superficial homogénea formada por pequeños cristalitas de PbS con espesores en el rango de los nanómetros para cada una de ellas. El patrón XRD concuerda con la estructura cúbica correspondiente al PbS. La espectroscopía Raman confirmó la presencia del compuesto binario de sulfuro de plomo en las películas elaboradas con tioacetamida. Y la banda prohibida calculada para una de ellas, obtenida de la espectroscopia UV-vis es 1,85 eV.

Mientras que, para la elaboración de nanopartículas de PbS, se implementó una reacción en solución acuosa en condiciones ambientales en 20 minutos. En esta reacción, los principales precursores son nuevamente, el acetato de plomo como fuente de plomo, la tioacetamida como fuente de azufre y la polietilenimina como agente complejante. Las imágenes de las micrografías de TEM mostraron la presencia de pequeños grupos de nanopartículas, mientras que las micrografías HRTEM mostraron nanopartículas de PbS de menos de 10 nm. La Transformada Rápida de Fourier obtenida identificó los planos cristalográficos correspondientes a la base de datos PDF 77-0244. Estas nanopartículas también se caracterizaron mediante un espectrómetro UV-vis para obtener las correspondientes curvas de absorción y transmisión. A partir de estos resultados y utilizando el método Tauc, se realizó el análisis para calcular la energía de banda prohibida, obteniendo un resultado de $E_g = 3.35$ eV. Concluimos entonces el material obtenido corresponde a puntos cuánticos de sulfuro de plomo.

Al comparar las películas delgadas nanoestructuradas de PbS con las nanopartículas de PbS, se puede observar que, en ambos casos, las formulaciones empleadas, utilizan prácticamente los mismos reactivos, siendo la única diferencia, el hidróxido de sodio, el cual mantiene el pH en el baño químico para la exposición de los sustratos. Así mismo, los

materiales de laboratorio empleados en ambos procedimientos fueron escasos, lo que resulta en un procedimiento sencillo y económico. El equipo utilizado para las nanopartículas es solo un tubo de ensayo y un equipo de baño ultrasónico, mientras que para películas delgadas se utilizaron sustratos de vidrio Corning, una placa calefactora y un recipiente de baño. Es conclusión, el método emplea un mínimo de reactivos y en la línea de la química blanda, que se sintetizan sin requerir equipos sofisticados y que no requiere mucho tiempo para su elaboración.

Por otra parte, en este trabajo se han obtenido procedimientos para la elaboración de nanopartículas de NiS y NiSe, también en el campo de la química blanda, estos procesos involucraron poco material de laboratorio y se llevan a cabo en condiciones ambientales por tiempos cortos. La diferencia básica está en la fuente de calcogenuro utilizada como precursor. Los tamaños estimados de los sistemas de nanopartículas obtenidos son de orden de 3 y 5 nm para NiS y NiSe, respectivamente. La composición química se corroboró mediante HRTEM, mostrando una estructura hexagonal para NiS y ortorrómbica para NiSe. Ambos sistemas muestran dos bordes de absorción, el menos abrupto corresponde a 1,55 y 1,54 eV para NiS y NiSe, respectivamente. El más pronunciado arrojó un valor idéntico de 2,92 eV para ambos sistemas. Las curvas de comportamiento del índice de refracción se obtuvieron para ambos sistemas, a partir de la respuesta óptica, presentando tres máximos locales en su índice de refracción, los cuales se ubican a 392, 655 y 721 nm para ambos sistemas de nanopartículas. El índice de refracción del NiS es más alto que el del NiSe.

Trabajo a futuro

Este trabajo de investigación deja abierta la puerta a más de una línea de investigación, ya sea para completar o ir más allá de lo obtenido. En particular, podemos enlistar lo siguiente como trabajo a futuro:

- Para las películas delgadas nanoestructuradas de sulfuro de plomo, sería conveniente completar las caracterizaciones, ya que sólo una de ellas fue analizada a más detalle (la elaborada con tioacetamida y expuesta al baño químico por 1 hora). Esto ayudaría a poder comparar mejor sus propiedades, dependientes de la fuente de azufre o el tiempo de exposición en el baño químico.
- También sería conveniente realizar caracterizaciones a las películas delgadas, lo que serviría para analizar una posible aplicación.
- En cuanto a las nanopartículas de PbS, se pudieran sintetizar partículas, variando la concentración de algún o algunos de sus reactivos para observar su dependencia y qué cambios ocurren.
- Por último, las nanopartículas de sulfuro de níquel y las de selenuro de níquel no han sido analizadas del todo. Se debe empezar por llevar a cabo otras caracterizaciones, como la de luminiscencia, por ejemplo, para conocer las propiedades del material, así como corroborar si los materiales obtenidos se tratan de puntos cuánticos.

Bibliografia

- [1] Zhang, X., *et al.*, *Nano Research*, vol. 14, pp. 628–634 (2021) doi: 10.1007/s12274-020-3081-5.
- [2] C. K. Miskin *et al.*, *ACS Applied Nano Materials*, vol. 2, pp. 1242-1252 (2019) doi: 10.1021/acsnm.8b02125.
- [3] E. K. Ampadu *et al.*, *Materials Letters*, vol. 277 (2020) doi: 10.1016/j.matlet.2020.128323.
- [4] Y. Shi *et al.*, *Nanotechnology*, vol. 31 (2020) doi: 10.1088/1361-6528/abb105.
- [5] R. J. Cashman, “Photocell of lead sulfide”, 2,448,516, Sept; 7, (1948) United States Patent Office
- [6] F. Göde and S. Ünlü, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 90, no. September 2018, pp. 92–100 (2019) doi: 10.1016/j.mssp.2018.10.011.
- [7] X. Yang *et al.*, *Nano-Micro Lett.*, vol. 9, no. 2 (2017) doi: 10.1007/s40820-016-0124-2.
- [8] A. De Iacovo, C. Venettacci, L. Colace, L. Scopa, and S. Foglia, *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 29, no. 9, pp. 703–706 (2017) doi: 10.1109/LPT.2017.2680741.
- [9] U. Priyanka, A. Gowda K M, E. M G, S. Teja B, N. Nitish, and R. Mohan B, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 119, pp. 78–86 (2017) doi: 10.1016/j.ibiod.2016.10.009.
- [10] J. Cao *et al.*, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 100 A, no. 4, pp. 958–968 (2012) doi: 10.1002/jbm.a.34043.
- [11] M. D. Khan *et al.*, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 46, pp. 39–45 (2016) doi: 10.1016/j.mssp.2016.02.002.
- [12] J. M. C. da Silva and F. C. Marques, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 91, pp. 188-193, (2019) doi: 10.1016/j.mssp.2018.11.029

- [13] F. G. Hone and F. B. Dejene, *Thin Solid Films*, vol. 692 (2019) doi: 10.1016/j.tsf.2019.137600.
- [14] W. Meng *et al.*, *Powder Technol.*, vol. 347, pp. 130–135 (2019) doi: 10.1016/j.powtec.2019.02.035.
- [15] C. K. Miskin *et al.*, *ACS Applied Nano Materials*, 2 (3), 1242-1252 (2019) doi: 10.1021/acsanm.8b02125.
- [16] Wei, S., Guo, C., Wang, L. *et al.*, *Scientific Reports*, vol. 11 (2021) doi: 10.1038/s41598-020-80450-7.
- [17] P.S. Khiew, N.M. Huang, S. Radiman, Md. Soot Ahmad. *Materials Letters*. 58. (2004). 762-767. doi: 10.1016/j.matlet.2003.07.006
- [18] N. Moloto, et al. *Journal of Crystal Growth*. 324. (2011). 41-52. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2011.03.047.
- [19] N. Moloto, M.j. Moloto, N.J. Coville, S. Sinha Raya. *Journal of Crystal Growth*. 311. (2009). 3924-3932. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2009.06.006.
- [20] Y. B. Castillo-Sánchez and L. A. González, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 121 (2021) doi: 10.1016/j.mssp.2020.105405.
- [21] G. Popov et al., *Chemical of materials*, vol. 32 (19), pp. 8216–8228 (2020) doi: 10.1021/acs.chemmater.0c01887.
- [22] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* vol. 26, pp. 98-100 (1918)
- [23] J.I. Langford and A.J.C. Wilson, *J. Appl. Cryst.* Vol. 11, pp.102-113 (1978) doi: 10.1107/S0021889878012844.
- [24] V. Uvarov and I. Popov, "Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials", *Mater. Charac.* 85 111 (2013) doi: 10.1016/j.matchar.2013.09.002.
- [25] F. Göde, F. Yavuz, and I. A. Kariperb, *Acta Phys. Pol. A*, vol. 128, no. 2, pp. 215–218 (2015) doi: 10.12693/APhysPolA.128.B-215.

- [26] S. Rajathi, K. Kirubavathi, and K. Selvaraju, *Arab. J. Chem.*, vol. 10, no. 8, pp. 1167–1174 (2017) doi: 10.1016/j.arabjc.2014.11.057.
- [27] A. N. Fouda, M. Marzook, H. M. Abd El-Khalek, S. Ahmed, E. A. Eid, and A. B. El Basaty, *Silicon*, vol. 9, no. 6, pp. 809–816 (2017) doi: 10.1007/s12633-015-9399-z.
- [28] U. Chalapathi et al, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 134 (2021) doi: 10.1016/j.mssp.2021.106022.
- [29] R. Bai, D. Kumar, S. Chaudhary, and D. K. Pandya, *Acta Mater.*, vol. 131, pp. 11–21 (2017) doi: 10.1016/j.actamat.2017.03.062.
- [30] A. Slonopas, N. Alijabbari, C. Saltonstall, T. Globus, and P. Norris, *Electrochim. Acta*, vol. 151, pp. 140–149 (2015) doi: 10.1016/j.electacta.2014.11.021.
- [31] J. D. Patel, F. Mighri, and A. Ajji, *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 8, pp. 2016–2021 (2012) doi: 10.1016/j.materresbull.2012.04.007.
- [32] D. C. Onwudiwe, *Heliyon*, vol. 5, no. 3, p. e01413 (2019) doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01413.
- [33] K. P. Mubiayi, N. Revaprasadu, S. S. Garje, and M. J. Moloto, *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 21, no. 5, pp. 593–598 (2017) doi: 10.1016/j.jscs.2017.02.002.
- [34] D.K. Sonavane *et al*, *Materials Today: Proceedings*, vol. 5 pp. 7743–7747 (2018) doi: 10.1016/j.matpr.2017.11.451
- [35] D. Vankhade and T. K. Chaudhuri, *Optical Materials*, vol. 98 (2019) doi: 10.1016/j.optmat.2019.109491.
- [36] Y. Wang *et al*, *Nature communications*, vol. 10 (2019) doi: 10.1038/s41467-019-13158-6.
- [37] Y. Xue *et al.*, *Chinese journal of chemistry*, vol. 38, pp. 265–360 (2020) doi: 10.1002/cjoc.201900517

[38] R. Himstedt et al., *Chemistry of Materials*, 29, 7371–7377, (2017). doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02259

S.K. Mishra y col. / *Sensores y actuadores B* 195 (2014) 215–222

[39] S. Rakshit y S. Chall y Soumya Sundar Mati y A. Roychowdhury y S. P. Moulik y S. Bhattacharya. Control morfológico del oxalato de níquel mediante química blanda y conversión a óxido de níquel para su aplicación en fotocatalisis. *Avances RSC*. Vol. 3, págs. 6106-6116, 2013.

[40] JI. Pankove, *Procesos ópticos en semiconductores*, Primero, Prentice-Hall, 1971.
<https://books.google.com.mx/books?id=zK7vAAAAMAAJ>.

Artículo publicado

Synthesis and characterization of nanoparticles and thin films of PbS by a high-performance procedure using CBD

Beatriz Guadalupe Zaragoza-Palacios^a, Angel Roberto Torres-Duarte^b and Santos Jesús Castillo^b

^a Departamento de Física, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México, C.P. 83000.

^b Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Hermosillo, México, C.P. 83000.

Corresponding author:

Beatriz Guadalupe Zaragoza-Palacios

ORCID: 0000-0003-0196-4031

E-mail: beatriz.zaragoza@unison.mx

Departamento de Física

Universidad de Sonora

Blvd. Luis Encinas y Blvd. Rosales S/N

Apartado Postal 1626

Hermosillo, Sonora, México

C. P. 83000

Highlights

- PbS nanoparticles and thin films are synthesized with lead acetate, thioacetamide, and polyethyleneimine as the complexing agent.

- Both materials are synthesized in a few minutes at room conditions or similar ones.
- Sodium hydroxide was used to maintain the pH in the synthesis of the PbS thin films.
- Nanoparticles sizes belows 10 nm with bandgap of 3.35 eV, and thin films with thickness around 160 nm and bandgap of 1.85 eV were obtained.

Abstract.

The present work is devoted to find a simple, inexpensive, and efficient synthesis para el PbS. Nanoparticles and nanostructured thin films of lead sulfide are synthesized in short reaction times by using physicochemical methods at room conditions or similar ones. Also, a simple laboratory equipment and a basic experimental configuration is used. PbS was synthesized without ammonium or ammonia. The main precursors used in both syntheses are lead acetate, as lead source, polyethyleneimine as a complexing agent, and thioacetamide, as a sulfur source. Acetylacetone has been employed as a dispersant agent to elaborate PbS nanoparticles. While the sodium hydroxide maintains a high pH, to elaborate PbS thin films. Characterizations reveal the existence of PbS nanoparticles whose size is smaller than 10 nm and with a bandgap of 3.35 eV. On the other hand, the resulting thin film is composed of PbS little crystallites of 22 nm with a homogeneous profile and its bandgap is 1.85 eV.

Keywords

Lead sulfide; nanoparticles; thin films; thioacetamide; ammonia-free; semiconductors.

1. Introduction

The semiconductors are materials used in different electronic devices [1-4], according to their electronic properties, as bandgap, conductivity, etc. Particularly, the PbS is a chalcogenide material that can change these properties by reducing its size to nanometric scales. Specifically, it is possible to change its bandgap from the infrared region to the ultraviolet region, in contrast, the bulk value is 0.37 eV. Consequently, the PbS can be utilized in devices like solar cells, LEDs, photocatalysis, photoluminescence, or infrared photodetectors. Despite, many kinds of researches that have been made, since their synthesis processes, their characterizations, until the applications; are still competing to find an effective and low-cost synthesis.

There are reported applications for PbS on photocell as patent since 1948 by R. J. Cashman [5]. Thus, solar cells with different structures had been elaborated [6,7]. There are works where detectors are produced with PbS colloidal quantum dot photoconductors [8]. In 2017 Priyanka realized the synthesis of PbS nanoparticles biologically and applied it to detect arsenic(III) in water, see [9]. Besides, PbS quantum dots have been used as contrast materials in laboratory tumors studies, checking their low cytotoxicity, there are researches related to this [10].

There are different methods to elaborate para PbS thin films, like the deposition via aerosol-assisted chemical vapor deposition [11], deposit by radio frequency sputtering [12], chemical bath deposition [13], etc. In the same way, mechanochemical synthesis of PbS nanocrystals

from lead oxide [14], chemical synthesis for PbS nanoparticles [15], and a green bacterial biosynthesis of lead sulfide nanocrystallites [16] were reported.

This research is focused on developing chemical processes for growing PbS nanoparticles, as well as PbS nanostructured thin films, and realize their fundamental characterization to verify the identity of the obtained compounds and their optical properties. This work proposes a first-principles technique to elaborate PbS nanoparticles and PbS nanostructured thin films, with room conditions or close to them, a few reagents, short reaction times, and affordable.

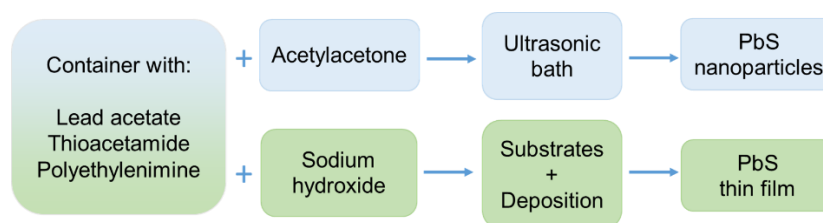
2. Material and methods

In this article, a synthesis method to elaborate nanoparticles and thin films of PbS is presented. This method was performed in short times at room temperature or similar ones. This method mainly consists of an aqueous solution containing a diluent, a complexing agent, a source of lead, and a source of sulfur, for both materials. Different reagents could be used in the present method, but the ones used in this work are presented in Table 1.

Table 1. Reagents employed in both syntheses, PbS nanoparticles and PbS thin films.

Reagents	PbS nanoparticles	PbS thin films
Desionized water	-	40 ml
Thioacetamide 0.1 M	1 ml	5 ml
Lead acetate 0.5 M	1 ml	5 ml
Polyethyleneimine x M	1.5 ml	5 ml
Acetilacetone 0.025 M	10 ml	-
Sodium hydroxide 2 M	-	5 ml

From Table 1, it can be seen that using essentially the same reagents, it is possible to obtain two forms for PbS: nanoparticles and thin films. Hence, if we want to synthesize PbS nanoparticles, we add acetylacetone to the aqueous solution, as a diluent. On the other hand, if we want to make PbS thin films, we add sodium hydroxide to the chemical bath to maintain the pH. The pH remained around 11.8, similarly to the values reported [17]. The equipment used for the nanoparticles is only a test tube and ultrasonic bath equipment, while for thin films Corning glass substrates, a heating plate, and a bath container were used. (Scheme 1).



Scheme 1. Synthesis diagram to make PbS nanoparticles or PbS thin films.

Continuing, it being explained the utilized formulations for each system, the precursors, and the equipment used for the characterization.

2.1 PbS nanoparticles

The preparation begins by adding 10 ml of acetylacetone (0.025 M) to the reactor (30 ml test tube). Next, 1 ml of lead acetate (0.5 M) were added, followed by 1.5 ml of polyethyleneimine (x M), and finally 1 ml of thioacetamide (0.1 M). Once added reagents, the test tube was placed into an ultrasonic bath for 20 minutes at room temperature of 24°C. After that time, color changes were observed until the color stabilize around 30 minutes. Polyethyleneimine is a branched compound, which difficult the molarity calculations.

However, the “x M” was obtained by dissolving 3.5 milliliters of pure polyethyleneimine in 50 ml of deionized water. Acetylacetone has a double purpose, a complexing agent, and a dispersant; lead acetate is the lead source, polyethyleneimine is the complexing agent, and the sulfur source is the thioacetamide.

2.2 PbS thin films

The PbS thin films were synthesized by chemical bath deposition on a soda-lime glass substrate, corning brand. A beaker of 100 ml was used as a reactor, first 5 ml of lead acetate (0.5 M) was poured, second 5 ml of polyethyleneimine (x M), then 5 ml sodium hydroxide (2 M), next 5 ml thioacetamide (0.1 M) and finally 40 ml deionized water. In this system, sodium hydroxide has the purpose to increase the pH, while the other reagents have the same functionality as for nanoparticles system. The deposition temperature was 50 °C. The glass substrates were located in a vertical position for 60 minutes. The deposited PbS thin film has a dark color, almost black, and presents a well adhered to the substrate and reflective behavior.

2.3 Equipment

To synthesize the nanoparticles, only an ultrasonic bath is required. In such a way, the reagents are added to the test tube and then the tube is placed in the ultrasonic bath for a few minutes. On the other hand, to elaborate the thin films, a heating plate and a container with water are used to maintain the temperature of the chemical bath. So the beaker with the Corning reagents and glass substrates is immersed in the hot water.

The micrographs, diffraction patterns, and high-resolution HRTEM micrographs of PbS nanoparticles were obtained with a transmission electron microscope model JEM 2010F. The

thin film micrographs, mapping, and cross-sections were obtained with a scanning electron microscope model JSM-7800F. The optical responses of both materials were measured with the VWR spectrophotometer model UV-6300PC. The XRD patterns were recorded by an X-ray diffractometer with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Raman spectrophotometer Horiba model LabRam HR was used to obtain the Raman spectra.

3. Results

3.1 PbS nanoparticles

This section begins with the characterizations of nanoparticles leading to the formal identification of the synthesized chemical compound, Figure 1 displays a set of micrograph images coming from transmission electron microscopy, the images 1a-1c correspond to three different work scales as is indicated, a kind of branched behavior adopted for the small cluster is observed at this sequence [18]. In Figure 1c, the size of the particles is almost homogeneous.

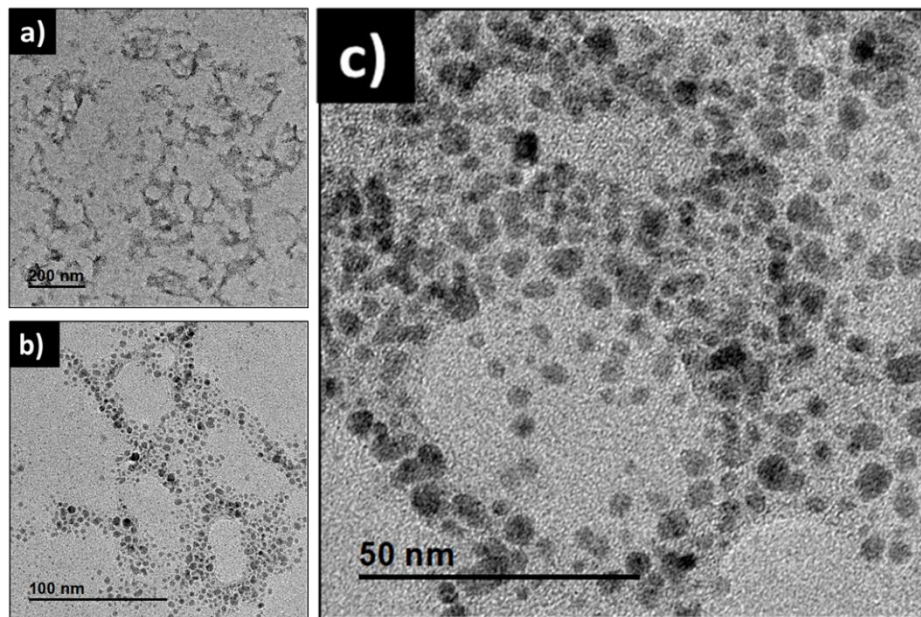


Fig. 1. Transmission electron micrographics of PbS nanoparticles at different work scales (1a-1c), as indicated.

With HRTEM it is possible to appreciate both the size of the nanoparticles and the interplanar distance. Fig. 2a shows that nanoparticles are smaller than 5 nm. The contrast micrograph (Fig. 2b) exhibits the crystalline planes in the small cluster of three nanoparticles. Finally, in Fig. 2c is plotted the Fast Fourier transform (FFT) of 2b, where reciprocal distances between dot pairs are indicated.

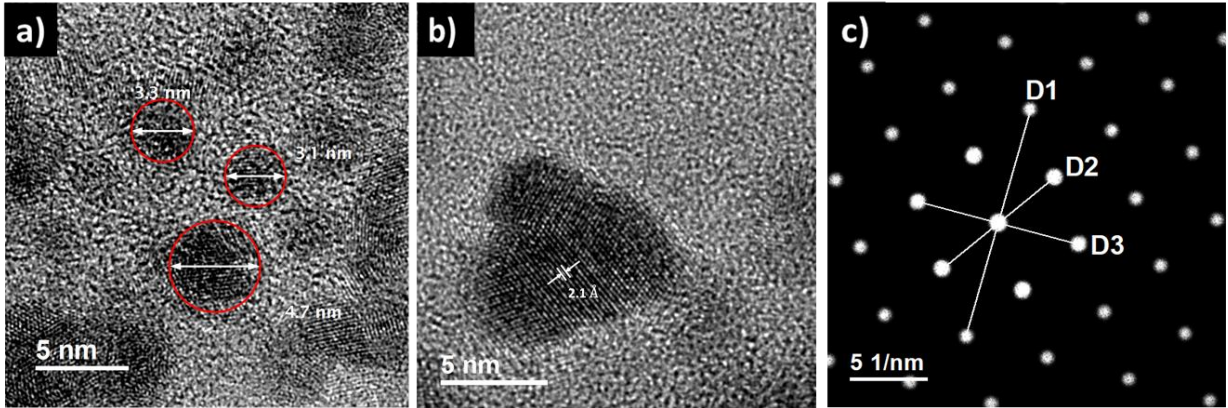


Fig. 2. a) HRTEM micrograph with some nanoparticles, b) HRTEM micrograph shows the interplanar distance of nanoparticles and, c) Reciprocal space of b)

The results are indicated in table 2, first column data correspond to reciprocal distances of dot pairs at the Fourier space of the Fast Fourier Transform obtained from the contrast real image of Figure 2c. The second column is calculated from the first column and shows three different interplanar distances matched with database PDF 77-0244 and corresponding Miller indexes (column 3) for the PbS with cubic structure [19].

Table 2. Reciprocal length and interplanar distance to micrograph HRTEM of PbS nanoparticles and the corresponding Miller indexes.

Reciprocal length (1/nm)	Calculated interplanar distance (Å)	PDF 77-0244
<i>D1</i> = 15.138	1.32	4 2 0
<i>D2</i> = 9.400	2.13	2 2 0
<i>D3</i> = 10.799	1.85	3 1 1

Figure 3a depicts the behavior of two fundamental optical responses depending on wavelength, the absorption (in arbitrary units) and the transmission (in percentage

proportions). Exists an absorption edge in the visible region, which may be due to the nanometric nature of the particles. From the data, absorption is possible to apply the well-known Tauc process [20-22] to obtain the energy bandgap value in the visible region. Figure 3b illustrates the direct bandgap estimated of 3.35 eV with a good coefficient correlation approach and located at the intersection of the linear fitting with the energies axis.

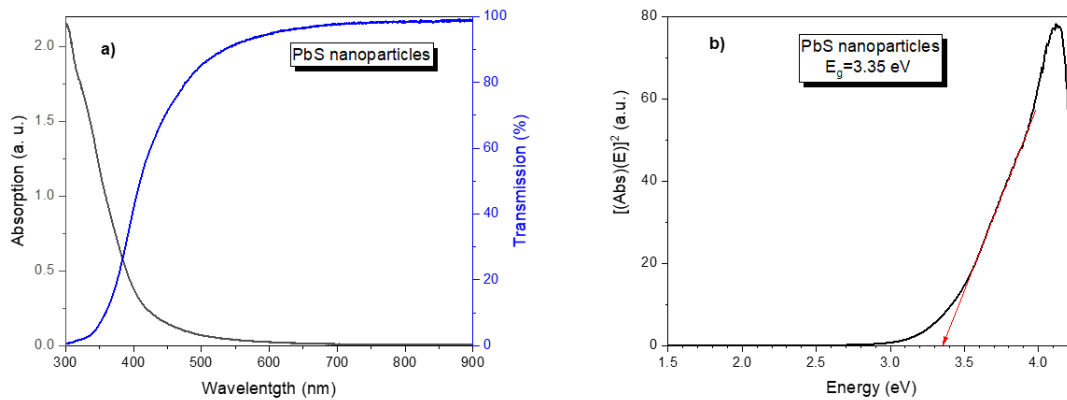


Fig. 3. Behavior of absorption and transmission depending on wavelength (a) and graphical support of the direct bandgap calculation, using the Tauc method (b).

3.2 PbS thin films.

The PbS thin film characterizations include SEM images, XRD pattern, the optical responses of UV-vis, and Raman spectroscopy. Figure 4 depicts three SEM images, the a) part is a top view of the surface morphology for a PbS thin film obtained through a process to 5 kV with a magnification of 10,000x. The parts b) and c) correspond to magnification 50,000x and 100,000x, respectively. Here it is possible to observe various isolated clusters of cubic shaped of PbS which form a characteristic roughness on the surface. As it can be observed, the

surface morphology is homogeneous and formed of small cubic PbS crystallites. There exists in the scientific literature, reports of different morphologies for PbS thin films, as PbS films constituted by nanocrystallites and some clusters separated [23] or PbS films with clusters with undefined structure [24,25].

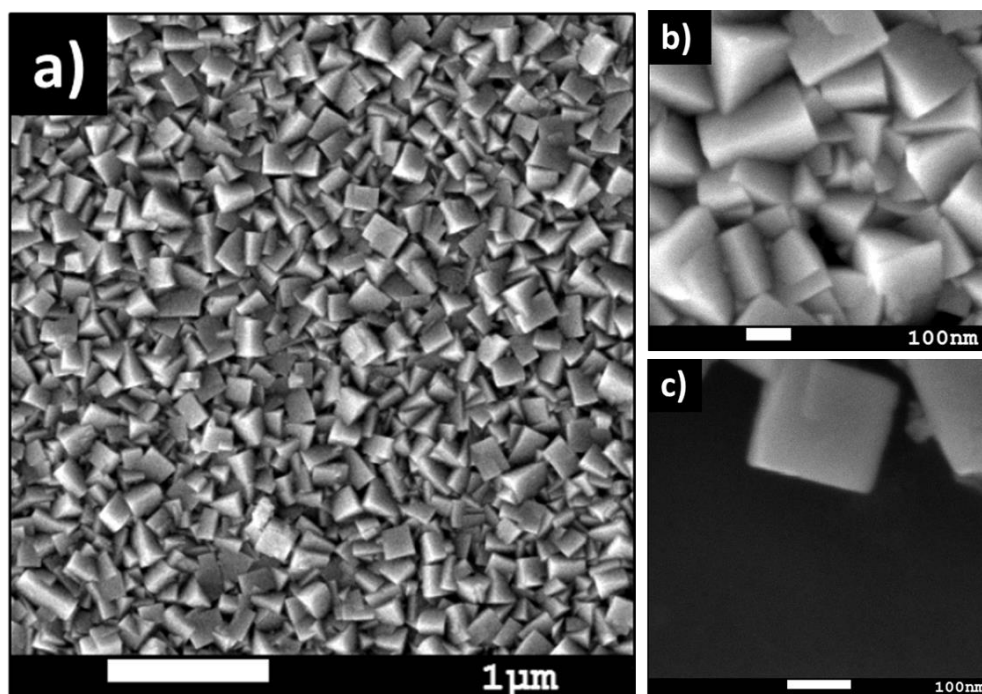


Fig. 4. Top view of surface for PbS thin film to different magnifications, a) 10,000x, b) 50,000x and c) 100,000x.

Figure 5 presents the SEM image in a cross-section view taken at 15 kV, where it may be observed the thickness of the PbS thin film grown of 160 nm, the down part of the image is the substrate. This can be compared with other results obtained by similar processes [26].

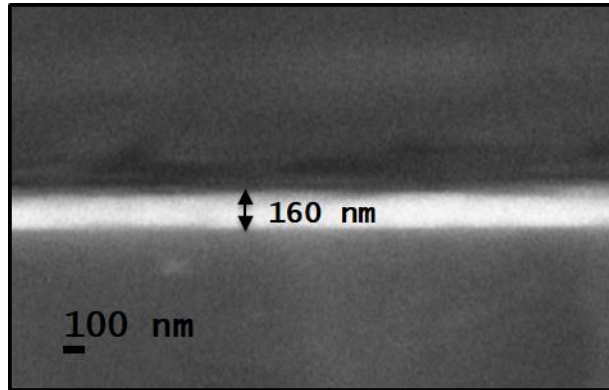


Fig.5. SEM image of cross-section views, estimating the thickness of PbS thin film.

Furthermore, Figure 6 gives the elemental distribution of lead and sulfide in the PbS thin film that shows a clear presence of each one, lead and sulfur. It was taken by an EDS elemental mapping equipment applying 20 keV corresponding to 5,000x.

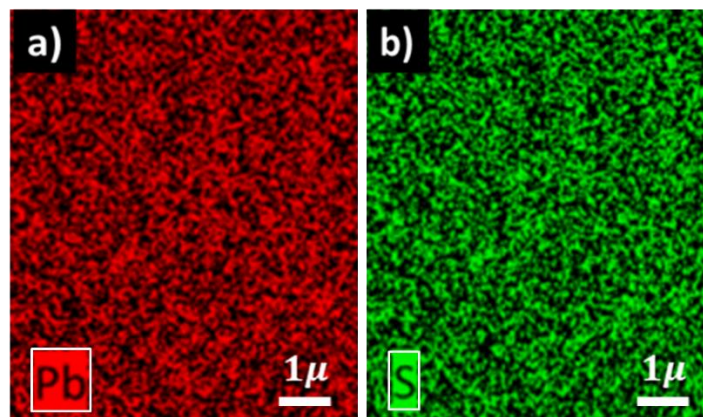


Fig. 6. Elemental distribution on PbS thin film, a) lead and b) sulfide.

The observed transmission and absorption responses are located in the visible region, where their behavior presents a bandgap transition. Figure 7 a) shows those responses, while Fig. 7

b) depicts the graphical, lie on analytical calculations. The direct bandgap value of our PbS thin film in the indicated region was $E_g=1.85$ eV. This optical bandgap can be explained due to the nanostructured nature of the thin film [27,28].

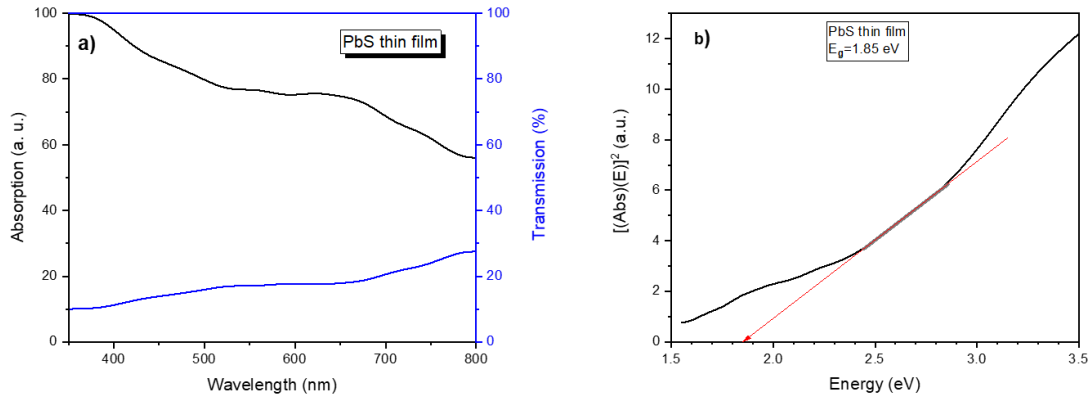


Fig. 7. Part a) comparative complementary behaviors of absorption and transmission for a PbS thin film, and part b) graphical support for direct bandgap calculation.

Figure 8 depicts the XRD pattern collected with grazing incidence for PbS thin film, as can be observed, there is a good definition for the peaks at $2\theta = 30.36^\circ$, 35.16° , 50.56° , 60.08° , and 63.16° ; those peaks correspond to the crystallographic planes (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) and (2 2 2), respectively. This pattern matching with PDF 65-9496, corresponding to the cubic shape of PbS [29]. From the maximum intensity peak, it is plausible to calculate the size of the crystallite corresponding to this pattern by using the Scherrer equation [30].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Where D is the average crystallite size, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ is the wavelength of X-ray, $\beta = 0.0064$ is the full width at half maximum (FWHM) of the diffraction peak in radians, and $\theta = 15.18^\circ$ is the Bragg angle, and $K = 0.9$ is the so-called Scherrer constant. K depends on the crystallite shape and the size distribution, indices of the diffraction line, and the actual definition used for β whether FWHM or integral breadth [31]. Substituting the values at the Scherrer equation, it obtained the estimated size of PbS crystallites is 22 nm, consequently, the small cubic formations observed in Figures 5b) and 5c) should be PbS clusters. Discussion on the accuracy of Scherrer equation can be found in the literature, for example, in [32].

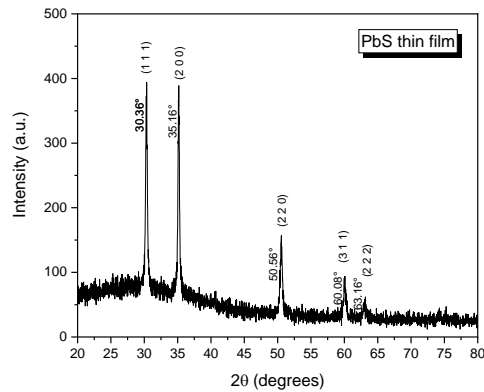


Fig. 8. XRD pattern of polycrystalline PbS thin film deposited on a soda-lime glass substrate.

Raman dispersion was obtained with a laser of 488 nm. The figure 9 shows the signals that corresponds with the shape reported [33,34] for PbS thin film. The band closed to 200 cm^{-1} and 430 cm^{-1} correspond to the characteristic phononic modes of PbS compound, while the high peak in 140 cm^{-1} is proof of the presence of surface modes in the PbS nanocrystallites. Therefore, this supports identifying the film formed by the binary lead sulfide compound.

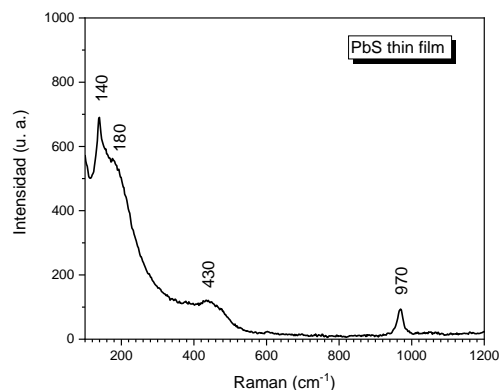


Fig. 9. Raman dispersion spectroscopy was collected from synthesized PbS thin film, using a 488 nm laser, with three characteristic values corresponding to the PbS compound.

4. Conclusion.

In this article, we have presented a successful process to elaborate PbS nanoparticles with an aqueous solution reaction at room conditions in 20 minutes. In this reaction, the main precursors are lead acetate as a lead source, thioacetamide as a sulfur source, and polyethyleneimine as a complexing agent. The TEM micrographs images showed the presence of small clusters, while the HRTEM images showed PbS nanoparticles smaller than 10 nm. The obtained Fast Fourier Transform identified the crystallographic planes corresponding to the database PDF 77-0244. These nanoparticles were also characterized by a UV-vis spectrometer to obtain the corresponding absorption and transmission curves. From these results and using the Tauc method, the analysis was made to calculate the energy gap, obtaining a result of $E_g = 3.35$ eV.

While for PbS thin films, a successful formulation film by chemical bath reactions at 50°C in 1 hour was obtained, using also lead acetate, thioacetamide, and polyethyleneimine. The

SEM images showed a homogeneous surface morphology formed of small PbS crystallites of thickness approximately 160 nm. The XRD pattern corresponds to PDF 65-9496, and the Scherrer equation throws an estimated crystallite size of 22 nm. The bandgap obtained from spectroscopy UV-vis is 1.85 eV. Finally, Raman spectroscopy confirmed the presence of the binary lead sulfide compound.

With these results, we can verify that the initial goal of producing lead sulfide was achieved in a simple and inexpensive way. That is to say, the method employs a minimum of reagents and in the line of green chemistry, which are synthesized without requiring sophisticated equipment and that does not require much time to elaborate. In addition, with the formulation presented, you can choose between 2 materials: nanoparticles or nanostructured thin films.

Declarations.

The authors did not receive financial support for the research, authorship, and/or publication of this article.

The authors declare that they do not have knowledge about financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

The data that support the findings of this study are available with the corresponding author, B. G. Zaragoza-Palacios, on request.

Acknowledgments.

We gratefully acknowledge the use of TEM facilities at the TEM Laboratory of Universidad de Sonora, as well as to the Laboratorio de Bionanoingeniería for allowing the use of VWR Spectrophotometer UV-6300PC UV-vis double beam, also we are grateful from the Posgrado

en Nanotecnologia of Universidad de Sonora for the facilities for the use of spectrometry equipment.

In addition to this, Beatriz G. Zaragoza Palacios acknowledges CONACyT for the scholarship 863944/637634.

References

- [1] Zhang, X., *et al.*, *Nano Research*, vol. 14, pp. 628–634 (2021) doi: 10.1007/s12274-020-3081-5
- [2] C. K. Miskin *et al.*, *ACS Applied Nano Materials*, vol. 2, pp. 1242-1252 (2019) doi: 10.1021/acsanm.8b02125.
- [3] E. K. Ampadu *et al.*, *Materials Letters*, vol. 277 (2020) doi: 10.1016/j.matlet.2020.128323.
- [4] Y. Shi *et al.*, *Nanotechnology*, vol. 31 (2020) doi: 10.1088/1361-6528/abb105.
- [5] R. J. Cashman, “Photocell of lead sulfide”, 2,448,516, Sept; 7, (1948) United States Patent Office
- [6] F. Göde and S. Ünlü, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 90, no. September 2018, pp. 92–100 (2019) doi: 10.1016/j.mssp.2018.10.011.
- [7] X. Yang *et al.*, *Nano-Micro Lett.*, vol. 9, no. 2 (2017) doi: 10.1007/s40820-016-0124-2.
- [8] A. De Iacovo, C. Venettacci, L. Colace, L. Scopa, and S. Foglia, *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 29, no. 9, pp. 703–706 (2017) doi: 10.1109/LPT.2017.2680741.
- [9] U. Priyanka, A. Gowda K M, E. M G, S. Teja B, N. Nitish, and R. Mohan B, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 119, pp. 78–86 (2017) doi: 10.1016/j.ibiod.2016.10.009.
- [10] J. Cao *et al.*, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 100 A, no. 4, pp. 958–968 (2012) doi: 10.1002/jbm.a.34043.
- [11] M. D. Khan *et al.*, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 46, pp. 39–45 (2016) doi: 10.1016/j.mssp.2016.02.002.
- [12] J. M. C. da Silva and F. C. Marques, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 91, pp. 188-193, (2019) doi: 10.1016/j.mssp.2018.11.029
- [13] F. G. Hone and F. B. Dejene, *Thin Solid Films*, vol. 692 (2019) doi: 10.1016/j.tsf.2019.137600.

- [14] W. Meng *et al.*, *Powder Technol.*, vol. 347, pp. 130–135 (2019) doi: 10.1016/j.powtec.2019.02.035.
- [15] C. K. Miskin *et al.*, *ACS Applied Nano Materials*, 2 (3), 1242–1252 (2019) doi: 10.1021/acsanm.8b02125.
- [16] Wei, S., Guo, C., Wang, L. *et al.*, *Scientific Reports*, vol. 11 (2021) doi: 10.1038/s41598-020-80450-7.
- [17] Y. B. Castillo-Sánchez and L. A. González, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 121 (2021) doi: 10.1016/j.mssp.2020.105405.
- [18] Y. Wang *et al.*, *Nature communications*, vol. 10 (2019) doi: 10.1038/s41467-019-13158-6.
- [19] Y. Xue *et al.*, *Chinese journal of chemistry*, vol. 38, pp. 265–360 (2020) doi: 10.1002/cjoc.201900517
- [20] J. D. Patel, F. Mighri, and A. Ajji, *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 8, pp. 2016– 2021 (2012) doi: 10.1016/j.materresbull.2012.04.007.
- [21] D. C. Onwudiwe, *Heliyon*, vol. 5, no. 3, p. e01413 (2019) doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01413.
- [22] K. P. Mubiayi, N. Revaprasadu, S. S. Garje, and M. J. Moloto, *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 21, no. 5, pp. 593–598 (2017) doi: 10.1016/j.jscs.2017.02.002.
- [23] F. Göde, F. Yavuz, and I. A. Kariperb, *Acta Phys. Pol. A*, vol. 128, no. 2, pp. 215–218 (2015) doi: 10.12693/APhysPolA.128.B-215.
- [24] S. Rajathi, K. Kirubavathi, and K. Selvaraju, *Arab. J. Chem.*, vol. 10, no. 8, pp. 1167–1174 (2017) doi: 10.1016/j.arabjc.2014.11.057.
- [25] A. N. Fouda, M. Marzook, H. M. Abd El-Khalek, S. Ahmed, E. A. Eid, and A. B. El Basaty, *Silicon*, vol. 9, no. 6, pp. 809–816 (2017) doi: 10.1007/s12633- 015-9399-z.
- [26] U. Chalapathi *et al.*, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 134 (2021) doi: 10.1016/j.mssp.2021.106022.
- [27] D.K. Sonavane *et al.*, *Materials Today: Proceedings*, vol. 5 pp. 7743–7747 (2018) doi: 10.1016/j.matpr.2017.11.451
- [28] D. Vankhade and T. K. Chaudhuri, *Optical Materials*, vol. 98 (2019) doi: 10.1016/j.optmat.2019.109491.
- [29] G. Popov *et al.*, *Chemical of materials*, vol. 32 (19), pp. 8216–8228 (2020) doi: 10.1021/acs.chemmater.0c01887.
- [30] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* vol. 26, pp. 98–100 (1918)
- [31] J.I. Langford and A.J.C. Wilson, *J. Appl. Cryst.* Vol. 11, pp.102–113 (1978) doi: 10.1107/S0021889878012844.
- [32] V. Uvarov and I. Popov, "Metrological characterization of X-ray diffraction

methods for determination of crystallite size in nano-scale materials", *Mater. Charac.* 85 111 (2013) doi: 10.1016/j.matchar.2013.09.002.

[33] R. Bai, D. Kumar, S. Chaudhary, and D. K. Pandya, *Acta Mater.*, vol. 131, pp. 11–21 (2017) doi: 10.1016/j.actamat.2017.03.062.

[34] A. Slonopas, N. Alijabbari, C. Saltonstall, T. Globus, and P. Norris, *Electrochim. Acta*, vol. 151, pp. 140–149 (2015) doi: 10.1016/j.electacta.2014.11.021.