



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**“Síntesis y caracterización de nanopartículas inorgánicas de CuS, Pd-PdO,
y BaCO₃, obtenidas por la técnica de depósito por baño químico.”**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Doctor en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

***Vladimir Carranza Téllez
218570587***

Dirigida por:

***Dr. Hector Juarez Santiesteban
Director***

***Dr. Mauricio Pacio Castillo
Codirector***

***Dr. Oscar Portillo Moreno
Codirector Externo***

***©BUAP, 31-mayo-2022
Todos los derechos reservados.***

Beca CONACyT No. 95455

DEDICATORIA

A todos y cada uno de los seres amados que han contribuido a que sea una mejor persona y que posibilitan el crecimiento y de desarrollo integral como ser humano y profesionalista.

AGRADECIMIENTOS

AL Posgrado en Dispositivos Semiconductores por ser un espacio de ciencia que da la oportunidad para formarse como investigador y que brinda su total soporte y apoyo para llevar a cabo las ideas y proyectos que surgen en comunión y convencimiento entre Alumno e Investigador.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por dar soporte económico que coadyuva al impulso y fortalecimiento de la Ciencia en México al propiciar la formación de científicos y consolidar al conocimiento como un eje trascendental en pro de una mejora social-cultural.

Índice

| | |
|-------------------------|---|
| Resumen..... | 1 |
| Abstract | 3 |
| Índice de Figuras | 5 |

Capítulo 1

| | |
|--------------------------------------|----|
| 1.1 Introducción | 7 |
| 1.2 Planteamiento del problema | 12 |
| 1.3 Justificación | 13 |
| 1.4 Objetivo General | 14 |
| 1.5 Objetivos Específicos | 15 |
| 1.6 Estructura de la Tesis..... | 16 |
| Referencias | 18 |

Capítulo 2

| | |
|---|----|
| Fundamentos Teóricos..... | 20 |
| 2.1. Películas delgadas de material inorgánico..... | 20 |
| 2.2. Propiedades de sulfuro de cobre (CuS)..... | 22 |
| 2.3. Propiedades de paladio y oxido de paladio (Pd-PdO) | 22 |
| 2.4. Propiedades de carbonato de bario (BaCO ₃) | 24 |
| Referencias..... | 26 |

Capítulo 3

| | |
|---|----|
| Desarrollo experimental..... | 31 |
| 3.1. Síntesis de materiales inorgánicos nanoestructurados..... | 31 |
| 3.1.1 Preparación de soluciones para obtener nanopartículas de CuS..... | 31 |
| 3.1.1.2 Reacciones químicas..... | 31 |
| 3.1.1.3. Obtención de nanopartículas CuS..... | 33 |
| 3.1.2. Preparación de soluciones para obtener nanopartículas de Pd-PdO | 34 |
| 3.1.2.1 Reacciones químicas | 34 |
| 3.1.2.3. Obtención de nanopartículas de Pd-PdO..... | 36 |
| 3.1.3. Preparación de soluciones para obtener nanopartículas de BaCO ₃ | 37 |
| 3.1.3.1. Reacciones químicas | 38 |
| 3.1.3.2. Obtención de nanopartículas de BaCO ₃ | 40 |
| Referencias..... | 41 |

Capítulo 4

| | |
|---|----|
| Resultados y discusión | 45 |
| 4.1 Caracterización estructural y morfológica de los polvos nanoestructurados de CuS..... | 45 |

| | |
|--|----|
| 4.1.1 Análisis Estructural..... | 45 |
| 4.1.1.1 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS o EDX)..... | 45 |
| 4.1.1.2. Difracción de Rayos-X (XRD). | 47 |
| 4.1.1.3. Espectroscopía Infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)..... | 52 |
| 4.1.1.4. Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) | 55 |
| 4.1.2. Análisis Morfológico.. | 57 |
| 4.1.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)..... | 57 |
| 4.1.2.2. Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)..... | 60 |
| 4.2. Caracterización estructural, óptica, y morfológica de los polvos nanoestructurados de PdO-Pd..... | 62 |
| 4.2.1. Análisis Estructural..... | 62 |
| 4.2.1.1. Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS o EDX)..... | 62 |
| 4.2.1.2. Difracción de Rayos-X (XRD)..... | 65 |
| 4.2.1.3. Espectroscopía Infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)..... | 67 |
| 4.2.2. Análisis Morfológico..... | 69 |
| 4.2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)..... | 69 |
| 4.2.3. Análisis Óptico..... | 70 |
| 4.2.3.1. Espectroscopía Ultravioleta-Visible..... | 70 |
| 4.2.3.2 Fotoluminiscencia..... | 74 |
| 4.3. Caracterización estructural, óptica, y morfológica de los polvos nanoestructurados de BaCO ₃ | 84 |
| 4.3.1. Análisis Estructural..... | 84 |
| 4.3.1.1. Difracción de Rayos X..... | 84 |
| 4.3.1.2. Espectroscopía Infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)..... | 87 |
| 4.3.2. Análisis Morfológico..... | 89 |
| 4.3.2.1. Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)..... | 89 |
| Referencias..... | 93 |

Capítulo 5

| | |
|--------------------------------------|-----|
| 5.1 Conclusiones y Aportaciones..... | 100 |
| 5.2 Publicaciones | 101 |

Resumen

Transición $\text{CuS}(s) \rightarrow \text{CuO}(s)$

Se sintetizaron nanopartículas de sulfuro de cobre (CuS), aplicando la técnica de depósito por baño químico. El crecimiento cristalino se llevó a cabo a dos temperaturas de reacción diferentes, 20 y 90 °C. Los polvos fueron investigados aplicando las técnicas de análisis instrumental como microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (XRD), microscopía de transmisión electrónica (TEM), y calorimetría de barrido diferencial (DSC). Imágenes de SEM muestran la morfología con conglomerados cristalinos sobre las superficies, y los espectros de espectroscopia de energía dispersiva (EDS), muestran la presencia de los elementos Cu, S, y O. Los materiales muestran diferencias en la morfología de la superficie relacionados con la temperatura de crecimiento cristalino y el efecto de la temperatura del tratamiento térmico impactando en la textura, tamaño de grano, y límites de grano. XRD identifica la fase hexagonal en las muestras CuS_{20} y CuS_{90} , así como la transición de $\text{CuS}(s) \rightarrow \text{CuO}(s)$. El tamaño de grano es de $\sim 3.7\text{-}5.7$ nm, y de $\sim 14.2\text{-}35.5$ nm, respectivamente. El análisis FTIR muestra bandas identificadas con los iones CO_3^{2-} y OH^- , localizados $\sim 1000\text{-}2000$ cm^{-1} , los cuales son generados por la hidrólisis de tiourea. Esas bandas disminuyen con el tratamiento térmico hasta desaparecer completamente. Los gráficos DSC muestran los cambios asociados con la transición estructural de $\text{CuS}(s) \rightarrow \text{CuO}(s)$. Este comportamiento estructural está asociado con las propiedades de estabilidad térmica del CuS y CuO .

Nanopartículas de Pd mezcladas con PdO

También se sintetizaron nanopartículas de Pd y PdO a través de la técnica de depósito por baño químico a una temperatura de ~ 80 °C. Las muestras fueron tratadas posteriormente a 1000 °C en atmosfera de aire. Las propiedades de los compuestos fueron investigadas a través de las técnicas análisis instrumental de SEM, FTIR, XRD, absorción óptica y fotoluminiscencia (PL). Las imágenes de SEM muestran cristales compactos con una densidad pequeña. Los espectros FTIR muestran bandas de absorción asociadas con los iones OH^- y CO_3^{2-} . Los difractogramas XRD identifican la estructura cúbica centrada en las caras para Pd metálico, y trazas de PdO en la estructura tetragonal. El intervalo de tamaño de grano oscila entre $\sim 33.91\text{-}86.92$ nm, y $\sim 33.96\text{-}86.94$ nm, respectivamente. La energía de ancho de banda (band gap) (~ 3.7 eV) mostró un desplazamiento hacia energías más altas relacionadas con el efecto de confinamiento cuántico. El espectro de PL despliega ocho bandas de emisión en el intervalo UV-Vis ($\sim 363\text{-}524$ nm). Los espectros de fotoluminiscencia en tiempo-resuelto (decaimiento) llegaron a ~ 13 ns después de la excitación. Señales de PL presentaron dos bandas de emisión azul en la región Visible, y se asociaron con defectos nativos de cristal. Esas bandas de emisión azul son explicadas por las vacancias y defectos intersticiales, mayormente asociados con límites de superficie o de grano. Igualmente, las bandas de emisión fueron investigadas, aplicando el modelo teórico Maxwell-Boltzmann y contrastando ellos con las señales experimentalmente registradas. La dependencia de PL respecto a la densidad de trampa y la velocidad de recombinación en la superficie es discutida en la luz de los tiempos de vida calculados, $\text{PdA}_1 \sim 2.04$ cm^3s^{-1} y $\text{PdA}_2 \sim 9.65$ cm^3s^{-1} .

Nanocristales de BaCO₃

Finalmente, se sintetizaron nanocristales de carbonato de bario (BaCO₃) a 20 °C mediante la técnica de depósito por baño química EN LA AUSENCIA DE ADITIVOS. El análisis del mecanismo cinético químico es presentado para entender la formación de los nanocristales de BaCO₃ asociada con los iones Ba²⁺ y CO₃²⁻. Los nanocristales de BaCO₃ fueron tratados térmicamente con un recocido a 500 °C (BaCO₃ TT). Se identificaron mediante microscopía de barrido electrónico (SEM) estructuras complejas que semejan jabalinas, cuasiesferas, y barillas. Se encontró que el tratamiento térmico de recocido produce un cambio drástico en morfología, presentando cambios dirigidos a nanoestructuras complejas semejantes a dendritas. Los espectros FTIR fueron obtenidos tanto para BaCO₃ como para BaCO₃ TT y exhiben las mismas frecuencias las bandas de absorción. Las bandas localizadas en ~855 cm⁻¹, ~693 cm⁻¹, y ~1090 cm⁻¹, son asignadas a vibraciones de flexión fuera del plano del ion CO₃²⁻, mientras que la frecuencia de la banda de absorción en ~1411 cm⁻¹, es atribuida a la vibración de estiramiento asimétrico del ion CO₃²⁻. Los polvos de BaCO₃ tienen una fase cristalina romboédrica, manteniendo esta fase cristalina aún después del tratamiento térmico de recocido, confirmando la estabilidad térmica del material. Los valores de tensión calculados 2.141×10^{-3} y 4.15×10^{-3} , y la densidad de dislocación 4.15×10^{-3} lines m⁻² y 2.29×10^{-15} lines m⁻² justifican los defectos cristalinos observados de los nanocristales de BaCO₃ y de BaCO₃ TT.

Abstract

CuS(s)→CuO(s) transition

Here, it is presented results in the synthesis of copper sulfide (CuS) nanocrystals, applying the Chemical Bath Deposition technique. The crystalline growth is systematically performed at two different reaction temperatures of 20 °C and 90 °C. The powders are investigated by applying the techniques of Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM) and differential scanning calorimetry (DSC). SEM images showed morphology with crystalline conglomerates on the surfaces, and energy dispersive spectrometry (EDX) spectra shows of Cu, S and O elements. The materials show surface morphological differences associated with the temperature of the crystalline growth and the effect of temperature thermal treatment on texture, grain size, and grain boundaries. XRD identifies a hexagonal phase in CuS20 and CuS90 samples, as well as the transition to CuS(s)→CuO(s). The grain for size for the 20 °C and 90 °C is ~3.7-5.7 nm, and ~14.2–35.2 nm respectively. The FTIR analysis shows bands identified with the CO₃²⁻ and OH⁻ ions located at range ~1000–2000 cm⁻¹ which was generated by thiourea hydrolysis. These bands decrease with thermal treatment up to disappear completely. The DSC plots show the changes associated with the structural transition of CuS(s)→ CuO(s). This structural behavior is associated with the thermal stability properties of the CuS and CuO.

Pd mixed with PdO nanoparticles

Also, it is presented the preliminary experimental results in the synthesis of Pd mixed with PdO nanoparticles, grown by chemical bath deposition at ~80 °C. These samples were subjected to further thermal annealing treatment at ~1000 °C in air atmosphere. The properties of these compounds were investigated using the scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD), optical absorption and photoluminescence (PL) techniques. The SEM images for the grown sample show small dense and compact crystals. The FTIR spectra shows absorption bands associated with the OH⁻ and CO₃²⁻ ions. XRD diffractograms identified a face-centred cubic structure for metallic Pd, and traces of PdO in the tetragonal structure. The grain size ranges between ~33.91 nm and 86.92 nm, and ~33.96 nm–86.94 nm, respectively. The bandgap energy (~3.7 eV) showed a shift towards higher energy linked with the quantum confinement effect. PL spectrum displayed eight emission bands at the UV–Vis range (~363–524 nm). The time-resolved (delayed) PL spectra were achieved ~13.0 ns after excitation. PL signals presented two blue emission bands in the Vis region, and they were associated with native crystalline defects. These blue emission bands are explained by the vacancies and interstitial defects, mostly associated with surfaces or grain boundaries. Likewise, emission bands were investigated, applying the Maxwell–Boltzmann theoretical model and contrasting them with the experimentally registered signals. The PL dependence on trap density and the surface recombination velocity is discussed in the light of calculated lifetimes, PdA₁ ~2.04 cm³ s⁻¹ and PdA₂ ~9.65 cm³ s⁻¹.

BaCO₃ nanocrystals

Finally, Barium Carbonate (BaCO₃) nanocrystals were synthesized at ~20 °C by Chemical Bath Deposition technique in absence of additives. Chemical kinetic mechanism analysis is presented to understand the formation of the Ba CO₃ nanocrystal associated with the Ba²⁺ y CO₃²⁻ ions. The BaCO₃ nanocrystals were thermally annealing treated at ~500 °C (BaCO₃-TT) and the corresponding thermal effects on morphology, grain size, dislocation density (δ), and crystalline phase, were studied. We identified javelin-like, quasi-spherical, and rod-like complex nanostructures by Scanning Electron Microscopy (SEM). We found that the thermal annealing treatment procedures produces a drastic change in morphology, presenting change to dendrite-like complex nanostructures. The FTIR spectra were recorded, both BaCO₃ and BaCO₃-TT exhibit the same frequency absorptions bands. Those bands, at ~ 855 cm⁻¹, 693 cm⁻¹, y ~1090 cm⁻¹ are assigned to out-of-plane bending vibrations of CO₃²⁻ ion while the frequency absorption band at ~1411 cm⁻¹ is connected with the asymmetric stretching vibration of CO₃²⁻ ion. BaCO₃ powders have a rhombohedral crystalline phase, maintaining this crystalline phase even with thermal annealing treatment, confirming the thermal stability of this material. The calculated strain values ~ 2.141x10⁻³ and ~ 1.15x10⁻³, and the dislocation density ~ 1.15x10⁻³ lines m⁻² y ~ 2.29x10⁻¹⁵ lines m⁻² justify the observed crystalline defects of BaCO₃ and BaCO₃-TT nanocrystals.

Índice de Figuras

- Figura 1. Espectros EDX de las muestras etiquetadas como a) CuS20 y b) CuS20TT.
- Figura 2. Espectros EDX de las muestras etiquetadas como a) CuS90 y b) CuS90TT.
- Figure 3. Patrones de difracción XRD de cristales de (a) CuS20 y (b) CuS20TT.
- Figure 4. Patrones de difracción XRD de cristales de (a) CuS90 y (b) Cu90TT.
- Figura 5. Espectros FTIR de las muestras CuS20 y CuS20TT. Líneas o tiras verticales de diferente color muestran la permanencia de señales después del TT.
- Figura 6. Espectros FTIR de las muestras CuS90 y CuS90TT. Líneas o tiras verticales de diferente color muestran la permanencia de señales después del TT.
- Figure 7. Espectro experimental DSC de los nanocristales de CuS20
- Figure 8. Espectro experimental DSC de los nanocristales de CuS90
- Figura 9. Imágenes de Scanning Electron Microscopy SEM de los polvos (a) CuS20-CuS20TT y (b) CuS90-CuS90TT.
- Figure 10. Imágenes de alta resolución (TEM) de los defectos en nanocristales de CuS20. Cobre y azufre se muestran.
- Figure 11. Espectro obtenido por Espectroscopía de Dispersión Electrónica (EDX) de la muestra PdA₁.
- Figure 12. Espectro obtenido por Espectroscopía de Dispersión Electrónica (EDX) de la muestra PdA₂.
- Figura 13. Patrones XRD de las nanopartículas PdA₁ y PdA₂
- Figura 14. Espectros FTIR de las muestras PdA₁ y PdA₂.
- Figura 15. Imágenes de SEM de las muestras PdA₁ y PdA₂.
- Figura 16. Gráfico $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para las nanopartículas PdA₁ y PdA₂. Los polvos PdA₁ presentan dos pendientes, mientras que la muestra PdA₂ muestra únicamente una pendiente bien definida.
- Figura 17. Espectros de absorbancia normalizada vs longitud de onda de las muestras de los nanocristales PdA₁ y PdA₂.
- Figura 18. Gráfico $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ de las nanopartículas PdA₁ and PdA₂. Los polvos PdA₁ presenta dos pendientes, mientras que la muestra PdA₂ muestra únicamente una pendiente bien definida.

Figura 19. Espectro de variación de fotoluminiscencia con respecto a la longitud de onda (nm) de las nanopartículas PdA₁ y PdA₂.

Figura 20. Espectro de fotoluminiscencia como función de la energía (eV) de las nanopartículas PdA₁ bajo una excitación a 350 nm.

Figura 21. Espectro de fotoluminiscencia como función de la energía (eV) de las nanopartículas PdA₂ bajo una excitación a 350 nm.

Figura 22. Fotoluminiscencia vs tiempo de vida para las nanopartículas PdA₁ y PdA₂.

Figura 23. Espectro de fotoluminiscencia experimental y teórico de nanopartículas a) PdA₁ en la región visible.

Figura 24. Espectro de fotoluminiscencia experimental y teórico de nanopartículas PdA₂ en la región visible.

Figura 25. PL dependence on trap density and surface recombination velocity.

Figura. 26. Difractogramas XRD de nanocristales de BaCO₃ y BaCO₃-TT, identificadas como fase cristalina ortorrómbica de BaCO₃ (JCPDS 71-2394). El TT no produce transición de fase cristalina.

Figura 27. Espectros FTIR de BaCO₃ and BaCO₃-TT sintetizados por la técnica de depósito por baño químico.

Fig. 28. Imágenes de SEM de polvos de BaCO₃ registrados a tres diferentes magnificaciones (1 μm, 5 μm and 10 μm).

Figura. 29. Imágenes de SEM de polvos de BaCO₃-TT registrados a tres diferentes magnificaciones (1 μm, 5 μm and 10 μm).

Capítulo 1

1.1 Introducción

El avance científico-tecnológico desde hace unas cuantas décadas hasta hoy día se ha incrementado de manera vertiginosa, generando una gran cantidad de cambios a nivel social y cultural en la sociedad, presentando problemáticas y desafíos en ambientes o entornos novedosos. En este presente científico, tecnológico, y social, es de especial relevancia el crecimiento científico en el área de sensores con impacto en múltiples sectores como lo es el de, seguridad, salud y medio ambiente haciendo uso de la tecnología, esto obedece a la imperiosa necesidad de corresponder a las demandas de identificación de moléculas o sustancias químicas, identificación y aislamiento de virus y bacterias, de conversión de energías, de transducción de señales, de obtención de nuevos materiales nanoestructurados funcionales, de desarrollo de dispositivos óptico electrónicos, etc.

La necesidad de medir ha sido consustancial a la civilización. La limitada capacidad de nuestros sentidos nos ha llevado al diseño de “sensores” que superan las limitaciones. También, ha sido necesario dotar de “sentidos” a las máquinas que construimos para aumentar nuestra fuerza, energía, potencia, y velocidad. Ahora estamos dotando de “sentidos” a todas las cosas de nuestro entorno para que, comunicándose entre sí, nos ofrezcan seguridad, sean más eficientes y nos informen del entorno. En algunos casos, la resolución de estos sensores individuales se va acercando a la de los mejores sensores biológicos. El progreso en los sensores queda claramente reflejado en su menor precio y en la evolución de sus prestaciones: mayor sensibilidad, exactitud, campo de medida y fiabilidad, y menor susceptibilidad a interferencias. Pallas, 2008 [1]

En este tenor o sintonía, la aparición o surgimiento de la nanociencia y la nanotecnología ha abierto nuevos horizontes a los investigadores. La nanotecnología en combinación con la ingeniería de superficies enfocadas en la fabricación de diversas nanoestructuras y nuevos materiales ha llamado la atención de una gran cantidad de investigación realizada, y ha llegado a ser un tema de intenso interés científico, siendo los nanomateriales piedra angular de numerosas investigaciones. Un enorme progreso en nanotecnología es un resultado directo de la tendencia moderna hacia la miniaturización de los equipos o dispositivos. La fuerte reducción de dimensiones y el control preciso de la geometría de superficies de materiales nanoestructurados ha dado como resultado nuevas y únicas propiedades mecánicas, catalíticas, electrónicas, magnéticas, y optoelectrónicas. Las propiedades únicas de las nanoestructuras, además de una unidad integral funcional constituida por nanoestructuras múltiples, son el resultado del comportamiento colectivo y de la interacción de un grupo de nano-elementos actuado en conjunto y produciendo respuestas del sistema como un todo. Sulka, 2008. [2]

Acompañado con el rápido desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología, los científicos han prestado mucha atención a la síntesis y caracterización de materiales a nanoescala con estructuras unidimensionales y bidimensionales, tales como cristales únicos en forma de alambres, barillas-barras, redes, y muchos ensamblajes tridimensionales. Estos materiales han mostrado excelentes propiedades físicas y químicas muy diferentes a las que presenta el material en bulto o en cantidades grandes. Jin-Zhong Xu, et al. 2006 [3]

Las estructuras nuevas y complejas de materiales inorgánicos a partir de tamaños de nanoescala a microescala, incluyendo estructuras bidimensionales, jerárquicas, y huecas son de gran interés para los Químicos y Científicos de Materiales debido a que sus propiedades físicas y químicas únicas e inducidas por su estructura, pueden conducir a una serie de oportunidades por su aplicación potencial como biosensores, recubrimientos o capas, dispositivos fotoeléctricos y catálisis química.

Estructuras específicas pueden corresponder a distintos y específicos comportamientos, y un material único con estructura compleja, o incrementado la complejidad del material, puede conducir a que uno se dé cuenta de la invención u obtención de algo con propiedades únicas superficiales, eléctricas y ópticas. Xijian Liu, et al. 2015 [4]

Nanocristales de un material semiconductor son partículas cristalinas diminutas o muy pequeñas que exhiben propiedades ópticas y electrónicas que son dependientes del tamaño. Con dimensiones típicas en el intervalo de 1-100 nm, estos nanocristales cubren la brecha o marcan una diferencia entre moléculas pequeñas y cristales grandes, desplegando intra-transiciones electrónicas discretas reminiscentes de átomos aislados y moléculas, así como también permitiendo la explotación de las propiedades útiles de materiales cristalinos. Los semiconductores en bulto se caracterizan por tener una energía de band gap (E_g) que es dependiente de la composición química del material, la cual corresponde a la energía mínima para excitar un electrón desde el nivel de energía de la banda de valencia en estado basal hasta el nivel de energía de la vacante en la capa de valencia. Con la absorción de un fotón con energía mayor que el E_g , la excitación de un electrón deja un orbital *hueco* en el orbital de la capa de valencia. El electrón cargado negativamente (e^-) y el hueco cargado positivamente (h^+) pueden ser movilizados en presencia de un campo eléctrico para producir una corriente eléctrica, no obstante, su estado de energía más bajo es un par electrón-hueco enlazado electrostáticamente, bien conocido como *exitón*. La relajación del electrón excitado regresa a la banda de valencia (BV) y aniquila el exitón y puede ser acompañado por la emisión de un fotón, un proceso conocido como *recombinación radiativa*. El exitón tiene un tamaño finito dentro del cristal y está definido por el diámetro del exitón de Bohr (α_B), el cual puede variar de 1 nm a más de 100 nm dependiendo del material. Si el tamaño del nanocristal semiconductor es más pequeño que el tamaño del exitón, los portadores de carga llegan a ser espacialmente confinados, lo cual eleva su energía. Por lo tanto, el tamaño del exitón delinea la transición entre el régimen de propiedades del cristal en bulto y el

régimen del *confinamiento cuántico*, en el cual las propiedades ópticas y electrónicas son dependientes del tamaño del nanocristal. Nanocristales con dimensiones más pequeñas que α_B demuestran absorción y fluorescencia con transiciones discretas dependientes del tamaño. Nie and Smith. 2009 [5]

La síntesis y caracterización de nanocristales de calcogenuros metálicos y otros compuestos inorgánicos, han sido tema de profunda investigación debido al efecto de confinamiento cuántico asociado con sus tamaños de cristalitos pequeños, y otros fenómenos que son de interés debido a los efectos de los parámetros estructurales asociados con la correspondiente correlación estructural de un material a otro. Por lo tanto, algunos nanocristales semiconductores muestran emisión de luz a escala nanométrica. Una mayor característica de nanocristales semiconductores es el efecto de confinamiento cuántico, el cual conduce a un encierro, cercamiento o delimitación espacial de los portadores de carga. Este fenómeno de confinamiento cuántico, observado por la disminución del tamaño de grano de los cristales ha sido tema de una intensa investigación. Portillo. et al. 2020 [6]

Materiales binarios, y en particular materiales inorgánicos, representa hoy día en la ciencia de materiales una oportunidad relevante para crear nuevos dispositivos optoelectrónicos, estudiando sus propiedades ópticas, en general, explicadas por sus enlaces químicos sigma (σ) y pi (π), y por las fuerzas y mecanismos de enlace. Portillo. et al. 2020 [7].

Los materiales **CuS**, **Pd-Pd₂O**, y **BaCO₃**, son compuestos químicos inorgánicos con muy buena prospectiva como nanomateriales acordes a las propiedades estructurales que caracterizan cada material. Por ello, la obtención y caracterización de estas sustancias son la parte central de la investigación que se ha realizado.

En particular, CuS presenta ventajas respecto al costo, escala, y procesamiento en comparación con cristales únicos convencionales, y presenta aplicaciones potenciales en celdas solares, celdas electroquímicas, detectores de IR, sensores

y **catálisis**. Debido a esa gran variedad de aplicaciones, la obtención de este material nanoestructurado se ha realizado e investigado por una gran cantidad de técnicas: ruta solvotérmica ^{Huang, et al. 2007 [8]}, automatic spray pyrolysis ^{Luminita, et al. 2010 [9]}, precipitación in situ sobre polímeros ^{Wang, et al. 2018 [10]}, depósito por baño químico ^{Yu, et al. 2014 [11]}, entre otras.

Por otra parte, nanopartículas de Pd exhiben de manera frecuente propiedades estructurales, morfológicas, y ópticas que son inalcanzables en su contraparte en bulto. En años recientes, Pd ha sido tema de gran interés en varios estudios debido a que presenta efecto de confinamiento cuántico asociado con transiciones electrónicas a causa de un desplazamiento de energía de band gap hacia energías más altas cuando el tamaño de grano disminuye. ^{Carranza, et al. 2021 [12]}

Finalmente, BaCO₃ forma parte de una gran gamma de materiales inorgánicos de gran interés, específicamente el mineral BaCO₃ ortorrómbico presenta morfologías y nanoestructuras complejas de gran trascendencia. Cristales de BaCO₃ pueden ser usados en la producción de vidrios ópticos, pigmentos, condensadores eléctricos, materiales cerámicos y semiconductores, además de otra gran variedad de aplicaciones. Existen varios métodos de obtención de las nanopartículas del material, sin embargo, se elige el método de baño químico por el control de la síntesis y obtención de nanopartículas con características específicas y reproducibles. ^{Carranza, et al. 2020 [13]}

1.2 Planteamiento del Problema

La diversidad, especificidad y fineza con la que hoy día en nuestro mundo altamente radicalizado por la coexistencia con la tecnología, requiere y exige la síntesis y caracterización de materiales con comportamientos definidos y específicos con la finalidad de resolver problemáticas diversas y propias del mundo hoy día. Un área de crucial importancia y problemática es la ecológica-ambiental, siendo la fotocatalisis una solución enteramente viable donde se han tenido avances significativos, y se sigue investigando con gran interés en el ámbito científico. Los nanomateriales son sin duda un punto de inflexión en el avance científico y tecnológico, ya que presentan propiedades físicas y químicas que no se presentan en el material en bulto, y se ha visto el impacto que tienen nanopartículas de materiales inorgánicos en los procesos fotocatalíticos. De allí la imperiosa necesidad de contribuir y realizar investigación para obtener nanopartículas de material inorgánico que presenten aplicaciones fotocatalíticas a favor de una mejor calidad de medio ambiente y por ende de salud.

1.3 Justificación

Las propiedades de los materiales nanoestructurados de mayor interés son las mecánicas, magnéticas, electrónicas, ópticas y **catalíticas**, las cuales están determinadas por las propiedades intrínsecas de las nanopartículas y su interacción entre ellas, estas propiedades pueden ser superiores o incluso totalmente diferentes a las de su contraparte de mayor tamaño “bulto”. Las aplicaciones de estos nanomateriales como pigmentos para pinturas, productos farmacéuticos, catalizadores, celdas de combustible, dispositivos electrónicos y ópticos, memorias magnéticas, biomateriales, etc., por ende, el hecho de investigar en la síntesis y caracterización de nanomateriales inorgánicos con aplicación fotocatalítica, controlando su tamaño, morfología y estructura de partícula por la dependencia directa con respecto a las propiedades que presenta el material es de gran importancia. Por ello, en este trabajo se propone la síntesis nanopartículas de **CuS**, **PdO-Pd**, y **BaCO₃**.

1.4 Objetivo General

Sintetizar mediante la técnica de depósito por baño químico nanopartículas de material inorgánico de CuS, Pd-PdO, BaCO₃, y su caracterización sistemática aplicando las técnicas de: XRD, FTIR, DSC, UV-Vis, SEM, TEM, Fluorescencia, y evaluar su función fotocatalítica en la degradación de azul de metileno.

1.5 Objetivos Específicos

1. Sintetizar y caracterizar nanopartículas de CuS por la técnica de baño químico.
2. Sintetizar y caracterizar nanopartículas de PdO-Pd por la técnica de baño químico.
3. Sintetizar y caracterizar nanopartículas de BaCO₃ por la técnica de baño químico.
4. Realizar pruebas de actividad fotocatalítica de las nanopartículas sintetizadas para la degradación de azul de metileno.

1.6 Estructura de la Tesis

La estructura del presente trabajo de tesis es la siguiente:

En el capítulo 1 se redacta la introducción de la actual investigación que se desarrolló en el Programa de Doctorado en el Posgrado en Dispositivos Semiconductores de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, además de los correspondientes ítems como son planteamiento del problema, justificación, objetivo general, y objetivos específicos del trabajo.

En el capítulo 2 se presenta una descripción general de las propiedades que presentan y las aplicaciones que se han tenido en el transcurso de las últimas décadas los compuestos de CuS, Pd-PdO, BaCO₃, y se puntualiza en el soporte teórico de nanopartículas inorgánicas, los pasos y etapas clave que implican la síntesis de cada uno de los materiales a trabajar. Además, se describe el fundamento de la técnica de Depósito por Baño Químico, a través del cual se logra la obtención de nanopartículas de manera controlada. Por último, se abordan los aspectos teóricos de la Fotocatálisis.

En el capítulo 3 se aborda la metodología y el desarrollo experimental para la síntesis de calcogenuros de Cu y Pd, y la sal de Ba, así como las condiciones y concentraciones utilizadas. Además, se presenta la narrativa del tratamiento que se da a las nanopartículas de los polvos obtenidos.

En el capítulo 4 se realiza una análisis e interpretación de los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a las nanopartículas de CuS, Pd-PdO, BaCO₃, a través de cada una de las técnicas instrumentales como FTIR, UV-Vis, SEM, XRD, TEM, DSC, XRD, Fotoluminiscencia, etc.

Finalmente, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones del presente trabajo de investigación desarrollado en esta tesis, y se plasma la difusión de resultados a nivel nacional e internacional a través de congresos y principalmente de publicaciones.

Referencias.

- [1] A. R. Pallàs, Sensores y Sensado. Revista Mundo Electrónico (2008) 72-75.
- [2] G. D. Sulka, Nanostructured Materials in Electrochemistry; Eftekhari, A., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, (2008). 1-116.
- [3] Z. J. Jie, L. G. Xi., J. Gen, S. Xu, X. J. Z. Xu, The fabrication of hollow spherical copper sulfide nanoparticle assemblies with 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin as a template under sonication. Ultrasonics Sonochemistry **13** (2006) 451-454. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2005.09.003
- [4] L. Cai, Y. Sun, W. Li, W. Z. X. Liu, D. Dinga and N. Xua. CuS hierarchical hollow microcubes with improved visible-light photocatalytic performance. Royal Society of Chemistry Advances. **5** (2015) 98136. DOI: 10.1039/c5ra18563g.
- [5] A.M. Smith and S. Nie, Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering, Accounts of Chemical Research **43** (2) (2010) 190-200. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar9001069>.
- [6] M. Chávez Portillo, R. Viveros Gutiérrez, M. A. Mora Ramírez, V. Carranza Téllez, H. Juárez Santiesteban, A. Cortez Santiago, M. Pacio Castillo, O. Portillo Moreno, Structural properties of sulfur copper (CuS) nanocrystals grown by chemical bath deposition. International Journal for Light and Electron Optics **208** (2020) 164518 1-9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164518>. ISSN: 0030-4026.
- [7] L. Serrano de la Rosa, O. Portillo Moreno, M. Chávez Portillo, V. Carranza Téllez, M. A. Mora-Ramírez, H. Juárez Santiesteban, M. Pacio Castillo. Maxwell-Boltzmann statistics to elucidate the luminescent emission bands in $\text{Co}(\text{OH})_2$ and Co_3O_4 nanocrystals. International Journal for Light and Electron Optics, **227** (2021) 165473. 1-12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020>. ISSN: 0030-4026.
- [8] J. Zou, J. Zhang, B. Zhang, P. Zhao, X. Xu, J. Chen, K. Huang K, Synthesis and characterization of copper sulfide nanocrystal with three-dimensional flower-shape. J. Material Science **42** (2007) 9181–9186. DOI 10.1007/s10853-007-1923-0 ISSN: 0022-2461.
- [9] L. Isac, I. Popovici, A. Enesca, A. Duta. Copper Sulfide (Cu_xS) Thin Films as Possible p-Type Absorbers in 3D Solar Cells, Energy Procedia **2** (2010) 71-78. DOI: 10.1016/j.egypro.2010.07.013. ISSN:1876-6102.
- [10] X. Huang, X. Li, Y. Li, and X. Wang, Biopolymer as Stabilizer and Adhesive To in Situ Precipitate CuS Nanocrystals on Cellulose Nanofibers for Preparing Multifunctional Composite Papers, ACS Omega **3** (2018) 8083–8090, DOI: 10.1021/acsomega.8b01225.

[11] C. J. Raj, B.C. Kim, W. Cho, W. G. Lee, Y. Seo, K. H. Yu, Electrochemical capacitor behavior of copper sulfide (CuS) nanoplatelets. *Journal of Alloys and Compounds*. **586** (2014) 191-196. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.056>. ISSN: 0925-8388.

[12] V. Carranza Téllez, M. Chávez Portillo, H. Juárez Santiesteban, M. Pacio Castillo, A. Cortes Santiago, M. A. Mora-Ramírez, H. Azucena Coyotecatl, O. Portillo Moreno, Green synthesis of palladium mixed with PdO nanoparticles by chemical bath deposition, *Optical Materials* **112** (2021) 110747. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020>. ISSN: 0925-3467.

[13] V. Carranza Téllez, L. Serrano de la Rosa, M. Chávez Portillo, M. A. Mora-Ramírez, H. Juárez Santiesteban, M. Pacio Castillo, O. Portillo Moreno, Javelin-like, quasi-spherical, dendrite-like and rod-like complex nanostructures of BaCO₃ growth by chemical bath deposition technique, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics* **221** (2020) 165316. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020>. ISSN: 0030-4026.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1 Películas delgadas de material inorgánico

Las películas delgadas tienen un gran número de aplicaciones en varios campos. Unos cuantos de ellos son el recubrimiento antireflectivo, filtros de interferencia, polarizadores, filtros de banda estrecha, celdas solares, fotoconductores, detectores de infrarrojo, recubrimientos de guía de onda, control de temperatura de satélites, recubrimientos fototérmicos solares como el cromo negro, níquel, cobalto, etc., películas magnéticas, películas superconductoras, películas anticorrosivas, dispositivos microelectrónicos, etc. Lokhande C. D., and Mane R. S. 2010[14]

Las películas de material inorgánico y en especial de calcogenuros, son de particular interés para la fabricación de fotodiodos ordenados de una gran área, recubrimientos solares selectivos, celdas solares, fotoconductores, sensores, etc. El depósito de esas películas por evaporación al vacío, sputtering y métodos químicos tales como deposición por vapor químico, spray pirolisis, electrodeposición, anodización, electrodeposición, depósito por baño químico y otras, son técnicas bien conocidas C. Ghosh, B. P. Verma 1979 [15], Chaudhari, G. et. al. 1982 [16], Y. Ma. Yale, R. H. Bube. 1977 [17], Sinha A. P. B. et. al. 1977[18], Tamhankar S. P. et. al. 1983[19], Bhosale, M. D. et. al. 1983[20], S. H. Pawar, Tamhankar S. P. 1984 [20]. Depósito por baño químico (CBD) el cual es también conocido como crecimiento en solución, precipitación controlada, o simplemente deposición química, recientemente ha emergido como un método para el depósito de películas delgadas de material inorgánico. Este es el análogo, en la fase líquida, del bien conocido depósito de vapor químico en la fase gaseosa. La reacción se lleva a cabo entre los precursores generalmente disueltos en solución acuosa a bajas temperaturas (30-80 °C). Tiourea, tioacetamida, tiosulfato, y sulfito de sodio son usualmente usados como precursores de sulfuros. Los precursores metálicos son iones metálicos complejos con ligandos amonio por ejemplo A. P. Thakoor. et al. 1982

[21]. En la técnica de depósito por baño químico, la solución química se elige de tal forma que sea posible ocurra una reacción espontánea a partir de la fase líquida. El método CBD llama considerablemente la atención debido a que no requiere instrumentación sofisticada como un sistema de vacío y otros equipos sofisticados. Equipo simple como una parrilla con calentamiento y agitación magnética es necesaria. Los reactivos precursores son comúnmente disponibles y de bajo costo relativo. Con el método CBD, un gran número de sustratos pueden ser recubiertos en una simple corrida con un diseño de plantilla adecuada. Conductividad eléctrica del sustrato no es requerimiento necesario. Cualquier superficie insoluble a la cual la solución tiene libre acceso puede ser un sustrato disponible para deposición. La baja temperatura evita oxidación y corrosión de sustratos metálicos. Los parámetros preparativos son fácilmente controlables y mejores orientaciones y estructuras de grano mejoradas pueden ser obtenidos. Un número de artículos revisados discuten el estado que guarda la técnica CBD en la literatura ^{Ocampo M. et. al. 1989 [22], Suryanarayana C.V. 1986 [23], Lokhande C. D., 1991 [24], Pika R. M. et al. 1997[25], Patil, R. N. 1985 [26]}.

La formación de la fase sólida a partir de una solución involucra dos pasos, la nucleación y a continuación el crecimiento de partícula. El tamaño de partículas de una fase sólida es independiente de las velocidades relativas a las cuales esos dos procesos que compiten tienen lugar. Para cualquier precipitado, hay un número mínimo de iones o moléculas requeridas para producir una fase estable en contacto con la solución, llamados como núcleos. La formación del fenómeno de nucleación es necesario para la formación del precipitado. El concepto de nucleación en solución es que los cúmulos de moléculas formados sufren una descomposición rápida y las partículas se recombinan entre sí para crecer una película de un cierto espesor. Dependiendo de las condiciones de deposición tales como temperatura del baño, velocidad de agitación, pH, concentración de solución, etc. el crecimiento de la película puede llevarse a cabo por la condensación de ion-ion de los materiales o por adsorción de las partículas coloidales desde la solución hasta el sustrato. Lokhande C. D., and Mane R. S. 2010 [14]

2.2. Propiedades de sulfuro de cobre (CuS)

Sulfuros de cobre con la fórmula Cu_xS_y describen una familia de compuestos químicos y minerales. Algunos sulfuros de cobre son minerales económicamente importantes. Naturalmente, este se encuentra como mineral covelita con un color azul índigo oscuro. El sulfuro de cobre sirve como un importante material base como recubrimiento absorbedor y es extensivamente usado en aplicaciones fotovoltaicas y fotodetectoras. Parveen A, et. al. 2016 [27]. El compuesto químico CuS tiene un peso molecular de 95.61 g/mol, una estructura cristalina hexagonal, y un E_g de 1.21 eV. El sulfuro de cobre (CuS) es un compuesto con buenas perspectivas optoelectrónicas acorde a las propiedades estructurales que caracterizan este material. Todas estas pueden ser ventajas en el procesamiento, escalamiento, y costo cuando es comparado con cristales únicos convencionales y con aplicaciones potenciales en celdas solares, celdas electroquímicas, detectores IR, sensores, y catálisis, entre otras. Por esas aplicaciones, una variedad de técnicas ha sido investigada para obtener el compuesto CuS: ruta solvotérmica K. Huang, et. al. 2007 [8], técnica automática de Spray Pirolisis Duta A. et. al. 2010 [9], precipitación in situ sobre polímeros Wang X. et. al. [10], y la técnica por depósito en baño químico (CBD) Yu. K. H. 2018 [11], entre otras.

2.3 Propiedades de paladio y óxido de paladio (Pd-PdO)

Paladio (Pd) pertenece al grupo 10 de la tabla periódica de los elementos con una configuración electrónica $[Kr]4d^{10}5s^0$. El correspondiente ion Pd^{2+} tiene una órbita medio llena con la configuración electrónica estándar $[Kr]4d^85s^0$. Nanopartículas de Pd tienen propiedades fisicoquímicas interesantes que les permiten absorber hidrógeno en altas concentraciones, favoreciendo su potencial uso como material para almacenamiento de hidrógeno y como sensores de hidrógeno basados en nanopartículas Brioude A. et. al. 2019 [28]. Nanocristales de Pd frecuentemente exhiben propiedades estructurales, morfológicas, y ópticas que son inalcanzables por su contraparte en bulto, comúnmente presentadas en materiales inorgánicos Bharti V. et.

al. 2020 [29], Huang M. H. 2015 [30]. En recientes décadas, Pd ha sido objetivo de varios estudios por presentar el efecto de confinamiento cuántico, asociado con transiciones electrónicas a causa del desplazamiento de la energía de ancho prohibido hacia energías más altas cuando el tamaño de grano disminuye Wang Y. Y. et. al. 2006 [31]. Los avances en compuestos basados en la nanotecnología a partir de la síntesis inorgánica combinada la necesidad de nanocristales con propiedades específicas conducen al desarrollo de técnicas de crecimiento de cristal, con un especial énfasis en investigar los parámetros clave. En seguida, se mencionan algunas de las técnicas más comunes aplicadas en el crecimiento de nanocristales de Pd, solución acuosa Wang Y. Y. et. al. [31], síntesis deshumidificante de películas delgadas obtenidas por sputtering Rüssel C. et. al. 2013 [32], el método polyol Matei C. et. al. 2010 [33], síntesis selectiva Xu G. et. al. 2010 [34], y otras, Sanchez C. et. al. 2009 [35], Liu, Y. et. al. 2013 [36]. Por otra parte, la técnica de depósito por baño químico (CBD) es una técnica apropiada para la síntesis de materiales inorgánicos diferentes como son los óxidos de tierras raras Moreno O.P. et. al. 2017 [37] Chávez P. M. et. al. 2015 [38]. Además, CBD es atractiva debido a que es una técnica verde directa y de bajo costo relativo, además permite fácilmente el control de los siguientes parámetros de crecimiento como el pH, la temperatura (~20°C–90°C), la concentración de los reactivos progenitores, la agitación mecánica, y el tiempo de reacción M. Chávez P. M. et. al. 2015 [38], Moreno O.P. et. al. 2020 [39]. Cuando se examina el efecto de esos parámetros, es posible alcanzar el crecimiento cristalino de la síntesis de nanocristales de Pd con morfología controlada Jun-Jie Z. 2009 [40], así como también algunas propiedades estructurales y ópticas Rüssel C. et. al. 2013 [32]. Además, el material mencionado arriba es exitosamente aplicado en varios estudios y se ha utilizado como activador prodroga en terapia microbiana anti cáncer Xu G. 2010 [38]. Acorde a la configuración electrónica de nanopartículas de Pd, las transiciones electrónicas son asociadas con orbitales asignados a complejos $d^{\beta} \rightarrow d^{10}$ Zhou Z. Y. 2003 [41]. Por otra parte, señales de emisión en la región visible están asociadas con defectos inherentes e intrínsecos del cristal, con señales de emisión de colores diferentes (violeta, azul, verde, amarillo y rojo) en materiales inorgánicos. Esas señales de emisión son en general, localizadas en la región visible del espectro

electromagnético. Sin embargo, el origen de esas bandas de emisión es controversial, y es necesario estudiar esas señales de emisión ^{Gwo S. 2006 [42]}.

2.4 Propiedades de carbonato de bario (BaCO_3)

El mineral carbonato de bario ortorrómbico (BaCO_3) pertenece a una amplia gama de materiales inorgánicos que han generado gran interés debido a sus morfologías y complejas nanoestructuras ^{Chernow V. et. al. 2009 [43]}. Cristales de (BaCO_3) pueden ser usados en la producción de vidrios ópticos, pigmentos, condensadores eléctricos, materiales cerámicos, y superconductores ^{Zhang J. et. al. 2017. [44]}, y otra amplia variedad de aplicaciones. Aunque las cinéticas de crecimiento y diseño cristalino son complejas, es importante mencionar que los parámetros que controlan la morfología son asociados con estructura, tamaño de grano, distribución de cristales, fallas de empaquetamiento, y distancias interplanares, entre otras ^{Castro J. A. 2019 [45]}. Entonces, es interesante entender los mecanismos de cinética química de crecimiento cristalino del nanocrystal de BaCO_3 , considerando el desarrollo de nuevos métodos para el diseño de cristales ^{Chung P.O. et. al. 2001 [46]}, ^{Davar F. et. al. 2013 [47]}, así como también el control de parámetros de crecimiento, con la intención de aportar perspectivas o vías de entendimiento en uno de los campos más activos de la ciencia de materiales inorgánicos ^{Roushani M. et. al. 2013 [48]}. A partir de la síntesis química de nanocristales de BaCO_3 emergen diferentes morfologías que asemejan: esferas, dendritas, mancuernas, ejes, lápices, agujas, bloques de construcción, flores, y sutiles pétalos que llaman considerablemente la atracción y sorprendentemente han sido sujetos a una cuidadosa investigación ^{Lu W. et. al. 2009 [49]}, ^{Dong W. et. al. 2004 [50]}, ^{Xu D., Xu J. 2006 [51]}. El material BaCO_3 es conocido como una de las modificaciones de los cristales termodinámicamente más estables entre los carbonatos metálicos. (e.g. CdCO_3). Al igual que otras especies químicas de cristal alcalino, el BaCO_3 tiene fases cristalinas ortorrómbica, cúbica, y hexagonal ^{Portillo M. O. et. al. 2005 [52]}, ^{Gutierrez P. R. et. al. 2018 [53]}. La fase cristalina ortorrómbica de BaCO_3 es únicamente la fase estable a temperatura ambiente, sin embargo, poco es conocido sobre las estructuras de sus poliformas romboedrales a altas temperaturas. Los métodos más comunes para el crecimiento

cristalino químico-físico de nanopartículas de BaCO₃ son: micela reversible ^{Momchilova}
D. Karagiosov C. 2005 [54], ultrasonido ^{Morsali A. Alavi M. A. 2008 [55]}, difusión de gas ^{Chernow V. et. al. 2009.}
[48], proceso hidrotérmico ^{Xu D., Xu J. 2006 [57]}, procesos de mineralización ^{Dong W. et. al. 2004}
[50], mediación composito-hidróxido ^{Khan T. M. et. al. 2018 [56]}, formación autoorganizada y
electrodeposición ^{Kamath P.V. et. al. 2009[57], Seshadri R. 2003 [58]}. Por lo tanto, un método
práctico para sintetizar carbonatos metálicos con nuevas morfologías y diferentes
propiedades estructurales es aún un desafío ^{Cölfen H. et. al. 2006 [59], Rekas M. et. al. 2001 [60]}.
Las dinámicas químicas pueden ser propiamente registradas por la elección del
metal, como parte de esta investigación se seleccionó al ion Ba²⁺, y nos enfocamos
en la síntesis de BaCO₃ usando la técnica CBD. Esta técnica, como se ha
mencionado, ha sido elegida porque es una de las rutas más prometedoras debido
a algunas de sus ventajas esperadas, uso de equipo simple, y reactivos químicos
fácil de controlar ^{Chávez M. P. et. al. 2015 [38] Moreno P.O. et. al. 2017 [37], Moreno P.O. et. al. 2017[61].}

Referencias

- [14] R. S. Mane, C. D. Lokhande. Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. *Mater. Chem. and Phys.* **65** (2000) 1-31. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00217-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00217-0). ISSN: 0254-0584.
- [15] C. Ghosh, B. P. Verma, Optical properties of amorphous and crystalline Sb_2S_3 thin films, *Thin Solid Films* **60** (1979) 61-65, [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(79\)90347-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(79)90347-X). ISSN: 0040-6090.
- [16] B. B. Nayak, H. N. Acharya, T. K. Chaudhari, G. B. Mitra, The dip-dry technique for preparing photosensitive Sb_2S_3 films, *Thin Solid Films* **92** (1982) 309-314, [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90153-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90153-5). ISSN: 0040-6090.
- [17] Y. Ma. Yale, R. H. Bube, Properties of CdS Films Prepared by Spray Pyrolysis, *Electrochem. Soc.* **124** (1977) 1430-1435. ISSN: 1944-8783.
- [18] N. R. Pavaskar, C. A. Menzes, A. P. B. Sinha, Photoconductive CdS Films by a Chemical Bath Deposition Process, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 743-750. ISSN: 1944-8783.
- [19] S. H. Pawar, P.N. Bhosale, S. P. Tamhankar, Non-aqueous chemical bath deposition of Sb_2S_3 thin films, *Thin Solid Films* **110** (1983) 165-170. ISSN: 0040-6090.
- [20] S. H. Pawar, S. P. Tamhankar, P.N. Bhosale, M.D. Uplane, *Ind. J. Pure Appl. Phys.* **21** (1983) 665. ISSN: 0019-5596.
- [21] K. L. Chopra, R. C. Kainthla, D. K. Panday, A. P. Thakoor, *Thin Solid Films* **102** (1982) 167. ISSN: 0040-6090.
- [22] P.K. Nair, M.T.S. Nair, A. Fernandez, M. Ocampo, Prospects of chemically deposited metal chalcogenide thin films for solar control applications. *J. Phys. D.* **22** (1989) 829-836. ISSN: 0022-3727.
- [23] C. V. Suryanarayana, *Bull. Electrochem.* **2** (1986) 57.
- [24] C.D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* **27** (1991) 1-43. DOI: [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(91\)90158-Q](https://doi.org/10.1016/0254-0584(91)90158-Q). ISSN: 0021-9606.
- [25] J. G. Ibanez, F. Gomez, I. Konik, D. E. Lozano, A. Mugica, C. Gonzalez-Mesa, M.M. Singh, Z. Szafran, R. M. Pika, *J. Chem. Edu.* **74** (1997) 1205.

- [26] C.D. Lokhande, S. H. Pawar, in: S. H. Pawar, C. H. Bhosale, R. N. Patil (Eds.), Proceedings of the Workshop on Solid State Energy Conversion, Shivaji University, Kolhapur, 1985.
- [27] S. Riyaz, A. Parveen, A. Azam. Microstructural and optical properties of CuS nanoparticles prepared by sol-gel route. Engineering and Material Science, (2016). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pisc.2016.06.041>. ISSN: 2213-0209.
- [28] C.C. Ndaya, N. Javahiraly, A. Brioude, Recent advances in palladium nanoparticles based hydrogen sensors for leak detection, Sensors **19** (2019) 4478; DOI: 10.3390/s19204478. ISSN 1424-8220.
- [29] B. Singh, S. Arya, A. Sharma, P. Mahajan, J. Gupta, A. Singh, S. Verma, P. Bandhoria, V. Bharti, Effect of Pd concentration on the structural, morphological and photodiode properties of TiO₂ nanoparticles, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **31** (2020) 65-74. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01095-5>. ISSN: 0957-4522.
- [30] S. Y. Liu, Y. T. Shen, C. Y. Chiu, S. Rej, P. H. Lin, Y. C. Tsao, M. H. Huang, Direct synthesis of palladium nanocrystals in aqueous solution with systematic shape evolution, Langmuir **31** (2015) 6538–6545. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01337>. ISSN: 0743-7463.
- [31] L. J. Chen, C.C. Wan, Y. Y. Wang, Chemical preparation of Pd nanoparticles in room temperature ethylene glycol system and its application to electroless copper deposition, J. Colloid Interface Sci. **297** (2006) 143-150. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.10.029>. ISSN: 0021-9797.
- [32] M. Kracker, C. Worsch, C. Rüssel, Optical properties of palladium nanoparticles under exposure of hydrogen and inert gas prepared by rewetting synthesis of thin sputtered layers, J. Nanoparticle Res. **15** (2013) 1–10. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1594-5>. ISSN: 1388-0764.
- [33] D. Berger, G. A. Trăistaru, B. S. Vasile, I. Jitaru, C. Matei, Palladium nanoparticles synthesis with controlled morphology obtained by polyol method, UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci. **72** (2010) 113-20. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm9705808>. ISSN: 0897-4756.
- [34] W. Niu, L. Zhang, G. Xu, Shape-controlled synthesis of single-crystalline palladium nanocrystals, ACS Nano **4** (2010) 1987-1996. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn100093y>. ISSN: 1936-0851.
- [35] L. Bisson, C. Boissiere, L. Nicole, D. Grosso, J. P. Jolivet, C. Thomazeau, D. Uzio, G. Berhault, C. Sanchez, Formation of palladium nanostructures in a seed-mediated synthesis

through an oriented-attachment-directed aggregation, *Chem. Mater.* **21** (2009) 2668–2678. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm803421v>. ISSN: 0897-4756.

[36] T. Sun, Z. Zhang, J. Xiao, C. Chen, F. Xiao, S. Wang, Y. Liu, Facile and green synthesis of palladium nanoparticles-graphene-carbon nanotube material with high catalytic activity, *Sci. Rep.* **3** (2013) 1–6. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep02527>. ISSN: 2045-2322.

[37] O. P. Moreno, R.G. Perez, R.P. Merino, M.C. Portillo, M. N. M. Specia, M. H. Hernandez, S. S. Saucedo, E. R. Rosas, Growth of $\text{Sm}(\text{OH})_3$ nanocrystals by chemical bath deposition and its thermal annealing treatment to Sm_2O_3 , *Optik* **135** (2017) 70–78. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.IJLEO.2017.01.077>. ISSN: 0030-4026.

[38] M. Chavez Portillo, O. Portillo Moreno, E. Rubio Rosas, M. Zamora Tototzintle, R. Palomino Merino, G. Hernandez Tellez, R. Gutierrez Perez, Optical and structural properties of Er_2O_3 - ErOOH powder grown by chemical bath, *Mater. Lett.* **151** (2015) 134–137, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.042>. ISSN: 0167-577X.

[39] L. S. De la Rosa, M.C. Portillo, M.A. Mora-Ramírez, V.C. Téllez, M.P. Castillo, H.J. Santiesteban, A.C. Santiago, O.P. Moreno, Synthesis of holmium oxide (Ho_2O_3) nanocrystal by chemical bath deposition, *Optik* **216** (2020), 164875. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164875>. ISSN: 0030-4026.

[40] S. Qingming, M. Qianhao, S. Jianjun, J. Liping, Z. Jian-Rong, H. Wenhua, Z. Jun-Jie, Morphology-controlled synthesis of palladium nanostructures by sonoelectrochemical method and their application in direct alcohol oxidation, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 1267–1273, <https://doi.org/10.1021/jp807881s>. ISSN: 1089-5639.

[41] H. Xia, H.X. Zhang, C.M. Che, K.H. Leung, D.L. Phillips, N. Zhu, Z.Y. Zhou, Metal-metal interactions in heterobimetallic d^8 - d^{10} complexes, Structures and spectroscopic investigation of $[\text{M}' \text{M}''(\mu\text{-dcpm})_2(\text{CN})_2]^+$ ($\text{M}' = \text{Pt}, \text{Pd}$; $\text{M}'' = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) and related complexes by UV-vis absorption and resonance Raman spectroscopy and ab initio cal, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 10362–10374, <https://doi.org/10.1021/ja0355325>. ISSN: 0002-7863.

[42] A. B. Djurić, Y.H. Leung, K.H. Tam, L. Ding, W.K. Ge, H.Y. Chen, S. Gwo, Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: influence of excitation wavelength. *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006), DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2182096>. ISSN: 0003-6951.

[43] S. Wu, H. Cao, S. Yin, X. Zhang, V. Chernow, Biomineralization and superhydrophobicity of BaCO_3 complex nanostructures, *Inorg. Chem.* **48** (2009) 10326–10329. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic9014724>. ISSN: 0020-1669.

- [44] F. Sha, B. Guo, J. Zhao, F. Zhang, X. Qiao, L. Ma, C. Liua, J. Zhang, Facile and controllable synthesis of BaCO₃ crystals superstructures using a CO₂-storage material, *Green Energy Environ.* **2** (2017) 401-411. DOI: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>. ISSN: 2096-2797.
- [45] J.R. Fermin, C.D. Rincon, J.A. Castro, Microstructural Analysis of AgIn₅V₁₈ (VI: S, Se, Te) Ternary Semiconductors by X-Ray Diffraction, *Mater. Res.* **22**(5) (2019) 1-7. DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0752>. ISSN: 1516-1439.
- [46] P.C. Chen, G.Y. Cheng, M.H. Kou, P.Y. Shia, P.O. Chung, Nucleation and morphology of barium carbonate crystals in a semi-batch crystallizer, *J. Cryst. Growth* **226** (2001) 458-472. ISSN 0022-0248.
- [47] M. Dadkhah, M.S. Niasari, F. Davar, A new inorganic framework in the synthesis of barium carbonate nanoparticles via convenient solid-state decomposition route, *Adv. Powder Technol.* **24** (2013) 14–20.
- [48] M. Shamsipur, S. M. Pourmortazavi, S. S. Hajimirsadeghi, M. Roushani, Applying Taguchi robust design to the optimization of synthesis of barium carbonate nanorods via direct precipitation, *Colloids and Surf, A: Physicochem. Eng. Aspects* **423** (2013) 35-41, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.042>. ISSN: 1873-4359.
- [49] F. Huang, Y. Shen, A. Xie, L. Zhang, W. Xu, S. Li, W. Lu, Polymorph control of a complex BaCO₃ superstructure through the cooperation of an insoluble polylactide self-assembled film and soluble poly allylamine modifier, *React. Funct. Polym.* **69** (2009) 843-850, <https://doi.org/10.1016/j.issn:1381-5148>.
- [50] S.H. Yu, H. Colfen, A.W. Xu, W. Dong, Complex spherical BaCO₃ superstructures self-assembled by a facile mineralization process under control of simple polyelectrolytes, *Cryst. Growth Des.* **4**(1) (2004) 33-37, <https://doi.org/10.1021/cg0340906>. ISSN · 1528-7483.
- [51] J. Xu, D. Xue, Chemical synthesis of BaCO₃ with a hexagonal pencil-like morphology, *J. Phys. Chem. Solids* **67** (2006) 1427-1431. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.105>. ISSN: 0022-3697.
- [52] O. Portillo-Moreno, H. Lima-Lima, R. Lozada-Morales, R. Palomino-Merino, O. Zelaya-Angel, Cd(S_(1-x) + CO_{3(x)}) thin films by chemical synthesis, *J. Mater. Sci.* **40** (2005) 4489-4492, <https://doi.org/10.1007/s10853-005-3937-9>. ISSN: 0022-2461.
- [53] G.E. Moreno Morales, M.E. Araiza Garcia, S. Cruz Cruz, B. Rebollo Plata, O. Portillo Moreno, R. Gutierrez Perez, CdCO₃ nanocrystalline thin film grown by chemical bath and its transition to porous CdO by thermal annealing treatment, *Optik* **171** (2018) 347-355, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.06.068>. ISSN. 0030-4026.

- [54] C. Karagiozov, D. Momchilova, Synthesis of nano-sized particles from metal carbonates by the method of reversed mycelles, *Chem. Eng. Proc.* **44**(1) (2005) 115-119, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2004.05.004>. ISSN: 0255-2701.
- [55] M.A. Alavi, A. Morsali, Syntheses of BaCO₃ nanostructures by ultrasonic method, *Ultrason. Sonochem.* **15** (2008) 833-838. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.02.006>. ISSN 1350-4177.
- [56] T. Shahid, M. Arfan, A. Zeb, T. BiBi, T.M. Khan, Preparation and physical properties of functional barium carbonate nanostructures by a facile composite hydroxide-mediated route, *Int. J. Nanomater. Nanotechnol. Nanomed.* **8** (2018) 1-8, <https://doi.org/10.1177/1847980418761775>. ISSN: 2455-3492.
- [57] S. Joseph, S. Upadhyya, P. V. Kamath, Electrodeposition of BaCO₃ coatings on stainless steel substrates: oriented growth in the presence of complexing agents, *J. Chem. Sci. Bangalore (Bangalore)* **121**(5) (2009) 685–691. ISSN: 0974-3626.
- [58] M. Dinamani, P.V. Kamath, R. Seshadri, Electrodeposition of BaCO₃ coatings on stainless steel substrates, *Cryst. Growth Design* **3**(3) (2003) 417-423, DOI: <https://doi.org/10.1021/cg025608t>. ISSN · 1528-7483. ISSN: 1528-7483.
- [59] T. Wang, A.W. Xu, H. Cölfen, Formation of self-organized dynamic structure patterns of barium carbonate crystals in polymer-controlled crystallization, *Angew. Chem. Int.* **45** (2006) 4451-4455, <https://doi.org/10.1002/anie.200601038>. ISSN: 1433-7851.
- [60] P. Pasier, S. Komornicki, M. Rokita, M. Rekas, Structural properties of Li₂CO₃-BaCO₃ system derived from IR and Raman spectroscopy, *J. of Molecular Structure* **596** (2001) 151-156, [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(01\)00703-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00703-7). ISSN: 0022-2860
- [61] O. Portillo Moreno, R. Gutiérrez Pérez, R. Palomino Merino, M. Chávez Portillo, G. Hernández Téllez, E. Rubio Rosas, M. Zamora Tototzintle. CeO₂ nanoparticles growth by chemical bath and its thermal annealing treatment in air atmosphere, *Optik* **148** (2017) 142-150, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.08.133>.

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

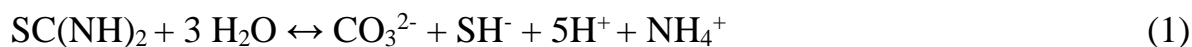
3.5 Síntesis de materiales inorgánicos nanoestructurados

3.5.1 Preparación de soluciones para obtener nanopartículas de sulfuro de cobre CuS

Se prepararon cuatro soluciones de los reactivos progenitores, la primera es una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con una concentración de 0.2 M, la segunda es una solución básica KOH con una concentración de 0.1 M, la tercera es una solución a partir de la sal NH_4NO_3 con una concentración 1.2 M, y por último la cuarta solución es a partir del compuesto orgánico tiourea $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ con una concentración 0.1 M. Cada una de estas soluciones se preparó a temperatura ambiente con agitación magnética asistida y constante, logrando en cada solución la completa solvatación o disolución de la sustancia química en cuestión. El material de vidrio tanto aforado como no aforado es lavado rigurosamente con solución extra al 5 %, después el material se enjuaga abundantemente con agua desionizada y finalmente se seca en la mufla para que sea posible su correcta utilización.

3.5.1.2 Reacciones químicas

El método CBD es adecuado para producir polvos y películas delgadas sólidas y en principio, en este proceso se favorece la reacción química con el objetivo de controlar la deposición por precipitación. La técnica requiere de modificaciones o ajustes para poder obtener los polvos de los correspondientes materiales ^{Portillo M. O. et. al. 2017 [62], Rubio R. E. et. al. 2016 [63], Chávez M. et. al. 2014 [64], Gutiérrez P. R. et. al. 2015 [65], Rubio R. E. et. al. 2017.[37] Zamora T. M. et. al. 2017 [61]}. Las cinéticas de crecimiento de polvos de CuS pueden ser entendidas a partir de la hidrólisis de tiourea $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ que produce la formación de iones SH^- y CO_3^{2-} en solución acuosa acorde a:



Los iones Cu^{2+} en nuestras condiciones de depósito son generados a partir de Cu(OH)_2 , el cual, en nuestras condiciones de síntesis, se disocia en el medio de reacción, liberando lentamente los iones Cu^{2+} acorde al siguiente equilibrio químico $\text{Cu(OH)}_2 \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$. Por otra parte, un parámetro clave para el crecimiento cristalino se basa en la formación del ion intermediario tetramincobre $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$ acorde al siguiente equilibrio:

Primera etapa:

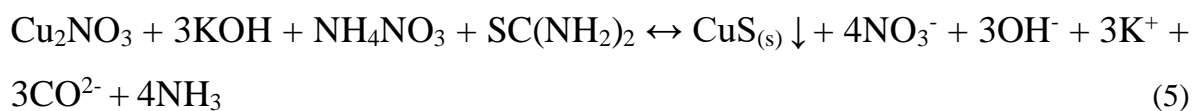
Etapa intermediaria (clave en la síntesis por la técnica CBD)



etapa lenta



Reacción global



Esta síntesis es extensivamente investigada y es generalmente propuesto que la técnica CBD se basa en la formación de una fase sólida a partir de una solución, la cual es generada instantáneamente en solución, dependiendo de la estabilidad del correspondiente ion complejo de coordinación ^{Hone F. G., Abza T. 2019 [66]}, lo cual involucra los siguientes pasos: (i) el fenómeno de nucleación es generado bajo las condiciones de reacción previamente controladas, esto se observa directamente por el cambio de color de la mezcla de reacción (ii) la generación de pequeños núcleos,

un fenómeno que es comúnmente llamado crecimiento cristalino, el cual es usualmente visto como cristales supernadantes dentro de la solución (iii) la formación de la fase sólida, en nuestros experimentos un precipitado sólido es observado o la formación de nanocristales cristalinos. Con el control de la nucleación se tiene la parte crucial para el control de tamaño y otras propiedades estructurales y ópticas ^{Vekilov P. G. 2010 [67]}. Acorde a lo mencionado, se puede concluir que, durante la nucleación, los cúmulos de moléculas formadas sufren una rápida descomposición y entonces las partículas se combinan para crecer polvos de CuS y películas delgadas sólidas.

3.5.1.3. Obtención de nanopartículas de CuS

La preparación de los polvos de CuS por la técnica CBD, se realizó en la vía común acorde a los reportes e implica la adición de los reactivos progenitores en la siguiente secuencia ordenada: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.2 M), KOH (0.1 M), NH_4NO_3 (1.2 M), $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (0.1 M) usando la técnica de síntesis previamete reportada ^{Portillo M. O. et. al. 2017 [62], [3, 62, 5, 63, 8, 9, 10, 11, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 64, 65, 37, 61, 63, 68, 69,94, 95]}. Esta mezcla es uniformemente agitada en el tiempo de reacción que conlleva a obtener el compuesto sintetizado. Inicialmente, ocurre la formación de los nucleos precursors de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ion Cu^{2+}) e KOH en solución, y entonces se disuelven despues de la posterior adición de NH_4NO_3 para otener el ion complejo de coordinación $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ^{Pavelka M., Burda J. V. 2005 [70]}. Este estado de la reacción es relacionado a la coloración azul que presenta la solución, y la adición de la tiourea, provoca que la solución cambie a un color negro intenso y entonces este se mantiene hasta que los polvos son obtenidos en forma de precipitado-gel. Las soluciones acuosas fueron mezcladas hasta que su total disolución fue observada y la solución final se mantuvo a ~ 20 °C y ~ 90 °C respectivamente. Finalmente, los polvos son filtrados, lavados con agua desionizada y secados a temperatura ambiente para eliminar los contaminantes que están comunmente adheridos a los cristales. Los polvos son soportados en un cilindro de cuarzo y sistemáticamente tratados térmicamente(TT) durante 1h a ~ 1000 °C con una presión atmosférica, colocando los polvos en la región central del horno con la intención de mantener la temperatura estable. Los

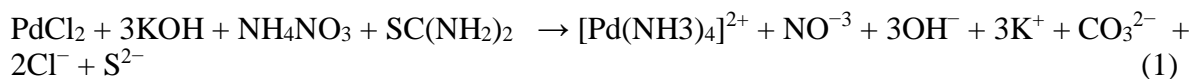
polvos son etiquetados como CuS20 y CuS90, notacion asociada con la temperatura de reaccion y para las muestras tratadas térmicamente (TT) se simbolizan con las etiquetas CuS20TT y CuS90TT respectivamente.

3.5.2. Preparación de soluciones para obtener nanopartículas de Pd-PdO

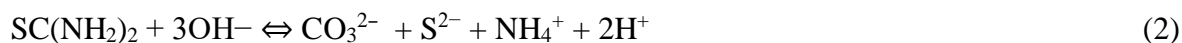
Se prepararon cuatro soluciones de los reactivos progenitores, la primera es una solución de PdCl₂ con una concentración de 0.4 M, la segunda es una solución básica KOH con una concentración de 0.1 M, la tercera es una solución a partir de la sal NH₄NO₃ con una concentración 1.2 M, y por último la cuarta solución es a partir del compuesto orgánico tiourea SC(NH₂)₂ con una concentración 0.1 M. Cada una de estas soluciones se preparó a temperatura ambiente con agitación magnética asistida y constante, logrando en cada solución la completa solvatación o disolución de la sustancia química en cuestión. El material de vidrio tanto aforado como no aforado es lavado rigurosamente con solución extra al 5 %, después el material se enjuaga abundantemente con agua desionizada y finalmente se seca en la mufla para que sea posible su correcta utilización.

3.5.2.2 Reacciones químicas

Debido al hecho de que las cinéticas de crecimiento cristalino no están comprendidas enteramente aún, es necesario aplicar un estudio más detallado en las cinéticas de crecimiento. Tal y como se ha reportado por el grupo en previas publicaciones. Pérez R. G. et. al. 2017 [37], Chávez P. M. et. al. 2020 [6], Gutiérrez P. R. et. al. 2015[38] De la Rosa L. S. et. al. 2020 [81], Rosas E. R. et. al. 2017 [71], es posible localizar las condiciones de síntesis tentativamente considerando las siguientes etapas. Las soluciones de PdCl₂ y KOH son mezcladas a temperatura ambiente para generar el Pd(OH)₂. Después, la solución de NH₄NO₃ es adicionada, en este punto se forma el ion complejo químico de coordinación [Pd(NH₃)₄]²⁺ y es la etapa clave de la síntesis. Finalmente, la solución de tiourea es adicionada. La mezcla entonces realizada se muestra a continuación:



La hidrólisis de tiourea juega un papel significativo con la formación de los iones CO_3^{2-} y S^{2-}



La thiourea juega un papel significativo en la formación del compuesto de Pd, acorde a:



Nosotros proponemos que la cinética del crecimiento cristalino en nuestras condiciones de reacción, se realiza por la lenta liberación del ion Pd^{2+} en el medio alcalino. Este ion es energéticamente estabilizado cuando es rodeado por iones CO_3^{2-} unidos a la superficie de Pd^{2+} mediante atracciones débiles con fuerzas de van der Waals entre las moléculas polares ^{Kendall K., Roberts A.D.2015 [72]} de corto alcance, acorde a la siguiente reacción química:



El comportamiento de soluciones acuosas y la influencia de la fuerza iónica en las cinéticas de precipitación fue investigado y se concluyó que la influencia de la fuerza iónica acorde a las cinéticas químicas que ocurren en los procesos de precipitación, está de acuerdo con la teoría de Brönsted-Bjerrum, en la cual relaciona la velocidad de reacción con las propiedades polares y de hidratación de los iones presentes, ^{Putnis A. et. al. 2010 [73]}. Acorde a la reacción química de óxido-reducción para el ion Pd^{2+} , nosotros aplicamos la relación termodinámica $\Delta G^0 = -\epsilon^0 n \tau$, donde ΔG^0 representa la energía libre de Gibbs, ϵ^0 es el potencial de media celda, n es el número de equivalentes (intercambio de electrones) y τ es un valor numérico constante (~96,500 V/equivalentes). En la liberación lenta del ion Pd, la siguiente reacción oxido-reducción ocurre ^{Milazzo G. 1978 [74], Jordan J. et. al. 2017 [75]}.



Los cambios en la energía libre de Gibbs proporcionan información termodinámica clásica sobre la espontaneidad de la reacción ($\Delta G^0 < 0$). Con el establecimiento de esta información, nosotros separamos el mecanismo de crecimiento cristalino en las siguientes etapas: (i) La coordinación de ion complejo $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ en el cual, el catión Pd^{2+} es rodeado por moléculas de NH_3 (ligandos) es estabilizado cinética y termodinámicamente, además de que es generado por las interacciones del ion metálico y sus ligandos (ii), el ion complejo estabilizado termodinámicamente es asociado con las fuerzas de interacción electrostáticas durante el crecimiento cristalino ^{Cookson J. 2012 [76]}. (iii) este fenómeno químico es vinculado con el crecimiento cristalino, donde pequeños nanonúcleos son generados, la estabilidad termodinámica la cual es una función de varios parámetros, tales como temperatura, pH, agitación mecánica, entre otras ^{McPherson A., Gavira J. A. 2014. [77]}. (iv) Finalmente, nanonúcleos generan pequeños conglomerados nanocristalinos que estabilizan los parámetros químicos mencionados arriba.

En el fenómeno asociado con la cinética de química de Paladio, los siguientes parámetros físico-químicos son cruciales la sistemática del crecimiento cristalino de nanocristales, electronegatividad (2.2 unidades de Pauling), radio covalente (1.31 Å), radio iónico (0.50 Å), configuración electrónica ($[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^0$), primer potencial de ionización (8.38 eV), entre otros ^{De la Rosa L. S. et. al. 2020 [71], Khanna S. N. et. al. 2016 [78]}. La técnica de depósito por baño químico fue aplicada para obtener polvos cristalinos de Pd, tal y como está detallado en previos artículos ^{Pérez R. G. et. al. 2017 [37], Chávez P. M. et. al. 2020 [6], Gutiérrez P. R. et. al. 2015[38] De la Rosa L. S. et. al. 2020 [71], Rosas E. R. et. al. 2017 [69]}. Sin embargo, brevemente mencionaremos algunos de los pasos estratégicos que aplicamos en la síntesis química de este material inorgánico.

3.5.2.3. Obtención de nanopartículas de Pd-PdO

Las soluciones acuosas de cada uno de los reactivos progenitores, PdCl_2 (0.4 M), KOH (0.1 M), NH_4NO_3 (1.2 M), $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (0.1 M), se mezclan secuencialmente de manera ordenada según se han redactado, con agitación constante a temperatura ambiente hasta que la disolución presenta un color negro intenso. El pH de la

mezcla permanece constante a través de todo el tiempo de reacción y tiene un valor de ~8.3. Inicialmente, la formación de los núcleos precursores de Pd(OH)₂ ocurre, y entonces son disueltos posteriormente después de la adición de la solución de NH₄NO₃ para obtener el complejo de coordinación [Pd(NH₃)₄]²⁺. Los polvos del precipitado negro, se filtran y se lavan varias veces con agua desionizada para remover los residuos químicos de algunos subproductos que generalmente se adhieren a la superficie del cristal. El compuesto etiquetado como PdA1 se refiere al material sintetizado acorde a la información arriba mencionada, mientras que el compuesto etiquetado como PdA2 representa los polvos que después fueron tratados térmicamente. De manera más específica, la muestra PdA2 fue sometida a un tratamiento térmico de ~1000 °C durante una hora en atmosfera de aire en las condiciones experimentales reportadas Pérez R. G. et. al. 2017 [37], Chávez P. M. et. al. 2020 [6], Gutiérrez P. R. et. al. 2015[38] De la Rosa L. S. et. al. 2020 [71], Moreno O.P. et. al. 2017 [61].

3.5.3. Preparación de soluciones para obtener nanopartículas de BaCO₃

Se prepararon cuatro soluciones de los reactivos progenitores, la primera es una solución de Ba(NO₃)₂ • 5H₂O con una concentración de 0.2 M, la segunda es una solución básica KOH con una concentración de 0.1 M, la tercera es una solución a partir de la sal NH₄NO₃ con una concentración 1.2 M, y por último la cuarta solución es a partir del compuesto orgánico tiourea SC(NH₂)₂ con una concentración 0.1 M. Cada una de estas soluciones se preparó a temperatura ambiente con agitación magnética asistida y constante, logrando en cada solución la completa solvatación o disolución de la sustancia química en cuestión. El material de vidrio tanto aforado como no aforado es lavado rigurosamente con solución extra al 5 %, después el material se enjuaga abundantemente con agua desionizada y finalmente se seca en la mufla para que sea posible su correcta utilización.

3.5.3.2. Reacciones químicas

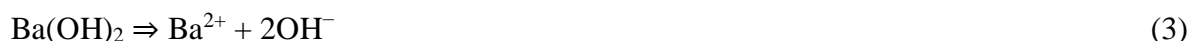
La técnica CBD es apropiada para producir películas delgadas sólidas, por ser directa, versátil y fácil para controlar los parámetros asociados con el diseño y crecimiento cristalino: temperatura, tiempo de reacción, pH, agitación, la proporción de volúmenes y concentraciones de los reactivos progenitores ^{Chávez P. M. et. al. 2015 [65]} ^{Moreno P.O. et. al. 2017 [37]} ^{Chávez M. et. al. 2014 [64]}, ^{Portillo M. O. et. al. 2016 [62]}. El siguiente mecanismo de reacción propuesto explica la cinética química del crecimiento cristalino de BaCO₃. Primero, la hidrólisis de tiourea SC(NH₂)₂ produce la formación de iones SH⁻ y CO₃²⁻ en la solución acuosa ^{Moreno P.O. et. al. 2005 [52]}.



Luego la liberación lenta de H₂S_(g) ocurre a temperatura ambiente, debido a la insolubilidad en la mezcla de progenitores bajo nuestras condiciones de síntesis ^{Xian M. et. al. 2014 [81]}.



La disociación de hidróxido de bario Ba(OH)₂ en la mezcla de reacción es propuesta en el equilibrio como:

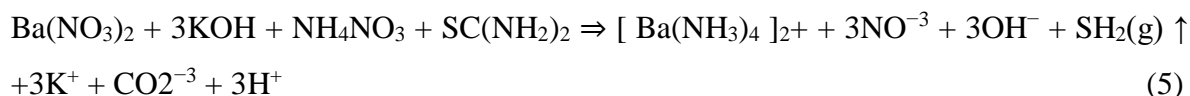


En el paso clave de esos balances químicos, nosotros proponemos la formación del ion intermediario [Ba(NH₃)₄]²⁺ acorde a lo siguiente:



El medio alcalino y bajo las condiciones aplicadas en nuestro experimento de crecimiento cristalino, el ion complejo de coordinación [Ba(NH₃)₄]²⁺, los ligandos NH₃ de la molécula que rodea al ion central, es termodinámicamente estable o inestable, acorde al tamaño del ion, polarización y efecto inductivo del ligando. En este caso, el enlace NH₃ es generado in-situ, y tiende a estabilizar el ion complejo de coordinación. Por lo tanto, las velocidades de asociación metal-ligando son

usualmente prolongadas; en el caso de cationes metálicos alcalinos M^{2+} , donde $M = Ba^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}$, etc., son de difusión controlada. Las reacciones de descomplejación muestran constantes de velocidad más lentas (K_d) que de manera frecuente se incrementa por un solvente, dependiendo de su número donador y otros parámetros químicos ^{Schmittel M., et. al. 2020 [82]}. Finalmente, la reacción química que produce el material $BaCO_3$ se especifica como sigue:



En este caso, tenemos:



La técnica de CBD se basa en la formación de una fase sólida a partir de la solución, lo cual involucra la nucleación y el crecimiento de nanopartículas. Este proceso ha sido descrito ampliamente por la nucleación abrupta de LaMer y el subsecuente rompimiento de Ostwald para describir el cambio en el tamaño de partícula ^{Mahiddine S. et. al. 2014 [83]}. Los núcleos de tamaño nanométrico (nano-núcleos) precursores de la formación de $Ba(OH)_2$ ocurre primero, y luego la muestra es disuelta después de la posterior adición de la solución acuosa de NH_4NO_3 para obtener el ion complejo de coordinación $[Ba(NH_3)_4]^{3+}$, ^{Korber N. et. al. 2004 [84]}. A este respecto, estudios detallados de los datos termodinámicos de complejos de coordinación en los cuales diferentes ligandos rodean el ion central han sido reportados en varias publicaciones. Sin embargo, la labilidad cinética de la interacción metal-ligando-moléculas es mucho menos investigada ^{Schmittel M., et. al. 2020 [82]}. El ion complejo de coordinación es generado, y el ion Ba^{2+} es lentamente liberado a partir del ion complejo; las cinéticas químicas de este fenómeno requieren una detallada aproximación que debe ser investigada. Después, iones Ba^{2+} son combinados con el ion CO_3^{2-} generando pequeños nanocoloides de $BaCO_3$. La formación de cristal ocurre lentamente; cuando cristales pequeños son generados, una reducción de la superficie es

observada. Entonces la velocidad de disolución cinética se reduce drásticamente [Rüssel C. et. al. 2016 \[85\]](#). El crecimiento cristalino de BaCO_3 puede ser influenciado por algunos parámetros tales como la morfología, límites de grano, fase del cristal, distribución de tamaño cristalino, y defectos cristalinos [Xiang H. et. al. 2019 \[86\]](#), las cuales proveen información sustancial acerca del material, como su morfología, estructura y algunas propiedades ópticas.

3.5.3.3. Obtención de nanopartículas de BaCO_3

La síntesis química para el material BaCO_3 fue realizada por la técnica CBD, aplicando un método de precipitación sin aditivos, usando las soluciones acuosas de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.2 M), KOH (0.1 M), NH_4NO_3 (1.2 M), $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (0.1 M) como se ha descrito en trabajos previos [Portillo O. M. 2005 \[52\]](#) [Moreno M. G. E. et. al. 2018 \[533\]](#) [Chávez P. M. et. al. 2015 \[65\]](#) [Moreno P.O. et. al. 2017 \[37\]](#), [Moreno P.O. et. al. 2017 \[37\]](#) [Chávez M. et. al. 2014 \[64\]](#), [Portillo M. O. et. al. 2016 \[62\]](#).

Las soluciones acuosas fueron mezcladas en orden secuencial de redacción bajo un pH constante, agitación mecánica y temperatura de reacción. Las condiciones de síntesis química fueron las mismas que se tienen ya establecidas por el grupo de investigación [Portillo O. M. 2005 \[52\]](#) [Moreno M. G. E. et. al. 2018 \[53\]](#) [Chávez P. M. et. al. 2015 \[65\]](#) [Moreno P.O. et. al. 2017 \[37\]](#), [Portillo M. O. et. al. 2016 \[62\]](#), y manteniendo la temperatura a $\sim 20^\circ\text{C}$ durante 24 h.

El precipitado obtenido fue de color blanco, y subsecuentemente fue lavado varias veces con agua desionizada y secado a temperatura ambiente. Esos polvos fueron sujetos a un tratamiento térmico (TT) de horneado a $\sim 500^\circ\text{C}$ durante ~ 1 h.

Referencias

[62] O. Portillo Moreno, R. Gutiérrez Pérez, R. Palomino Merino, G. Hernández Téllez, M. Chávez Portillo, M.N. Márquez Especia, E. Rubio Rosas, H. Azucena, Coyotécatl, Growth of NdOHCO_3 nanocrystals by chemical bath and its thermal annealing treatment in air atmosphere. *Optik* **130** (2017) 1045-1052, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.11.109>. ISSN: 0030-4026.

[63] O. Portillo Moreno, R. Gutiérrez Pérez, R. Palomino Merino, M. Chávez Portillo, G. Hernández Téllez, E. Rubio Rosas, Optical and structural properties of PbSIn^{3+} nanocrystals grown by chemical bath. *Thin Solid Films* **616** (2016) 800-807, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.10.01>. ISSN: 0040-6090.

[64] M. Chavez, L.A. Chaltel Lima Portillo, U. Peña Rosas, G. Hernandez Tellez, R. Gutierrez Pérez, O. Portillo Moreno, Shape-and size-controlled synthesis of CdCO_3 in situ-doped- Er^{3+} . *Mater. Lett.* **120** (2014) 130-132, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.01.042>. ISSN: 0167-577X.

[65] M. Chávez Portillo, O. Portillo Moreno, E. Rubio Rosas, M. Zamora Tototzintle, R. Palomino Merino, G. Hernández Tellez, R. Gutiérrez Pérez, Optical and structural properties of $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-ErOOH}$ powder grown by chemical bath. *Mater. Lett.* **151** (2015) 134-137, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.042>. ISSN: 0167-577X.

[66] F.G. Hone, T. Abza, Short review of factors affecting chemical bath deposition method for metal chalcogenide thin films. *Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec.* **8(2)** (2019) 43-53, <http://dx.doi.org/10.18576/ijtfst/080203>.

[67] P. G. Vekilov, The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution. *Nanoscale* **2** (2010) 2346–2357.

[68] M. Chavez Portillo, X. Mathew, H. Santisteban Juarez, M. Pacio Castillo, A. Cortes Santiago, O. Portillo Moreno, Influence of Li^+ doping on the optical properties of PbS . *Superlattices Microstruct.* **109** (2017) 423-430, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.05.029>. ISSN: 0749-6036.

[69] M. Chávez Portillo, O. Portillo Moreno, R. Gutiérrez Pérez, R. Palomino Merino, H. Santisteban Juárez, S. Tehuacanero Cuapa, E. Rubio Rosas, Characterization and growth of doped- PbS in situ with Bi^{3+} , Cd^{2+} and Er^{3+} ions by chemical bath. *Materials Sci. in Semiconductor Processing* **72** (2017) 22-31, [doi.org/10.1016/j.mssp.2017.09.012](http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2017.09.012). ISSN: 1369-8001.

- [70] M. Pavelka, J. V. Burda, Theoretical description of Copper Cu(I)/Cu(II) complexes in mixed ammine-aqua environment, DTF and ab initio quantum chemical study. *Chem. Phys.* **312** (2005) 193–204, DOI: 10.1016/j.chemphys.2004.11.034. ISSN: 0021-9606.
- [71] L.S. De la Rosa, M.C. Portillo, M.A. Mora-Ramírez, V.C. Tellez, M.P. Castillo, H. J. Santiesteban, A.C. Santiago, O.P. Moreno, Synthesis of holmium oxide (Ho₂O₃) nanocrystal by chemical bath deposition. *Optik* **216** (2020), 164875, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164875>. ISSN: 0030-4026.
- [72] K. Kendall, A.D. Roberts, Van der Waals forces influencing adhesion of cells. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **370** (2015) 20140078, <https://doi.org/10.1098/rstb.2014.0078>. ISSN: 0962-8436.
- [73] M. Kowacz, M. Prieto, A. Putnis, Kinetics of crystal nucleation in ionic solutions: electrostatics and hydration forces. *Geochem. Cosmochim. Acta* **74** (2010) 469–481, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.10.028>. ISSN: 0016-7037.
- [74] G. Milazzo, **Tables of standard electrode potentials**. *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 261C, <https://doi.org/10.1149/1.2131790>.
- [75] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, **Standard Potentials in Aqueous Solution**. first ed., M. Dekker, New York, 2017, ISBN 9780824772918.
- [76] J. Cookson, **The preparation of palladium nanoparticles**. *Platin. Met. Rev.* 56 (2012) 83–98.
- [77] A. McPherson, J. A. Gavira, Introduction to protein crystallization, *Acta Crystallogr. F. Sect. Struct. Biol. Commun.* **70** (2014) 2–20, DOI: 10.1107/S2053230X13033141. ISSN: 2053-230X.
- [78] Z. Luo, A.W. Castleman, S.N. Khanna, Reactivity of metal clusters. *Chem. Rev.* **116** (2016) 14456–14492. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00230>.
- [79] M. Chavez Portillo, O. Portillo Moreno, E. Rubio Rosas, M. Zamora Tototzintle, R. Palomino Merino, G. Hernandez ´ Tellez, R. Gutierrez Perez, Optical and structural properties of Er₂O₃-ErOOH powder grown by chemical bath, *Mater. Lett.* **151** (2015) 134-137, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.042>. ISSN: 0167-577X
- [80] M. Chavez, L.A. Chaltel Lima Portillo, U. Peña Rosas, G. Hernandez Tellez, R. Gutierrez Perez, O. Portillo Moreno, Shape-and size-controlled synthesis of CdCO₃ in situ-doped-Er³⁺, *Mater. Lett.* **120** (2014) 130-132, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.01.042>. ISSN: 0167-577X.

- [81] Y. Zhao, T.D. Biggs, M. Xian, Hydrogen sulfide (H₂S) releasing agents: chemistry and biological applications, *Chem. Commun. (Camb.)* **50** (80) (2014) 11788–11805, <https://doi.org/10.1039/c4cc00968a>. ISSN: 1364-548X.
- [82] A. Goswami, S. Saha, P. K. Biswas, M. Schmittl, (Nano) mechanical Motion Triggered by Metal Coordination: from Functional Devices to Networked Multicomponent Catalytic Machinery. *Chem. Rev.* **120** (2020) 125-199, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00159>. ISSN: 0009-2665.
- [83] N.T.K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution, *Chem. Rev.* **114** (2014) 7610-7630, <https://doi.org/10.1021/cr400544s>. ISSN: 0009-2665.
- [84] T. Rossmeier, M. Reil, N. Korber, First Characterization of the Ammine-Ammonium Complex $[\{\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4\}_2(\text{i-NH}_3)_2]^{2+}$ in the Crystal Structure of $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\cdot\text{NH}_3$ and the $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4]^+$ complex in $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Ca}(\text{NH}_3)_7]\text{As}_3\text{S}_6\cdot 2\text{NH}_3$ and $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Ba}(\text{NH}_3)_8]\text{As}_3\text{S}_6\cdot\text{NH}_3$. *Inorg. Chem.* **43**(6) (2004) 2206–2212, DOI: 10.1021/ic035175z.
- [85] K. Thieme, I. Avramov, C. Rüssel, The mechanism of deceleration of nucleation and crystal growth by the small addition of transition metals to lithium disilicate glasses. *Sci. Rep.* **6** (25451) (2016). DOI: <https://doi.org/10.1038/srep25451>. ISSN: 2045-2322
- [86] W. Zhang, F. Zhang, L. Ma, J. Yang, J. Yang, H. Xiang, Prediction of the crystal size distribution for reactive crystallization of barium carbonate under growth and nucleation mechanisms. *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 3616–3625, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01067>. ISSN: 1528-7505.
- [87] C.J. Raj, B.C. Kim, W.J. Cho, W.G. Lee, Y. Seo, K. H. Yu, Electrochemical capacitor behavior of copper sulfide (CuS) nanoplatelets, *J. Alloys Compd.* **586** (2014) 191–196. ISSN: 0925-8388.
- [88] L. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Z. Zheng, Q.L. Bao, T. Wu, C.M. Li, Z.X. Shen, J.X. Zhang, H. Gong, J.C. Li, T. Yu, Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors. *Nanotech* **20** (2009) 085203, DOI: 10.1088/0957-4484/20/8/085203. ISSN: 0957-4484.
- [89] W.Y. Teoh, A perspective on the flame spray synthesis of photocatalyst nanoparticles, *Materials* **6** (2013) 3194-3212, DOI:10.3390/ma6083194. ISSN 1996-1944.
- [90] C.Y. Chiang, Y. Shin, S. Ehrman, Dopant effects on copper oxide photoelectrochemical cell water splitting, *Energy Procedia* **61** (2014) 1799-1802, <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>. ISSN: 1876-6102.

- [91] D.I. Son, C.H. You, T.W. Kim, Structural, optical, and electronic properties of colloidal CuO nanoparticles formed by using a colloid-thermal synthesis process, *Appl. Surf. Sci.* **255** (2009) 8794-8797, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.06.056>. ISSN: 0169-4332
- [92] T. Jiang, Y. Wang, D. Meng, X. Wu, J. Wang, J. Chen, Controllable fabrication of CuO nanostructure by hydrothermal method and its properties. *Appl. Surf. Sci.* **311** (2014) 602–608. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.116>. ISSN: 0169-4332
- [93] T.H. Tran, V.T. Nguyen, Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review, Hindawi Publishing Corporation International Scholarly Research Notices 2014 **14** (2014). 856592. ID: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/856592>.
- [94] R. Gutiérrez Pérez, O. Portillo Moreno, M. Chávez Portillo, L. Chaltel Lima, R. Agustín Serrano, E. Rubio Rosas, M. Zamora Tototzintle, Synthesis of CdCO₃ in situ-doped-Pb²⁺ grown by chemical bath, *Mater. Lett.* **160** (2015) 488-490. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.08.034>. ISSN: 0167-577X.
- [95] O. Portillo Moreno, R. Gutiérrez Pérez, M. Chávez Portillo, G. Hernández Téllez, E. Rubio Rosas, S. Cruz Cruz, A. Moreno Rodríguez, Synthesis, morphological, optical and structural properties of PbSSe²⁻ nanocrystals, *Optik* **127** (2016) 8341-8349. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.06.022>. ISSN: 0030-4026.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Caracterización estructural y morfológica de los polvos nanoestructurados de CuS.

4.1.1 Análisis Estructural.

4.1.1.1 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS o EDX).

El análisis EDS es un procedimiento estándar para identificar y cuantificar la composición porcentual elemental, y se puede investigar la estequiometría de una muestra. A partir de este análisis experimental en la composición porcentual, se encontró O como contaminación en la forma iónica de CO_3^{2-} en todos los polvos que nosotros comúnmente reportamos cuando se hace uso de la técnica DBQ y este ion es generado por la hidrólisis de tiourea ^{Portillo M. O. et. al 2016 [96]}. La Figura 1 muestra los espectros EDX de los polvos etiquetados como CuS20 y CuS20TT correspondientes a la muestra sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico, y la figura 2 muestra el espectro EDX de los polvos etiquetados como CuS90 y CuS90TT para la muestra sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico respectivamente.

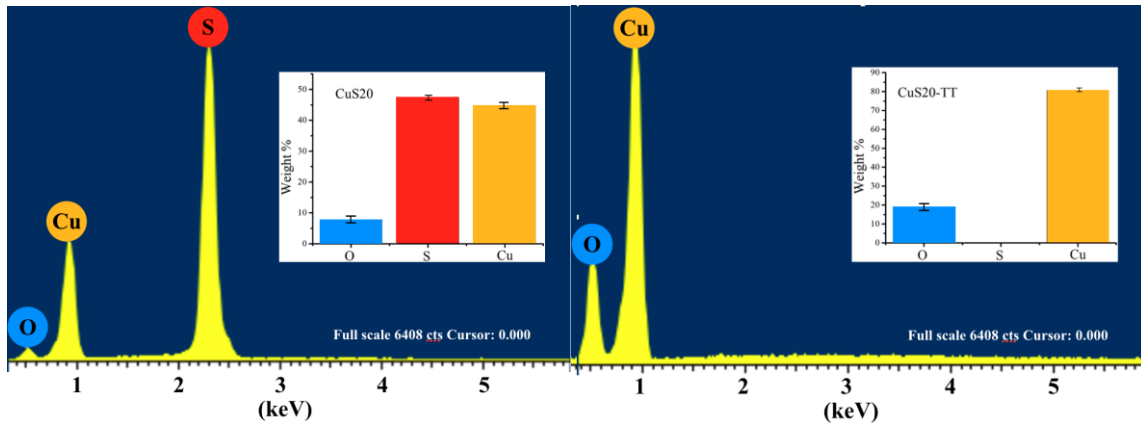


Figura 1. Espectros EDX de las muestras etiquetadas como a) CuS20 y b) CuS20TT.

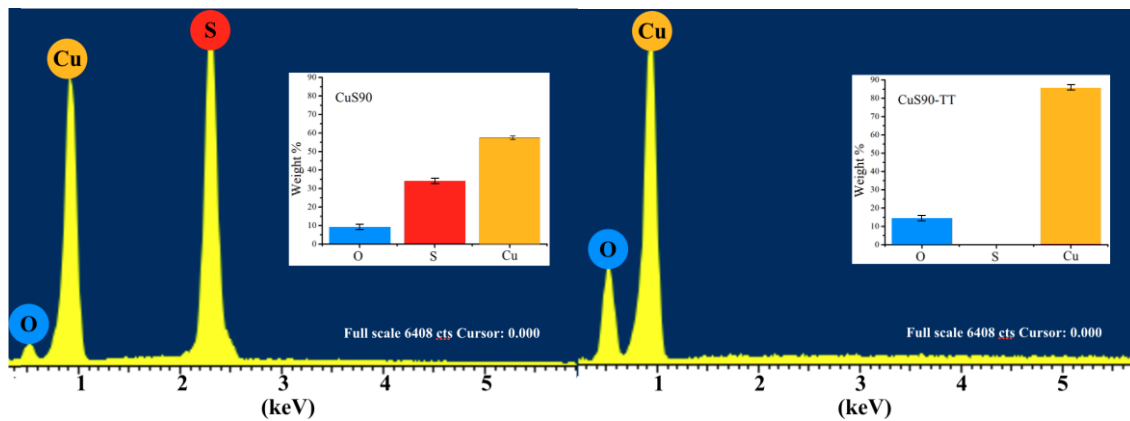


Figura 2. Espectros EDX de las muestras etiquetadas como a) CuS90 y b) CuS90TT.

Los espectros EDX de las muestras de la Figura 1 y 2, muestran la presencia de los elementos Cu, S y O, confirmando la presencia de los compuestos CuS y CuO. Considerando la diferencia en enlaces atómicos (radio iónico y electronegatividad) Cu-S y Cu-O es posible predecir la probabilidad termodinámica de formación de los compuestos $\text{CuS} < \text{CuO}$ respectivamente Wright W. J. et. al. 2010 [97]. Acorde a esos resultados semi-empíricos, es posible apreciar cuantitativamente que los polvos de CuS20-CuS90 presentan el elemento O como parte de los iones CO_3^{2-} (el átomo de carbono no puede ser identificado por esta técnica).

La Tabla 1 presenta una compilación de porcentajes atómicos (%) de todas las muestras. Teniendo en cuenta esta tabla, es interesante notar que el efecto del TT está en la eliminación del elemento S, un fenómeno que muestra tentativamente en principio la transición $\text{CuS}_{(s)} \rightarrow \text{CuO}_{(s)}$. También, acorde a los datos de porcentajes atómicos, los polvos de CuS muestran buena estequiometría y una pequeña contaminación posible debida al ya mencionado ion CO_3^{2-} .

| Muestra | Cu | S | O |
|----------------|-------|-------|-------|
| | (%) | | |
| Cu20 | 45.58 | 46.00 | 8.42 |
| CuS20TT | 86.70 | ---- | 13.30 |
| CuS90 | 59.64 | 34.26 | 6.10 |
| CuS90TT | 87.25 | ---- | 12.75 |

Tabla 1. Porcentajes atómicos (%) de los polvos de CuS20-CuS20TT y CuS90-CuS90TT.

4.1.1.2. Difracción de Rayos-X (XRD).

La Fig. 3 muestra el patrón de Difracción de Rayos-X (XRD) de nanocristales de (a) CuS20-CuS20TT y (b) CuS90-CuS90TT. (a) En los difractogramas de CuS20-CuS90, se pueden ver todas las reflexiones que han sido indexadas para la fase hexagonal cristalina (Covelita) en concordancia con los estándares reportados (PDF 00-001-0478). Reflexiones, que no sean de CuS como Cu elemental o algún otro compuesto de cobre (Cu_yS_x) no se logra observar ^{Pavelka M., Burda J. V. 2005 [70]}. En ambos difractogramas XRD de nanocristales de CuS20-CuS90, amplias reflexiones pueden ser vistas y algunos planos cristalinos se traslapan (in dos o más

reflexiones), por ende, es necesario realizar la deconvolución de esos planos cristalinos y esto se muestra con reflexiones marcadas en color y que se traslapan. Este comportamiento estructural, en principio, es tentativamente asociado con el material presentando ciertas regiones amorfas y granos de dimensiones nanométricas ^{Chávez P. M. 2017 [69]}. La intensidad relativamente fuerte de las reflexiones (102) indican efectos de orientación preferencial de la dirección de crecimiento hexagonal de CuS ^{Jia J. et. al. 2011 [98]}.

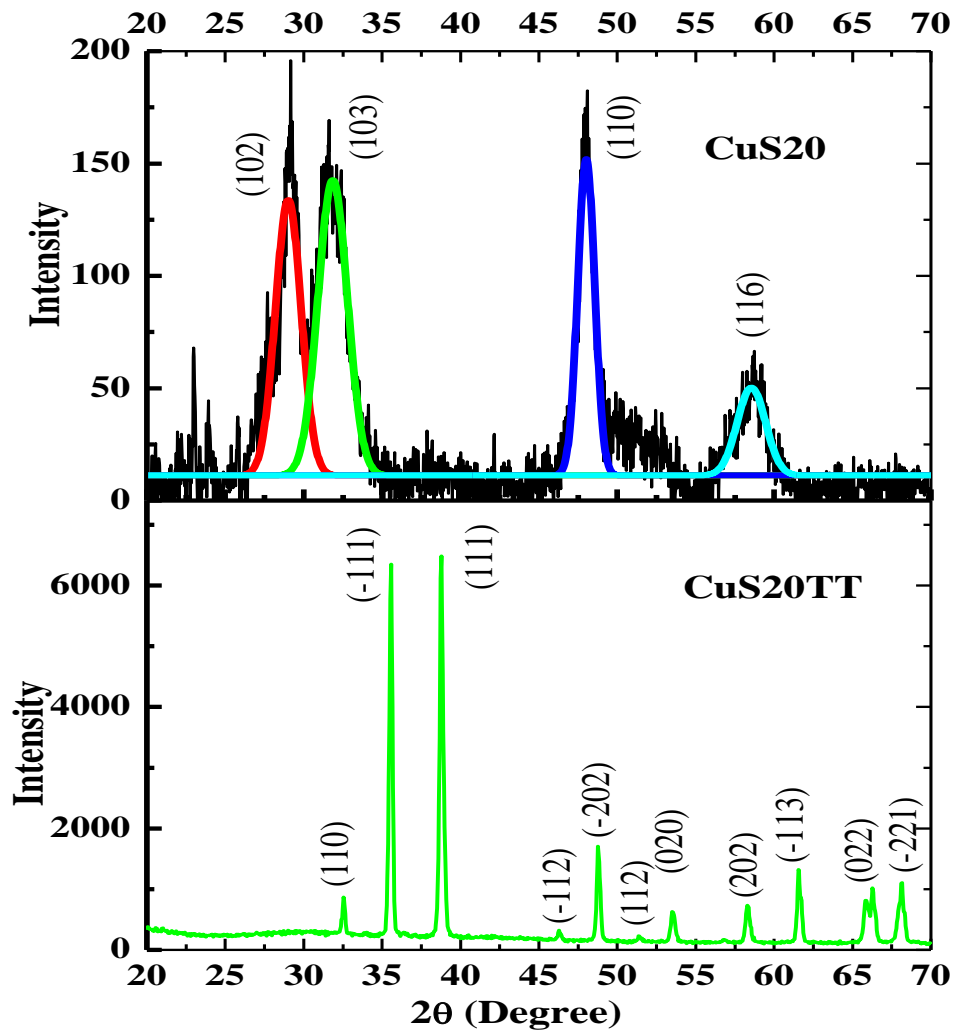


Figure 3. Patrones de difracción XRD de nanocristales de (a) CuS20 y (b) CuS20TT.

Este fenómeno estructural en algunos materiales es generalmente asociado con el plano cristalino de mínima energía y requiere una investigación cuidadosa a través

de un modelo teórico apropiado ^{Liu, K. Y. et. al. 2015 [99]}. Nanocristales de CuS₂₀-CuS₉₀ muestran cuatro reflexiones amplias, esas reflexiones son localizadas en el plano cristalino correspondiente a 2θ. De lo anterior, se puede apreciar el ensanchamiento de los planos cristalinos y es generalmente asociado con la reducción del tamaño de grano (GS) ^{Ming Xiang C. et. al. 2014 [100]}.

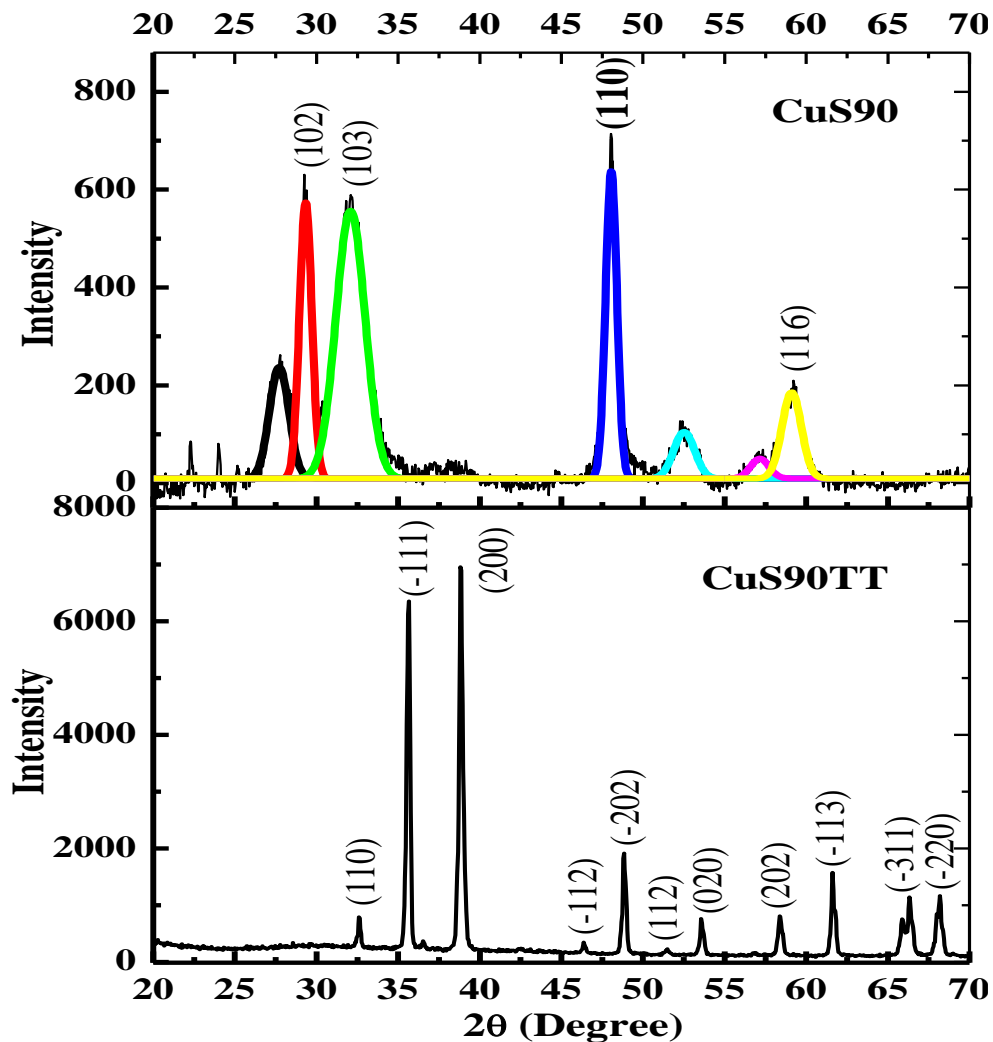


Figure 4. Patrones de difracción XRD de cristales de (a) CuS₉₀ y (b) CuS_{90TT}.

Los patrones XRD de las muestras CuS_{20TT}-CuS_{90TT} son reflexiones identificadas y corresponden a los planos cristalinos bien definidos de CuO (Tenorita) ^{Cheng C. L. et. al. 2015 [101]}. Todos los planos de difracción pueden ser indexados

como la fase monoclinica de CuO, los cuales son consistentes con los valores de la tarjeta estándar (JCPDS 80-0076 o JCPDS05-0661) como es reportado ^{Chen J. et. al. 2014 [92]} y el plano de difracción (-111) $K_{\alpha 1}$ localizado en ~ 32.6 corresponde a las nanopartículas observadas de CuO ^{Kim T. W. et. al. 2009 [91]}. Ninguna impureza fue detectada mediante el análisis XRD, indicando la pureza de la fase de nanocristales de CuO que se trata de cristal único. Esos resultados experimentales soportan que la interacción de iones Oxígeno son ~ 1.40 Å (radio O^{2-}), mientras que, cristales de CuO son monoclinicos con una densidad de 6.3-6.5 g/cm³ acorde a Zainul et. al. [36]. La transición de fase cristalina en este trabajo es claramente observada en condiciones de TT aplicadas.

Después, se procede a calcular el tamaño promedio de grano promedio (GS) de todos los polvos. Usando los difractogramas XRD y aplicando la fórmula Debye Scherrer fórmula para determinar el GS usando la siguiente ecuación: $k\lambda/(d\cos\theta)$, donde λ es la longitud de onda de la radiación de rayos-X, k es una constante con un valor de ~ 0.89 , y θ es el ángulo de difracción ^{Portillo M. O. 2017 [62] Moreno O.P. 2017 [37]}. Las tablas 2 y 3 muestran el FWHM de nanocristales de CuS20-CuS20TT y CuS90-CuS90TT respectivamente. Los valores de tamaño de cristal observado están dentro del intervalo de tamaño cristalino reportado de 11-13 nm sintetizado por depósito por baño químico y técnicas de recubrimiento por inmersión ^{Taylor J. P. et. al. 2014 [116]} y 10-15 nm, para películas delgadas de CuS sintetizadas por ruta química ^{A. Mondal. et. al. 2011 [106]}.

| CuS20 | | | CuS20TT | | |
|----------------|-------------------------------|---------------------|----------------|-------------------------------|---------------------|
| 2θ (Ángulo) | Tamaño de Grano (nm) | Plano cristalino | 2θ (Ángulo) | Tamaño de Grano (nm) | Plano Cristalino |
| 29.18 | 4.28 | 102 | 32.55 | 47.53 | 110 |
| 31.76 | 3.7 | 103 | 35.55 | 39.40 | -111 |
| 47.98 | 6.89 | 110 | 38.78 | 35.26 | 111 |
| 58.85 | 4.30 | 116 | 46.30 | 40.05 | -112 |
| ----- | ----- | ----- | 48.79 | 39.52 | -202 |
| ----- | ----- | ----- | 51.41 | 34.61 | 112 |
| ----- | ----- | ----- | 53.54 | 31.80 | 020 |
| ----- | ----- | ----- | 56.83 | 34.50 | 021 |
| ----- | ----- | ----- | 58.32 | 32.38 | 202 |
| ----- | ----- | ----- | 61.60 | 35.38 | -113 |
| ----- | ----- | ----- | 65.88 | 29.96 | 022 |
| ----- | ----- | ----- | 68.88 | 26.21 | -221 |

Tabla 2. Anchura de altura media (The full width at half-maximum-FWHM) de los cristales CuS20-CuS20TT.

| CuS90 | | | CuS90TT | | |
|----------------|-------------------------|---------------------|----------------|-------------------------|---------------------|
| 2θ (Ángulo) | Tamaño de grano (nm) | Plano cristalino | 2θ (Ángulo) | Tamaño de grano (nm) | Plano Cristalino |
| 27.7 | 6.10 | ----- | 32.61 | 47.19 | 110 |
| 29.32 | 13.72 | 102 | 35.63 | 38.91 | -111 |
| 32.06 | 5.13 | 103 | 38.85 | 35.23 | 200 |
| 48.05 | 13.49 | 110 | 46.38 | 45.82 | -112 |
| 52.52 | 6.37 | ----- | 48.85 | 37.83 | -202 |
| 57.15 | 7.15 | ----- | 51.46 | 29.63 | 112 |
| 59.07 | 7.86 | 116 | 53.6 | 37.23 | 020 |
| ----- | ----- | ----- | 58.4 | 33.56 | 202 |
| ----- | ----- | ----- | 61.64 | 36.14 | -113 |
| ----- | ----- | ----- | 66.21 | 14.27 | -311 |
| ----- | ----- | ----- | 68.14 | 26.68 | -220 |

Tabla 3. Anchura de altura media (FWHM) de los cristales de CuS90-CuS90TT.

4.1.1.3. Espectroscopía Infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR).

Aplicando la técnica espectroscópica infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), para identificar los modos vibracionales de los nanocristales obtenidos. Como es bien sabido, esta técnica proporciona información del tipo de enlaces químicos; los cuales son comparados con los reportados en la literatura científica. El experimento fue realizado en el intervalo de números de onda de $\sim 1000-4000\text{ cm}^{-1}$. La Figura 5 muestra los espectros FTIR de los nanocristales de las muestras CdS20-CuS20TT y en la figura 6 muestra los espectros de los nanocristales CuS90-CuS90TT. Bandas de absorción localizada en $\sim 1600-2000\text{ cm}^{-1}$ en la parte superior de ésta región es debida a vibraciones de estiramiento del grupo $>C=O$ principalmente de aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, y otros grupos que absorben fuertemente en esta región el espectro, subproductos que son generalmente generados acorde a la hidrólisis de tiourea [Chávez M. et. al 2014 \[64\]](#), [Chávez P.M. 2015 \[65\]](#) y aquí esta señal es localizada en $\sim 2089-2096\text{ cm}^{-1}$ y se muestra con una franja de color azul y amarilla respectivamente.

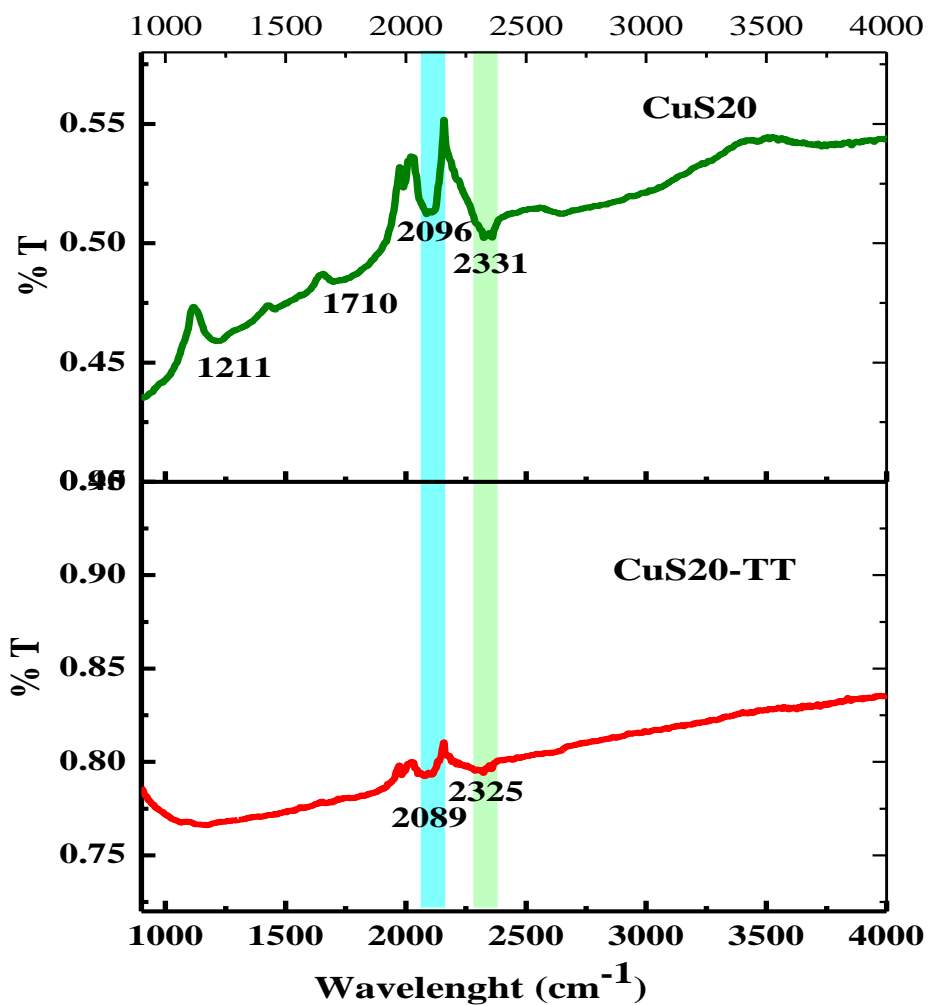


Figura 5. Espectros FTIR de las muestras CuS20 y CuS20TT. Líneas o tiras verticales de diferente color muestran la permanencia de señales después del TT.

Por lo tanto, las bandas localizadas en el intervalo de $\sim 2325\text{-}2331\text{ cm}^{-1}$ son características de vibraciones de estiramiento de grupos carbonilo ($-\text{COO}^-$) y tiol $-\text{SH}^-$, asociado con la presencia de iones hidrosulfuro (HS^-), de manera similar estos aquí son localizados en $\sim 2225\text{-}2231\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 2315\text{-}2657\text{ cm}^{-1}$, lo cual se muestra en tiras verdes y azules respectivamente.

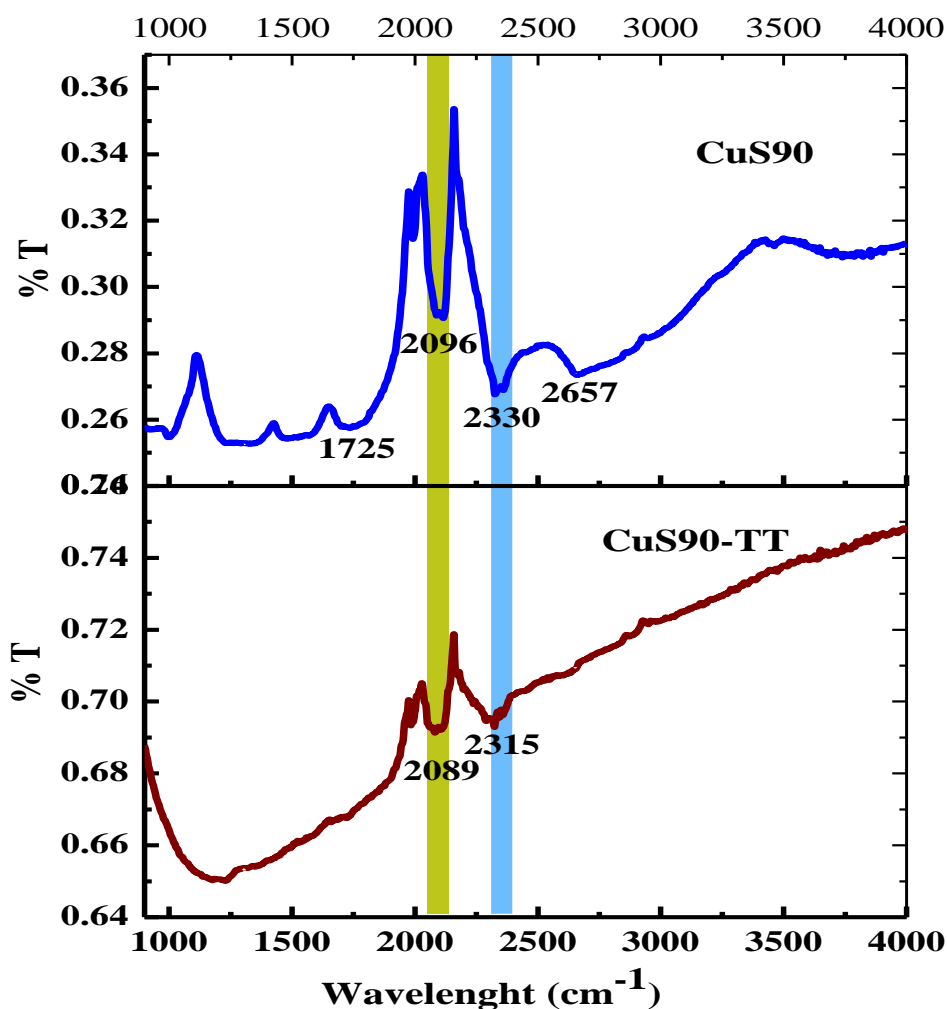


Figura 6. Espectros FTIR de las muestras CuS90 y CuS90TT. Líneas o tiras verticales de diferente color muestran la permanencia de señales después del TT.

Las bandas de absorción observadas en $\sim 2351 \text{ cm}^{-1}$ indican la existencia de moléculas de CO_2 Haque F. Z. et. al. 2016 [107]. Una rápida comparación de las bandas de absorción de esos espectros muestra que las bandas asociadas con contaminantes están unidas a los cristales de CuS20-CuS90 y las intensidades disminuyen. Tentativamente, este comportamiento muestra que esos contaminantes no son eliminados totalmente por TT. Sin embargo, las bandas localizadas en el intervalo de $\sim 1000\text{-}1710 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 2325\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, desaparecen completamente. Las bandas de absorción situadas en ~ 539 and $\sim 422 \text{ cm}^{-1}$ son las vibraciones características de estiramiento de los enlaces -Cu-O- en CuO. Esas bandas o fue posible identificarlas

debido a problemas técnicos en el equipo usado para la medición. Entonces, los resultados FTIR sugieren la presencia de enlaces -Cu-O- y pequeñas cantidades cuantificadas aquí, de moléculas de agua incorporada en la estructura de óxido de cobre. Por lo tanto, la formación del compuesto de óxido de cobre.

4.1.1.4. Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Reacciones endotérmicas proporcionan información de la muestra sobre el punto de fusión, transiciones de fase, evaporación, temperatura de deshidratación, etc. Reacciones químicas exotérmicas y endotérmicas proporcionan información sobre la cristalización, oxidación, combustión, descomposición, etc., así como también otros parámetros fisicoquímicos ^{Chang Hui J. L. et. Al. 2017 [108]}. Esta información permite entender fácilmente el comportamiento estructural en el cambio de fase cristalina o la transición de un material a otro a través del cambio de la configuración de los átomos y a partir de esos parámetros asociar los cambios ópticos que este material presenta. Información esencial considerando la estabilidad térmica de los nanocristales de CuS₂₀-CuS₉₀ es obtenida a partir del análisis por escaneo diferencial calorimétrico (DSC). Los polvos fueron investigados en un intervalo de temperatura de ~25-1000 °C en atmósfera de aire con resultados experimentales obtenidos en un periodo de tiempo de ~1.0 h. La Figura 7 muestra el espectro experimental de DSC de los nanocristales de CuS₂₀ y la Figura 8 muestra el espectro experimental de DSC de los nanocristales de CuS₉₀. Hay dos declives significativos localizados en ~275.5 °C, ~257.3 °C y ~440.2 °C, ~441.6 °C respectivamente. Sin embargo, en ~440-600 °C se mantiene constante y esos cambios son asociados con la transición de CuS_(s)→CuO_(s) inducida por el TT bajo las condiciones experimentales en las cuales se llevó a cabo este análisis. Estos cambios son asociados con reportes que confirman este fenómeno estructural ^{Gock E. et. al. 2006 [109]}. De este mismo espectro, es posible apreciar un cambio gradual con un comportamiento estructural coasilineal y la curva DSC muestra una pérdida de peso entre ~120-440 °C, y no hay pérdida de peso antes de ~420 °C, lo cual indica

la ausencia de agua absorbida y otros contaminantes identificados por SEM en los polvos.

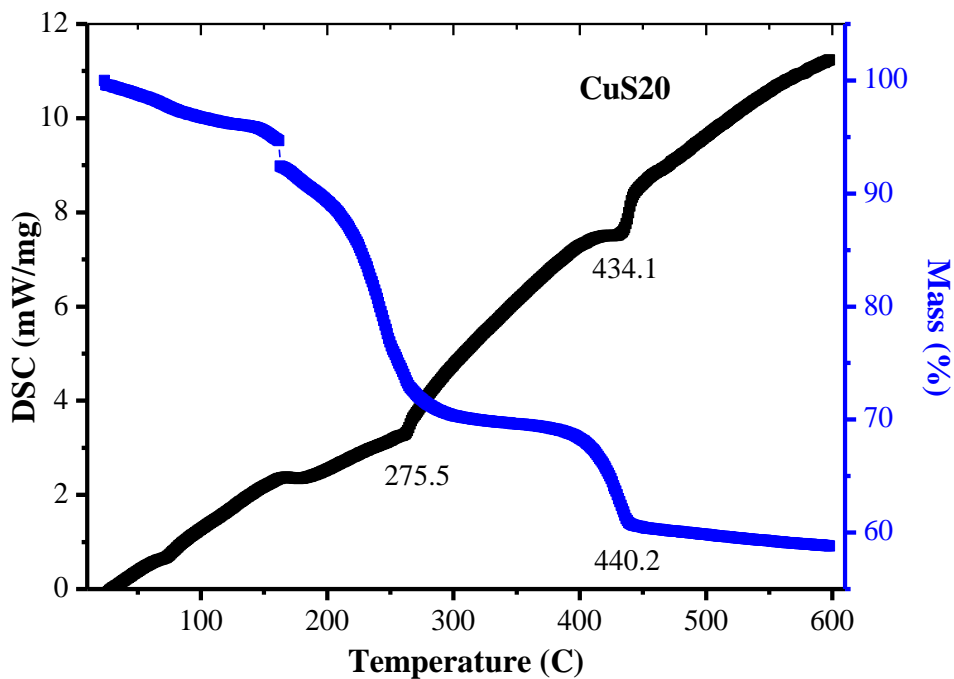


Figure 7. Espectro experimental DSC de los nanocristales de CuS₂₀

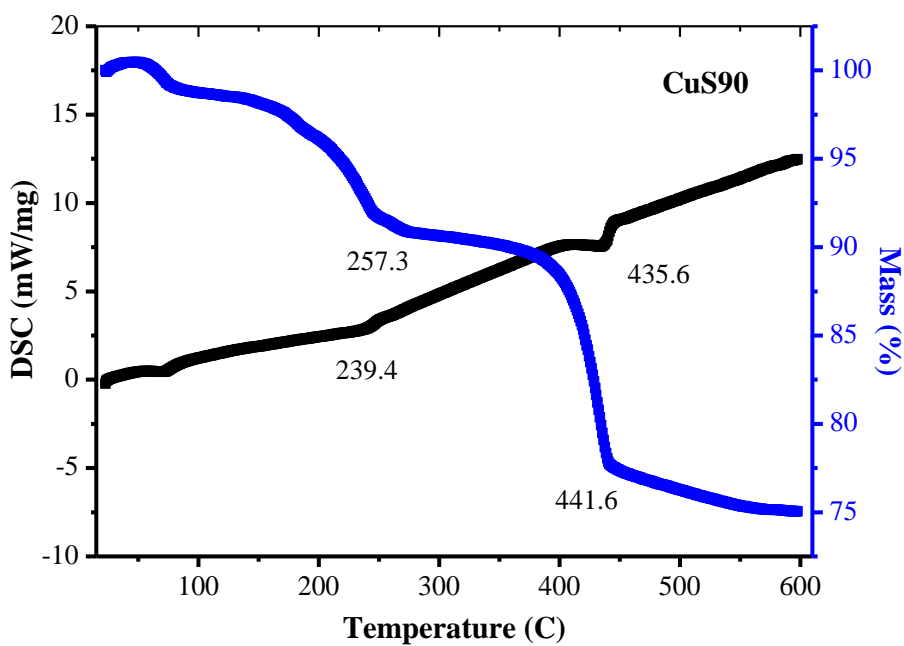


Figure 8. Espectro experimental DSC de los nanocristales de CuS90

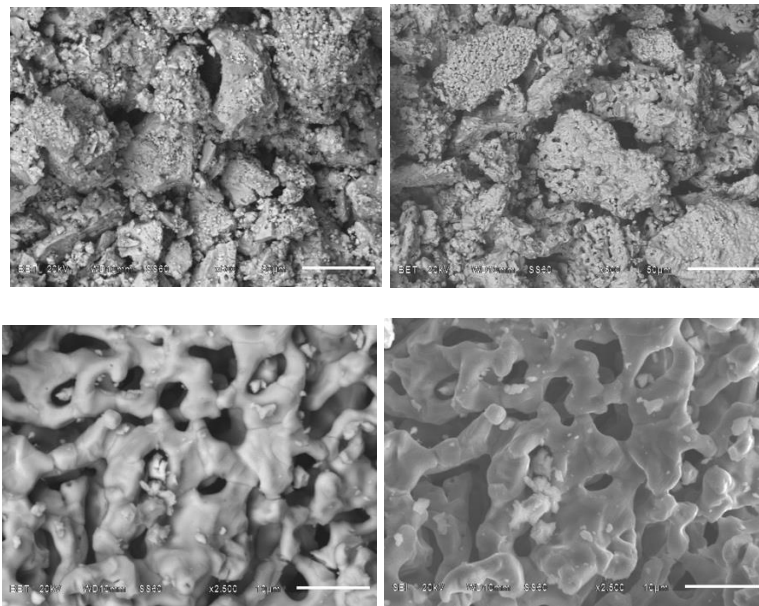
El comportamiento en las muestras CuS20-CuS90, en el cual la transición de un material a otro (CuO) es aquí observado, y es asociado en principio con las siguientes propiedades físicas: longitud de enlace químico, afinidad electrónica, y electronegatividad de los enlaces químicos -Cu-S and -Cu-O. En algunos datos reportados, se encuentra el valor de electronegatividad (usando la escala de Allen) para Cu ~1.85, O ~3.61 y S ~2.58 ^{Allen L. C. 1989 [110], Allen L. C. et. al. 2000 [111], Allen L. C. et. al. 2000 [112]}, Muchos trabajos teóricos y experimentales han sido dirigidos a la estructura electrónica y espectroscopia de CuO, el cual puede ser visto como $\text{Cu}^{+2}(3d^{10}) \text{O}^{-}(2p^5)$ con una configuración de valencia de $3d\sigma^2 3d\pi^4 3d\delta^4 2p\sigma^2 2p\pi^3 4s\sigma^0$ ($X^2 \text{ II}$) donde el orbital molecular vacío $4s\sigma$ MO es principalmente el orbital $4s$ de Cu ^{Wang L. S. et. al. 1997 [113]}. Sin embargo, los átomos de Cu and S poseen uno y seis electrones de Valencia respectivamente, un número par de electrones de valencia se espera sea más estable que aquellos con número impar de electrones. La pequeña diferencia de energía entre los orbitales s y d orbitales provoca efectos fuertes de hibridación, lo cual puede jugar un papel importante en la determinación de las propiedades estructurales de compuestos de cobre. Muchos datos experimentales tales como longitud de enlace, frecuencia, energía de enlace, potenciales de ionización, y afinidades electrónicas están reportadas ^{Ren B. Z. et. al. 2017 [114]}, el enlace corto Cu-Cu y el ángulo de enlace pequeño Cu-S-Cu juega un papel esencial en el transporte de electrones ^{R. A. Scott 1995 [115]}.

4.1.2. Análisis Morfológico.

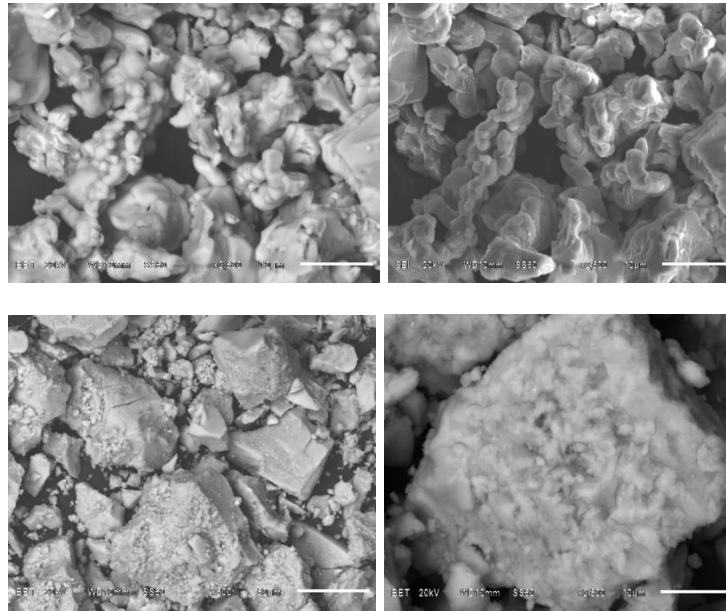
4.1.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Ahora, imágenes de SEM de polvos de CuS20-CuS20TT y CuS90-CuS90TT son analizados. La Figura 9 muestra las Imágenes de Scanning Electron Microscopy SEM de los polvos (a) CuS20-CuS20TT y (b) CuS90-CuS90TT, respectivamente Diferencias morfológicamente significativas en todos los cristales son observadas para ser cuidadosamente comparadas una con respecto a la otra. Esas diferencias son asociadas con el cambio en el tamaño de grano, textura, y densa compactación cristalina como típicamente se presenta en cristales. Por lo tanto,

mediciones de numerosos estudios han encontrado que la pendiente Hall-Petch se incrementa con la fuerza de la estructura, indicando que orientaciones preferidas intensifican el incremento en fuerza que acompaña la reducción en tamaño de grano, y esos hallazgos revelan que la textura es de mucha influencia como para ser omitida cuando se analiza y se diseñan efectos de tamaños de grano para incrementa la fuerza del nanomaterial acorde a Yuan et al. 2016 [116]; en particular, los cristales de CuS₂O tienen conglomerados cristalinos adheridos al azar sobre la superficie de los cristales. Se puede ver que la superficie de las partículas parece suave con pequeñas microesferas sobre la superficie, las cuales desaparecen debido al TT. Esas imágenes muestran nanocristales monodispersos de CuS, los cuales se distinguen por formas anisotrópicas que asemejan mallas.



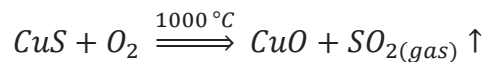
(a)



(b)

Figura 9. Imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM de los polvos (a) CuS20-CuS20TT y (b) CuS90-CuS90TT.

En las muestras CuS20TT-CuS90TT la fase estructural presenta diferencias drásticas y es asociado con el desprendimiento de S, el cual deja los cristales como se muestra en la reacción:



Como resultado se tiene una disminución del enlace y en un incremento en la energía de disociación, y considerando el parámetro de Energías de Disociación de Enlace en Moléculas Diatómicas, se encuentra Luo Y. R. 2007 [117] que esos valores son:

$$\text{Cu-S} \quad 274.5 \pm 14.6 \quad D_{298}^0/\text{kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Cu-O} \quad 287.4 \pm 11.6 \quad D_{298}^0/\text{kJ mol}^{-1}$$

Estos valores son semi-empíricos y es tentativamente posible encontrar una buena correlación experimental teórica en nuestro estudio en la transición citada tanto de la fase cristalina y un material semiconductor a un óxido respectivamente.

4.1.2.2. Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)

La Figura 10 muestra la imagen de Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) del nanocrystal de CuS₂₀. La imagen de TEM de CuS₂₀ muestra pequeños nanocristales. Los tamaños cristalinos de los nanocristales se localizan en el intervalo de ~4-7 nm. Esta imagen de TEM confirma una alta densidad de cristales de CuS₂₀. Estudios de baja resolución de TEM muestran nanocristales con un tamaño promedio de ~5.4 nm. Estudios de alta resolución de TEM confirman que los nanocristales de CuS₂₀ y muestran varias características importantes (a) los datos de TEM demuestran claramente que los nanocristales de CuS₂₀ son estructuras de cristal único (b) estos nanocristales de CuS tienen una estructura bien definida con una cara hexagonal. (c) las reflexiones de red recíprocas, las cuales fueron obtenidas por transformada de Fourier en dos dimensiones (2DFT) de la imagen de red resuelta, y puede ser indexada la estructura hexagonal de nanocristales de CuS₂₀. Como se esperaba, los compuestos sobre la superficie son mucho más grandes que el tamaño de cristal medido por análisis de TEM. Esto puede deberse a la aglomeración de cristallitos que ocurren en el curso de preparación de la muestra para análisis por TEM.

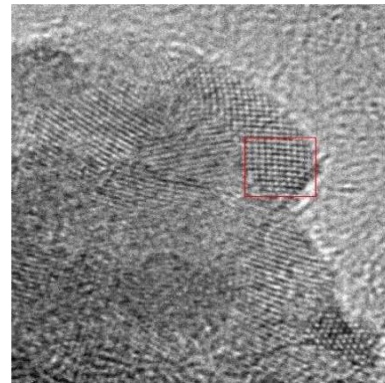
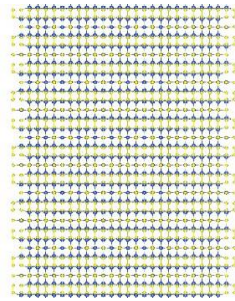
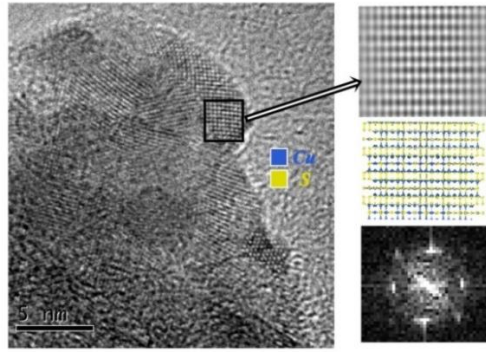


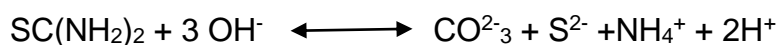
Figure 10. Imágenes de alta resolución (TEM) de los defectos en nanocristales de CuS₂₀.
Cobre y azufre se muestran.

4.2. Caracterización estructural, óptica, y morfológica de los polvos nanoestructurados de PdO-Pd.

4.2.1. Análisis Estructural.

4.2.1.1. Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS o EDX).

Se investigó la composición atómica expresada en porcentajes de átomos (%) utilizando la técnica espectroscópica de dispersión electrónica (EDX). El microanálisis de la energía dispersiva de rayos X (EDX) es una técnica de análisis elemental asociada con la microscopía electrónica. La técnica se basa en la generación de rayos X característicos, lo cual permite conocer o determinar la presencia de elementos que constituyen o están presentes en los materiales. Resulta esencial mencionar que esta es una técnica semi-empírica, sin embargo, tiene la cualidad de aportar información relevante respecto a la estequiometría del material ^{Bonanno E. et. al. 2018 [118]}. La Figura 11 y 12 presenta los espectros EDX de los polvos etiquetados como PdA₁ y PdA₂. Esos picos, en general, están asociados con los elementos O y Pd, sin embargo, también están presentes señales correspondientes a contaminantes como C y N, lo cual puede ser explicado debido a la hidrólisis de tiourea, tal y como se muestra en la ecuación cinética de crecimiento cristalino:



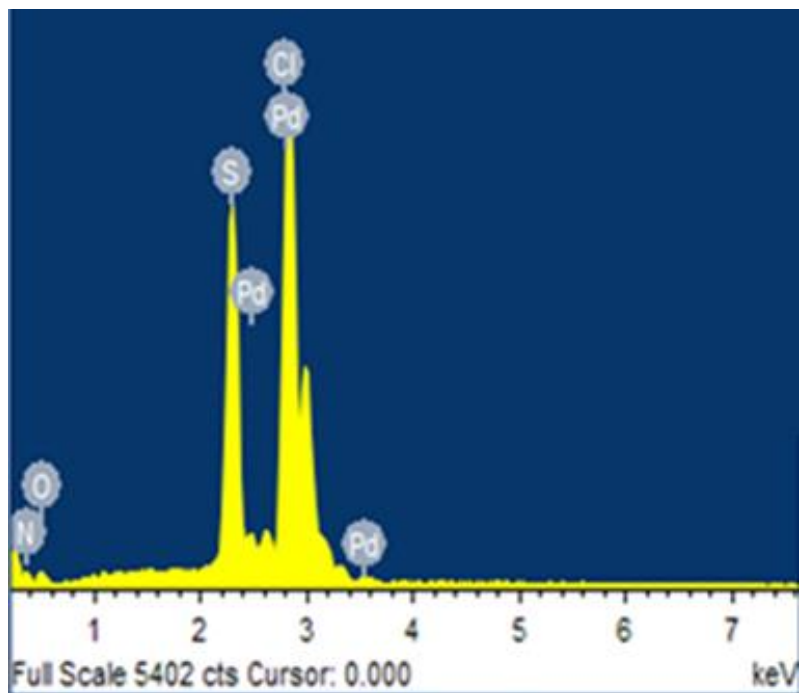


Figure 11. Espectro obtenido por Espectroscopia de Dispersión Electrónica (EDX) de la muestra PdA₁.

La figura 12 muestra picos intensos correspondientes a los elementos químicos de Pd, O, Cl, N, y S en la muestra PdA₁. El pico localizado en ~3.0 eV está traslapado, y este es generado por la presencia de dos elementos diferentes como lo son Cl y Pd. El pico clasificado con el elemento Cl sirve como una especie necesaria en la superficie activa para la regulación de crecimiento nanocristalino al igual que las propiedades físico químicas ^{Ghosh S., Manna L., 2018 [130]}. Acorde a los resultados de EDX, al elemento Cl se encontró en pequeñas cantidades, este elemento se produjo durante la mezcla de reacción través de la sal PdCl₂, el anión es el que generalmente se adhiere al volumen y área superficial de los cristales.

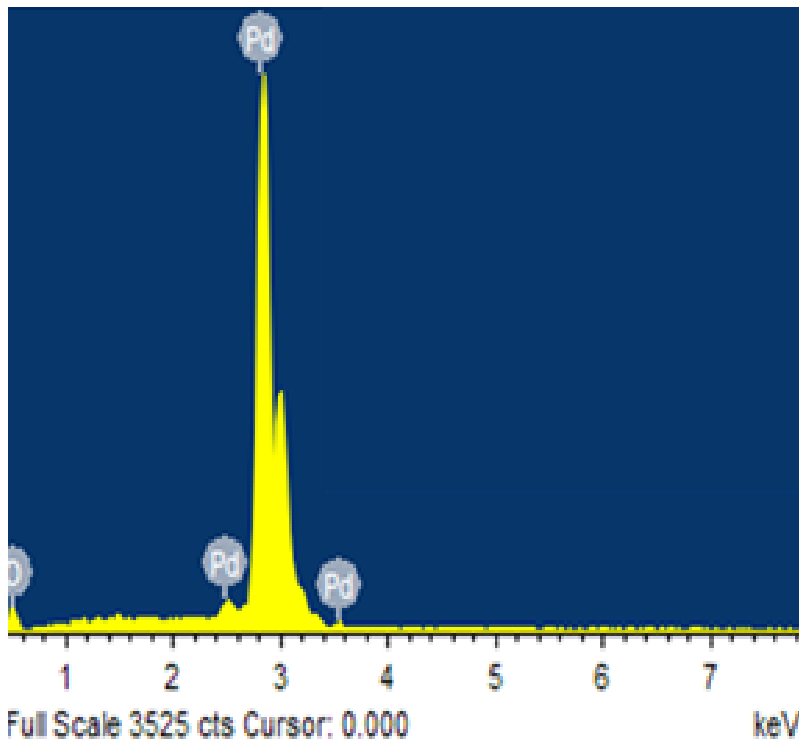


Figure 12. Espectro obtenido por Espectroscopia de Dispersión Electrónica (EDX) de la muestra PdA₂.

Por último, dos picos pequeños ubicados en ~1.0 eV se asignaron al elemento químico O. Los contaminantes mencionados arriba son enteramente eliminados después del tratamiento térmico (TT), tal y como lo muestra la figura 1b para la muestra de PdA₂. Un pico prominente e intenso localizado en aproximadamente 3.0 eV y otros dos más pequeños, uno a la izquierda y el otro a la derecha, son asignados al elemento Pd. Hay también un pico pequeño en aproximadamente 03 eV identificado para el elemento químico O.

La tabla 1 muestra los porcentajes atómicos de concentración para las muestras PdA₁ y PdA₂. La drástica desaparición de los elementos contaminantes se observó claramente al analizar los espectros EDX, por lo que se concluye que los contaminantes están indudablemente unidos a la superficie.

| | % Atoms | | | | |
|------------------|---------|-------|------|------|------|
| | Pd | O | N | S | Cl |
| PdA ₂ | 86.93 | 13.07 | --- | --- | --- |
| PdA ₁ | 39.38 | 42.00 | 7.54 | 9.73 | 1.35 |

Tabla 4. Concentraciones atómicas de los nanocristales PdA₁ y PdA₂. Los elementos Pd, O, N, S, y Cl fueron cuantificados en los polvos sintetizados.

4.2.1.2. Difracción de Rayos-X (XRD).

La figura 13 presenta los resultados experimentales de difracción de rayos x (XRD) para las nanopartículas PdA₁ y PdA₂. Los difractogramas XRD muestran 5 reflexiones asociados con los planos cristalinos: (111), (200), (220), (311), (222), evidenciando la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) de Pd metálico (PDF04-001-0111 Pd Palladium, syn) Huang M. H. 2015 [30]. Un considerable ensanchamiento mayor de los planos cristalinos se observó en los nanocristales PdA₂ comparados con los correspondientes nanocristales PdA₁. Este fenómeno estructural es generalmente asociado con nanocristales Palomino R. M. et. al. 2018 [120]. La orientación preferencial, que es, el plano cristalino (111), es generado por diferentes parámetros de crecimiento cristalino relacionado con el modelo broken-bond, combinado con anisotropía energía-superficie y energía de minimización Fuess H. et. al. 2007 [121], también otra razón que puede ayudar a explicar es la relación entre el plano cristalino de mínima energía y el plano cristalino (111). Entonces, tomando en consideración la síntesis a gran escala de nanocristales de Pd, la difracción de planos muestra una más alta definición de los planos cristalinos debido al efecto de TT, y, al mismo tiempo, este genera pureza cristalina. Por otra parte, se observó una pequeña reflexión localizada en $2\theta \sim 34^\circ$; esta corresponde con la estructura tetragonal de óxido de paladio (PdO) acorde al PDF 00-043-1024 palladitina, syn

database. El PdO es formado en pequeñas cantidades detectadas por XRD en ambos difractogramas y marcado con un asterisco. El PdO tiene una estructura tetragonal y es ampliamente ocupado en muchos procesos tecnológicos, tales como fotoelectrólisis y sensores. Este material es conocido en la forma de cristales únicos diminutos y películas policristalinas Sobolev, V. V. et. al. 2003. [122].

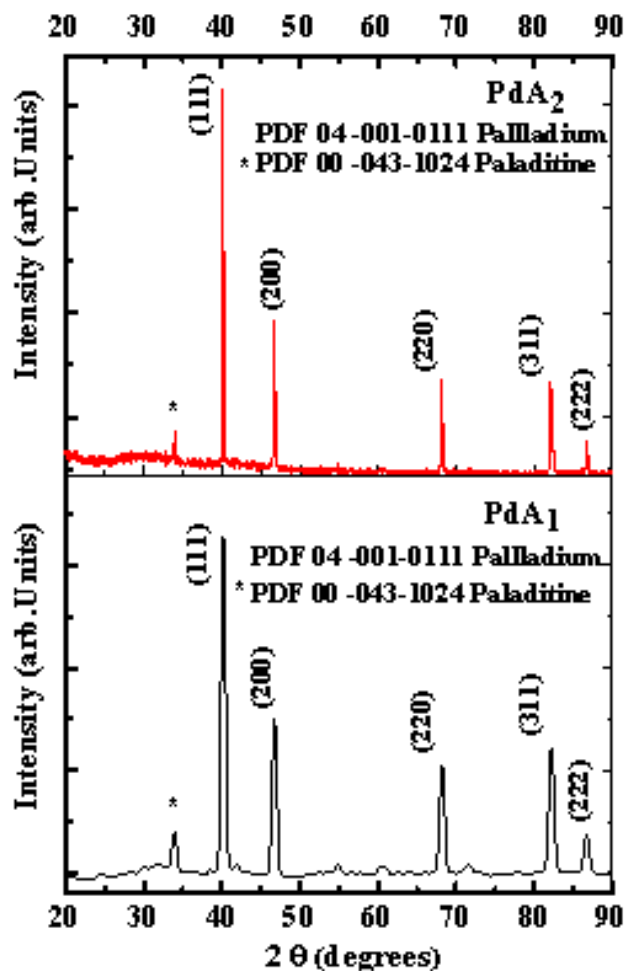


Figura 13. Patrones XRD de las nanopartículas PdA₁ y PdA₂.

En orden para obtener polvos de tamaño de grano (SG) de nanopartículas de Pd a partir de patrones de XRD, se empleó la ecuación de Scherer. La tabla 2 presenta los tamaños de grano (GS-grain size) de las nanopartículas PdA₁ y PdA₂ respectivamente. El GS de las muestras PdA₁ y PdA₂ oscila en el intervalo de ~33.9 y ~86.92 nm.

| PdA ₁ | | | PdA ₂ | | |
|------------------|--------|---------|------------------|--------|---------|
| 2θ | FWHM | GS (nm) | 2θ | FWHM | GS (nm) |
| 33.91 | 0.5843 | 14.21 | 33.96 | 0.1816 | 45.71 |
| 40.19 | 0.5886 | 14.37 | 40.19 | 0.1443 | 58.62 |
| 54.89 | 0.6463 | 13.85 | 46.73 | 0.1775 | 48.73 |
| 60.58 | 0.8534 | 10.78 | 68.20 | 0.2500 | 38.37 |
| 68.21 | 0.6199 | 15.47 | 82.19 | 0.3208 | 32.85 |
| 71.49 | 0.7081 | 13.82 | 86.65 | 0.1239 | 88.13 |
| 82.21 | 0.6544 | 16.11 | | | |
| 86.72 | 0.6482 | 16.85 | | | |

Tabla 5. Tamaño de grano (GS) de las nanopartículas PdA₁ y PdA₂.

4.2.1.3. Espectroscopía Infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR).

La figura 14 presenta el espectro FTIR de las muestras PdA₁ y PdA₂ en el intervalo de aproximadamente ~500 a 4000 cm⁻¹. Esos resultados se usan para determinar los modos vibracionales, acorde a resultados previos en la síntesis de materiales inorgánicos, los iones generados por tiourea son identificados como contaminantes y están completamente investigados ^{Chávez M. O. et. al. 2015 [65], Moreno, O.P. et. al. 2018 [134]}. Las bandas de absorción situadas en la región de ~400 a ~3600 cm⁻¹ son asignados a las vibraciones de los aniones, tal y como se ha mostrado en artículos previos ^{Moreno O.P. et. al. 2017 [34] Chávez P.M. et. al. 2020 [6], O.P. et. al. 2018 [134]}. Las bandas de absorción localizadas en aproximadamente ~708 cm⁻¹, ~1084 cm⁻¹, ~1390 cm⁻¹, y ~1600 cm⁻¹ son característicos de los iones presentes. Sin embargo, hay otra señal ancha con una intensidad relativa más alta en aproximadamente ~3212 cm⁻¹, la cual es razonablemente asignada a los modos vibracionales de flexión de los iones OH⁻, adsorbidos en la superficie cristalina; esta banda de absorción es típica en la síntesis química de materiales usando la técnica de depósito por baño químico.

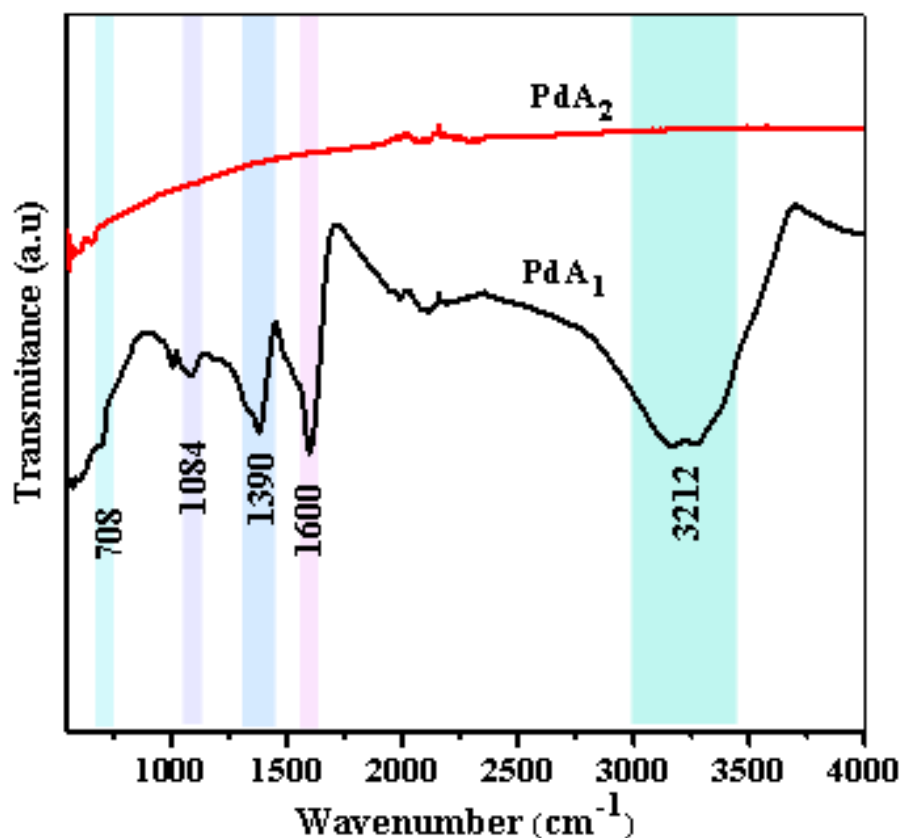


Figura 14. Espectros FTIR de las muestras PdA₁ y PdA₂.

Después del tratamiento térmico, esas bandas desaparecen completamente, es decir, las moléculas de agua e hidratos fueron completamente eliminados. Entonces, esas bandas están asociadas con subproductos, y el tratamiento térmico elimina los iones OH⁻. Por lo tanto, el espectro FTIR de la muestra PdA₁ confirma la transformación debida al tratamiento térmico, por lo que se propone la siguiente reacción química para explicar el efecto que provoca el TT en las nanopartículas. Ec. (7) Chávez M. P. et. al. 2015 [38] Gutierrez P. R. et. al. 2015 [94].



Los espectros FTIR también proveen evidencia de soporte respecto a la presencia de los iones CO₃²⁻ y OH⁻¹ sobre la superficie de las nanopartículas PdA₁, aunque para la muestra PdA₂ los contaminantes (CO₃²⁻) desaparecen debido al tratamiento térmico. Los modos vibracionales de los enlaces químicos Pd-Pd no se observan

en esta región analizada. Por lo tanto, los intervalos de temperatura aplicados en los TT de este trabajo, requieren de investigación al modificar las temperaturas de TT, propiciando un estudio más profundo en este respecto, el cual se hará en una futura investigación inmediata.

4.2.2. Análisis Morfológico.

4.2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Figura 15 presenta imágenes de microscopía de barrido electrónico (SEM) para las capas a) PdA₁ y b) PdA₂. La muestra PdA₁ exhibe nanocristales monodispersos, constituida por nanopartículas aglomeradas que se caracterizan por tener pequeños cristales con formas compactas con geometría semiesférica. Es importante mencionar que morfología similar fue reportada al utilizar la ruta técnica de crecimiento cristalino asociado por el sembrado de semillas o pequeños cristales. Esta morfología es generalmente relacionada con las condiciones de síntesis Eychmüller, A. et. al. 2010 [124]. Como consecuencia del TT de los nanocristales, en la muestra PdA₂, se observa una morfología compacta y pequeños huecos en algunas regiones entre el entorno o medio ambiente de los granos cristalinos. El comportamiento de la morfología es típico y es generalmente explicado o comprendido por la liberación o eliminación de los contaminantes, lo cual es el caso en este material inorgánico Wong, et al. 2018 [125].

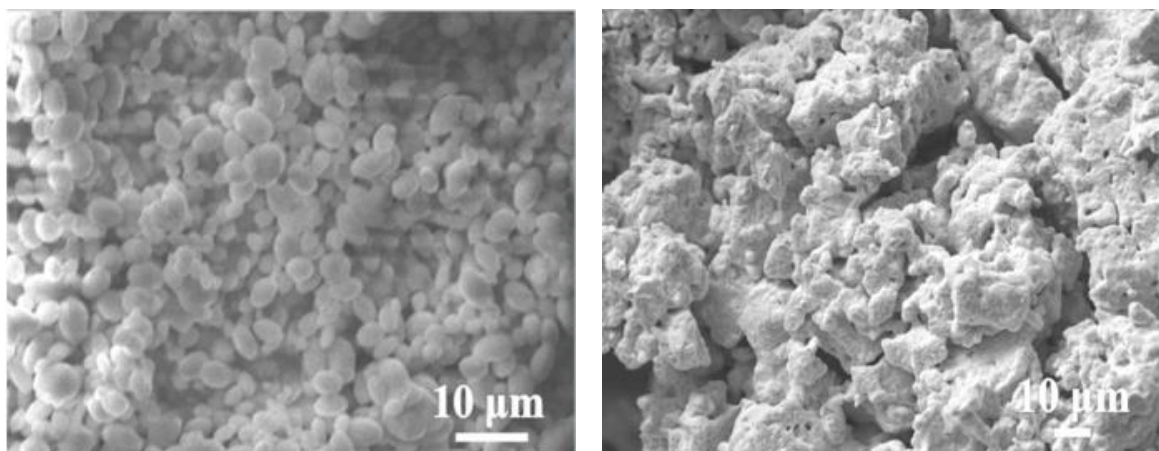


Figura 15. Imágenes de SEM de las muestras PdA₁ y PdA₂.

4.2.3. Análisis Óptico.

4.2.3.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).

Las propiedades espectroscópicas y reactividades fotoquímicas de transiciones electrónicas $d^8 \rightarrow d^{10}$ en el paladio han sido reportadas Moreno O.P. et. al. 2020 [39]. Los espectros de absorbancia vs. Longitud de onda λ (nm) de las nanopartículas de PdA₁ y PdA₂ se muestran en la Figura 16. Polvos de PdA₂ muestran absorciones bien definidas, la cual es asociada con absorción UV. Sin embargo, sin bandas de absorción características de nanopartículas de Pd, el espectro de absorción, debido a la dispersión de las nanopartículas de paladio, puede ser considerado como un parámetro para el crecimiento de nanopartículas de Pd. La muestra PdA₂ muestra una disminución de gradiente en absorbancia para longitudes de onda mayores a 450 nm, posiblemente debido a los defectos en la superficie mencionados previamente. Es bien conocido que las nanopartículas metálicas muestran una resonancia de plasma en la superficie que es superpuesta hacia los espectros de decaimiento exponencial de dispersión Liu Y. et. al. 2018 [126].

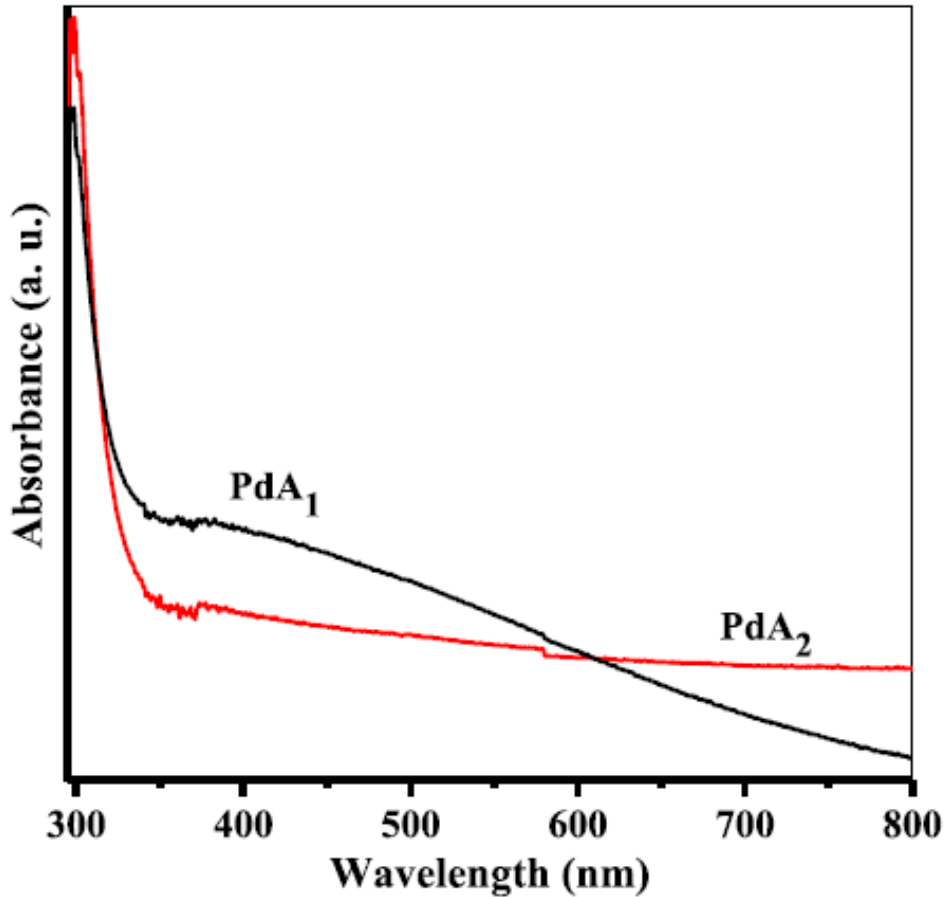


Figura 16. Gráfico $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para las nanopartículas PdA1 y PdA2. Los polvos PdA1 presentan dos pendientes, mientras que la muestra PdA2 muestra únicamente una pendiente bien definida.

Este comportamiento óptico es investigado y asignado a la excitación óptica que produce una oscilación coherente de electrones libres en resonancia con el componente de campo eléctrico de la irradiación electromagnética de entrada, Saravanan P. et. al. 2015[127]. En este fenómeno óptico es propuesto en principio en el caso que los fotones son absorbidos por nanocristales, la densidad electrónica del metal es polarizada y oscila resonantemente a la frecuencia de la luz Xia, Y. et. al. 2005 [128]. La absorción de luz visible por nanocristales de Pd es también una función compleja del tamaño de partícula. Partículas más pequeñas de Pd (<10 nm) presentan resonancia al incidir irradiación UV; sin embargo, cúmulos presentan resonancia en la región Visible, la cual es asignada a una excitación óptica que produce una oscilación coherente de electrones libres en resonancia con el componente de

campo eléctrico de radiación electromagnética de entrada ^{Bumajdad, A. Madkour, M. 2014. [129]}. Modelos teóricos precisos de resonancia de plasmón son aún un desafío; estos pueden ser afectados por múltiples factores. Los tamaños de grano de las nanopartículas de Pd no muestran una absorción bien definida debido a la resonancia de plasma en la superficie ^{Oh, S. H. et. al. 2013 [130]}. La muestra PdA₁ muestra un comportamiento típico de nanopartículas en la región UV-Vis en el intervalo de aproximadamente 350-500 nm. Este comportamiento óptico es tentativamente asociado con el cambio morfológico en los cristales y la liberación de impurezas.

Debido al comportamiento óptico de esos materiales, es de gran interés conducir las investigaciones usando absorbancia normalizada y realizar la deconvolución del espectro óptico situado en el intervalo de aproximadamente ~300-700 nm, y para discutir las transiciones electrónicas asociadas con nanocristales. La figura 17 muestra la absorbancia normalizada vs longitud de onda (nm). La muestra de PdA₁ presenta dos bandas de diferentes intensidades relativas en ~442 nm y ~524 nm, mientras que la muestra PdA₂ muestra tres bandas de diferentes intensidades relativas en ~376 nm, ~393 nm, y ~445 nm. Esas transiciones electrónicas generalmente se presentan en nanomateriales y son asignadas a intra-transiciones electrónicas $d \rightarrow d$ ^{Thi, H. N. 2013 [131]}.

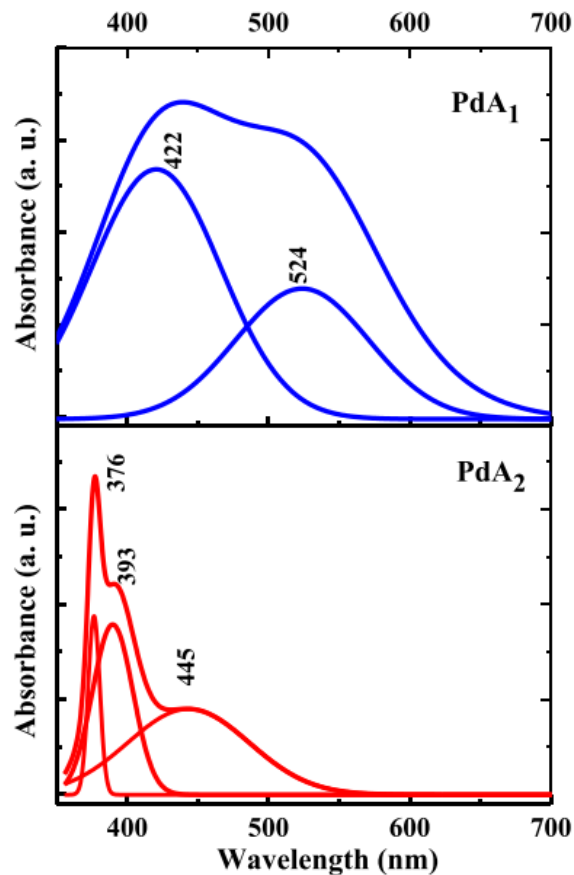


Figura 17. Espectros de absorción normalizada vs longitud de onda de las muestras de los nanocristales PdA₁ y PdA₂.

La energía de band gap (E_g) para las nanopartículas PdA₁ y PdA₂ puede ser obtenida del espectro de absorción óptica. La E_g es estimada a partir de la ecuación de Tauc, $\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n$, donde A es una constante, $h\nu$ es la energía de fotón incidente, α es el coeficiente de absorción, y $n=1/2$, en el caso de la transición directa. Los valores numéricos de E_g son obtenidos a partir de la extrapolar la porción lineal de los gráficos $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ to $\alpha = 0$. La figura 18 muestra el espectro de Tauc y las pendientes respectivas de cada muestra, o el E_g , para cada muestra. La muestra PdA₁ muestra dos transiciones electrónicas, la primera con un valor de $E_g \sim 1.5$ eV, similar a las transiciones reportadas en cúmulos agrupados ^{Soini, T. M. Rosch, N. 2015 [132]}. Este material presenta la cola de Urbach localizada en el intervalo de energía de fotón ($h\nu$) de ~ 2.0 - 3.5 eV, generalmente asociado con regiones amorfas del material

y la dispersión de nanocristales en la estructura matriz de esos compuestos inorgánicos Kurik, M. et. al. 2014 [133].

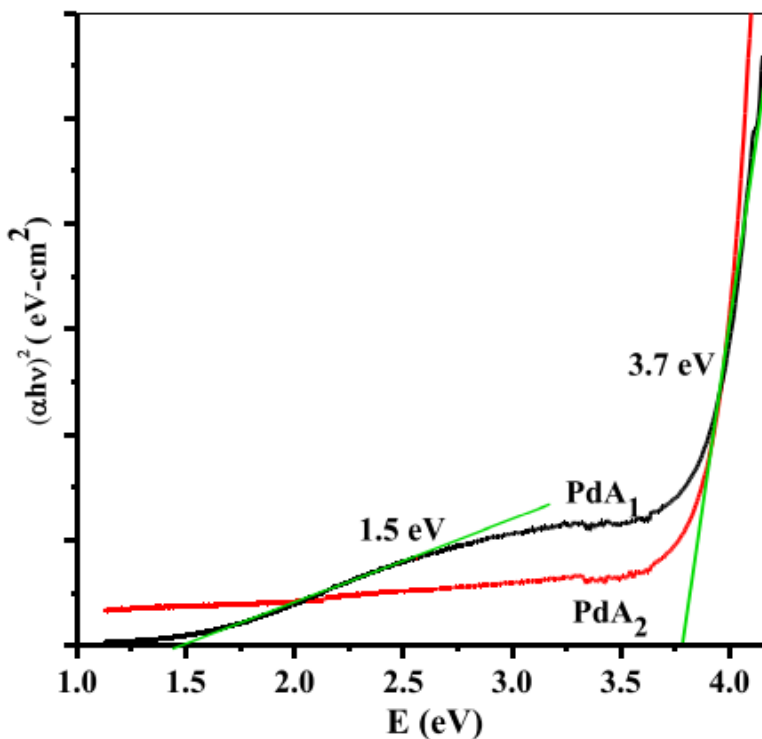


Figura 18. Gráfico $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ de las nanopartículas PdA₁ and PdA₂. Los polvos PdA₁ presenta dos pendientes, mientras que la muestra PdA₂ muestra únicamente una pendiente bien definida.

La segunda transición electrónica para la muestra PdA₁ fue situada en ~ 3.7 eV estando de acuerdo con otros reportes Hadidchi S. et. al. 2012 [134]. Se espera que esos polvos alteren el E_g entre ~ 3.57 y 3.66 eV debido a la disminución en GS asociado con el tratamiento térmico (TT) en la red cristalina, Un desplazamiento de E_g similar fue también observado y puede ser atribuido al efecto de tamaño cuántico.

4.2.3.2. Fotoluminiscencia.

Espectros de fotoluminiscencia (PL) son empleados de manera frecuente para investigar los procesos superficiales que involucran las transiciones fotogeneradas por electrón-hueco que fueron electrónicamente grabadas Saravanan, P. et. al. 2015 [135]. La Figura 19 muestra los espectros de PL vs longitud de onda registrados bajo una

línea de excitación a 350 nm a temperatura ambiente para (a) las nanopartículas PdA₁ y PdA₂, y PL vs hν para las nanopartículas (b) PdA₁ y (c) PdA₂. Para la interpretación de PL, este fenómeno óptico aplicado en la investigación de Pd es propuesto considerando que la banda de valencia (VB) debe estar compuesta principalmente por estados 4*d* de Pd. Sin embargo, en este material, se identificó PdO; por lo tanto, interacciones con el átomo de oxígeno con estados atómicos 2*s* y 2*p* son esenciales.

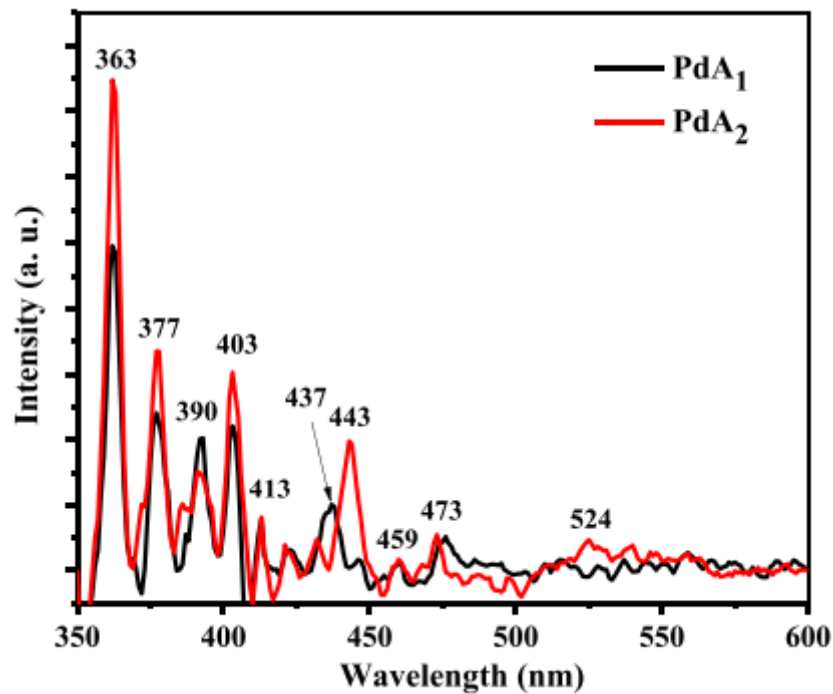


Figura 19. Espectro de variación de fotoluminiscencia con respecto a la longitud de onda (nm) de las nanopartículas PdA₁ y PdA₂.

La Fig. 20 presenta el espectro de PL como función de la energía (eV) de las nanopartículas PdA₁ bajo una excitación a 350 nm. La intensidad de la banda de emisión que relaciona la velocidad de recombinación de los pares electrón y hueco excitados puede ser vista. Hay ocho bandas de emisión en PL localizadas en ~363 nm, ~377 nm, ~390 nm, ~403 nm, ~437 nm, ~443 nm, ~459 nm y ~524 nm. El comportamiento de las bandas de emisión puede ser asociado con las eficiencias

de separación de los pares electrón-hueco fotodegenerados, los cuales disminuyen la intensidad de emisión por PL, mostrando una disminución en la velocidad de recombinación de los portadores de carga. Entonces, debe haber más transiciones electrónicas prohibidas localizadas en $\sim 400\text{-}500\text{ nm}$, bandas de emisión cola, y candidatos prominentes son asociados con las intra-transiciones electrónicas $1E'' \leftarrow$ y $3E'' \leftarrow 1$ derivadas de las excitaciones $pz \leftarrow dxy$.

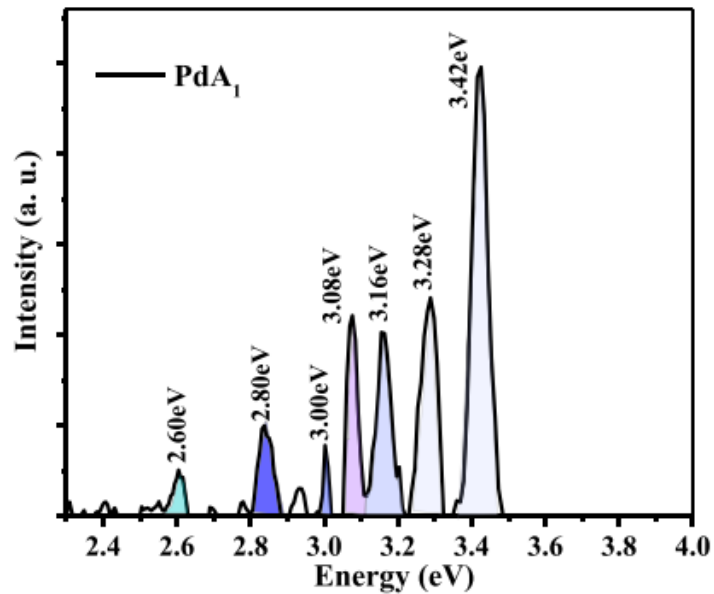


Figura 20. Espectro de fotoluminiscencia como función de la energía (eV) de las nanopartículas PdA₁ bajo una excitación a 350 nm.

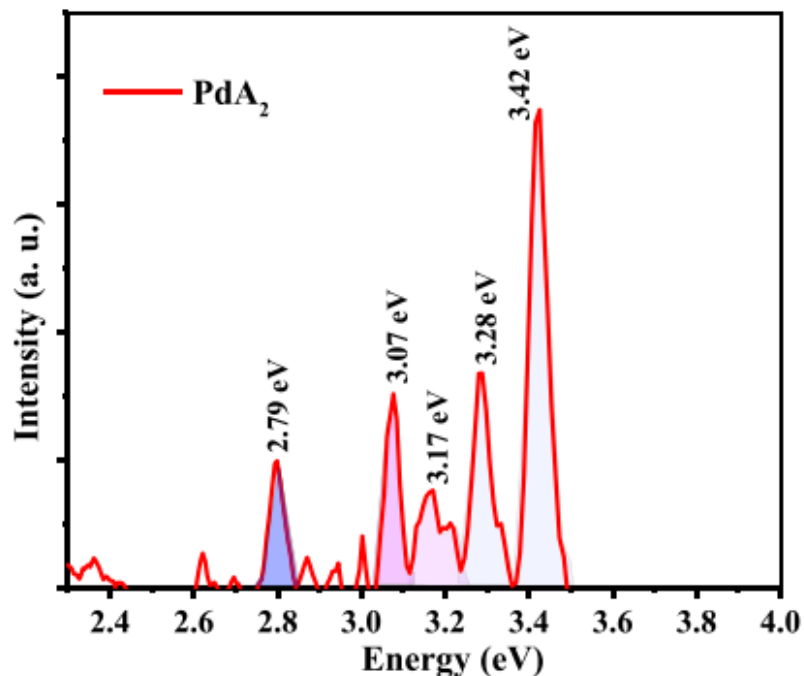


Figura 21. Espectro de fotoluminiscencia como función de la energía (eV) de las nanopartículas PdA₂ bajo una excitación a 350.

Las bandas de emisión típicas de los iones Pd²⁺ en el espectro de fotoluminiscencia muestran pequeños cambios significativos en intensidad con un pequeño desplazamiento hacia longitudes de onda más altas en las nanopartículas de PdA₂, tal y como se muestra en este trabajo.

La tabla 3 presenta parámetros experimentales y teóricos de las bandas d emisión de las nanopartículas PdA₁ y PdA₂. Interesantemente, las señales de emisión están localizadas en la región UV, y otra con intensidad de emisión débil en la región Visible. Varias señales de emisión altas, algunas muy intensas, están registradas, confirmando la calidad cristalina de esos materiales inorgánicos.

| λ (nm) | Electronic Transition |
|----------------|--|
| 364 | H-6(β) \rightarrow L+1(β) |
| 373 | HOMO(β) \rightarrow L+1(β) |
| 390 | $h_{ii} \rightarrow t_{ig}$ ($\Gamma_{1/2}$) |
| 403 | $^1E'' \leftarrow A_1$ |
| 413 | $^3E'' \leftarrow ^1A_1$ |
| 437 | $^1E'' \leftarrow A_1$ |
| 441 | H-8(β) \rightarrow LUMO(β) |
| 443 | $^1A_2' \leftarrow ^1A_2$ |
| 459 | $S^1 \rightarrow S^0$ |
| 473 | Band-gap (PdO) |
| 524 | – |

Tabla 6. Parámetros espectrales tanto experimentales como teóricos de las bandas de emisión de nanopartículas PdA₁ y PdA₂.

En nuestro caso, consideramos que las impurezas reducen la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco degenerados. El espectro de PL presenta un pequeño pico en ~459 nm, asignado a las transiciones vibrónicas desde el estado de excitación al estado basal $S^1 \rightarrow S^0$ Li, X. et. al. 2015 [136]. Iones Pd²⁺ es comúnmente analizado como un ion central rodeado por moléculas orgánicas Koide, K. et. al. 2007 [137]. El fenómeno de resonancia es asociado con la transferencia de electrones π unidos con los dobles enlaces conjugados π por arriba y debajo de la estructura molecular Gutiérrez-Argüelles D., et. al. 2019 [138]. La complejidad de este fenómeno puede ser examinada a futuro, y aquí solo se mencionan algunos reportes en esta dirección. La pequeña banda situada en ~443 nm, por analogía a los patrones bien establecidos en especies $d^{\beta}-d^{\beta}$ así como también $d\sigma \rightarrow d\sigma^*$ desdoblado en $d\delta \rightarrow d\delta^*$ en complejos orgánicos, se espera que sea una transición mucho más alta que la $d\delta \rightarrow d\delta^*$. Por esta razón las transiciones $p\sigma \leftarrow d\sigma^*$ y $p\sigma \leftarrow d\delta^*$ son más probable que aparezcan en esta región. La banda energía en iones Pd²⁺, localizada en ~443 nm puede ser asignada a $1 \leftarrow 1$ ($p\sigma \leftarrow d\delta^*$), y la transición ($p\sigma \leftarrow d\delta^*$) probablemente cae debajo de la banda ($p\sigma \leftarrow d\sigma^*$). La interpretación sugiere que las energías orbital son $d\sigma^* \sim d\sigma$ para el Pd, como Maleki et. al. Malecki, J. G., Maron A, 2011 [139] realizaron estudios espectroscópicos teóricos, estructurales aplicando el modelo teórico de

DFT de complejos Pd^{2+} , observando bandas de emisión en ~ 364 nm: $\text{H-6}(\beta) \rightarrow \text{L+1}(\beta)$ (35%); $\text{HOMO}(\beta) \rightarrow \text{L+1}(\beta)$ (18%), ~ 373 nm: $\text{H}(\beta) \rightarrow \text{L+1}(\beta)$ (94%), and ~ 388 nm $\text{H-3}(\beta) \rightarrow \text{L+1}(\beta)$ (69%); , $\text{HOMO}(\beta) \rightarrow \text{L+1}(\beta)$ (26%), 441 nm $\text{H-8}(\beta) \rightarrow \text{LUMO}(\beta)$ (93%). Esos valores están muy cercanos a los valores experimentales obtenidos en este trabajo.

Tomado los resultados experimentales obtenidos de la PL en estos materiales inorgánicos, se realizó el siguiente desarrollo para cuantificar las curvas de decaimiento en tiempo de las nanopartículas obtenidas. Las curvas de decaimiento primero se ajustan a una función exponencial con la ecuación $I = I_0 \exp(-t/\tau)$. ^{Trejo-García, P.M. et. al. 2011 [140].} La técnica es simple. En este caso particular solo requiere aplicar la función logaritmo natural al experimento de PL, permitiendo así obtener los tiempos de vida, tal y como se muestra en la Figura 22. Los tiempos de vida muestran un rápido decaimiento para $\text{PdA}_1 \sim 0.99$ ns y $\text{PdA}_2 \sim 0.68$ ns, presentado una diferencia cuantitativa entre ellos. Por lo tanto, el proceso de relajación cruzado conduce a la eliminación o ausencia de fluorescencia ^{Jackson, S.D. 2004 [141].} La Figura 19 ilustra el tiempo resuelto de decaimiento que fue de ~ 13 ns después de la excitación en los espectros de PL.

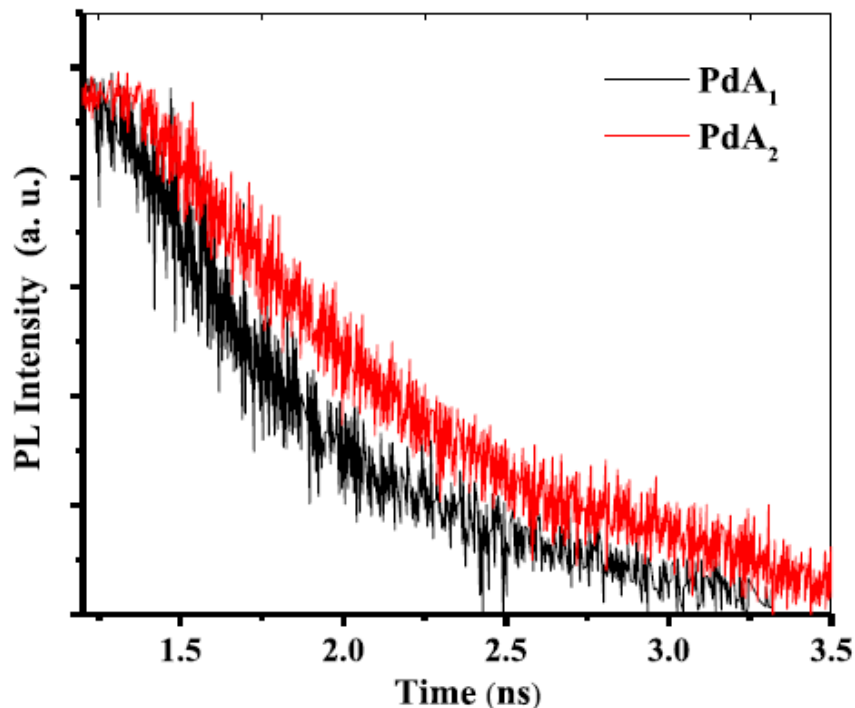


Figura 22. Espectro de Fotoluminiscencia vs tiempo de vida para las nanopartículas PdA1 y PdA2.

Como se espera, la emisión es rápida y de corta vida media, por lo que es improbable que sea detectada. Por lo tanto, las emisiones en regiones de longitudes de onda más largas tienen un tiempo de vida más largo. En principio, este comportamiento óptico puede ser atribuido a los defectos intrínsecos del cristal nativo con vacancias e intersticios, contribuyendo al acortamiento del tiempo de vida. La combinación gradual de esos defectos cristalinos es lo más favorable debido a su relativamente baja energía de formación. Para investigar el origen de las bandas de emisión teóricamente, se aplicó el modelo estadístico Maxwell-Boltzmann. En este contexto, varios estudios detallados han sido realizados ^{Geo S. et. al. 2006 [42], Olivares A. B. 2019 [142], Portillo M. O. et. al. 2019 [143], Sánchez A.S. et. al. 2017 [144]}. La Figura 23 y 24 muestran los espectros experimental y teórico de PL para las nanopartículas (a) PdA₁ y (b) PdA₂. La muestra PdA₁ presenta dos bandas de emisión experimentales (EB) en ~2.62 eV y ~2.65 eV. Estas son coloreadas bajo la curva con colores aguamarina y azul oscuro, respectivamente. Se sospecha la correlación entre los defectos nativos intrínsecos cristalinos generados durante el crecimiento del cristal

con esas bandas Bergman, L. et. al. 2016 [145], sin embargo, una mayor investigación es necesaria para explicar su origen Janotti, A. Van De Walle, C. G. 2009 [146]. La banda de emisión teórica para Pd A1 fue estimada (~2.63 eV) entre los valores experimentales, como se muestra (línea negra) en la Figura 10 a.

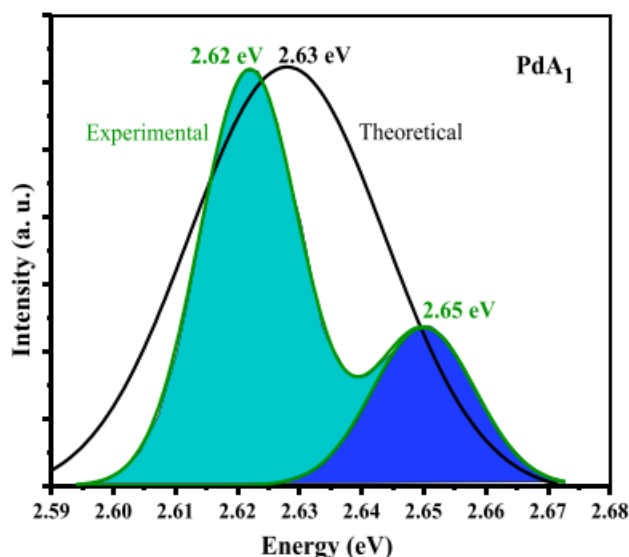


Figura 23. Espectro de fotoluminiscencia experimental y teórico de nanopartículas a) PdA₁ en la región visible.

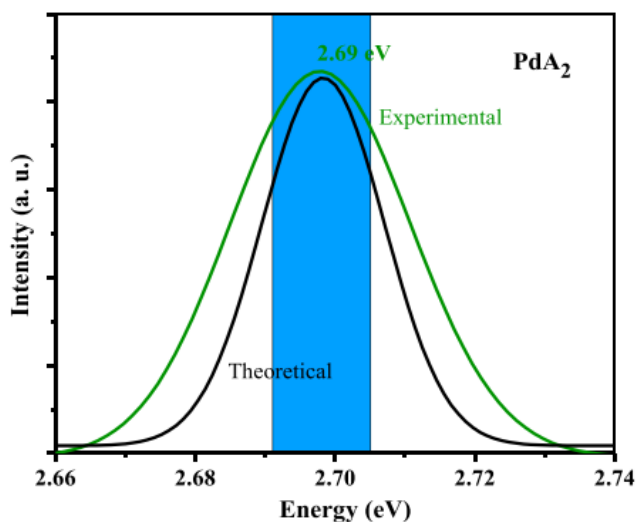


Figura 24. Espectro de fotoluminiscencia experimental y teórico de nanopartículas PdA₂ en la región visible.

Aquí, para la muestra PdA₂, los picos de las bandas de emisión teórica (línea negra) y experimental (línea verde) están muy cerca una de la otra en la región visible (banda azul) situada en ~2.69 eV (~460 nm). Los resultados experimentales obtenidos son similares a otras moléculas orgánicas [Sanchez C. et. al. 2009 \[35\]](#). Ecuaciones de velocidad Schokley–Read–Hall (SRH) muestran la evolución con el tiempo de recombinación [Chen, Z. et. al. 2018 \[147\]](#). Este fenómeno es atribuido a la transición típica $5d^7 \rightarrow 4f^7$ de Eu²⁺ [Huy, P. T. et. al. 2016 \[148\]](#). La banda de emisión azul es asignada a vacancias de oxígeno en ZnO, localizado en ~450 nm. Esas emisiones son debidas a una variedad de vacancias y defectos intersticiales, mayormente asociadas con superficies y límites de [Dawson, P. et. al. 2012 \[149\]](#). La emisión azul es probablemente identificada con los defectos de PdO que están inmersos en la matriz generada por las nanopartículas de Pd. Además, se observó el efecto del TT, debido a la Gaussiana correspondiente (línea azul), mostrando una simetría notoria la cual es explicada por la desaparición o eliminación de contaminantes. El efecto de PdO en esta región no es observado por la ausencia de emisión en la región visible. Claramente, esta transición debe ser asociada con trampas profundas y las transiciones electrónicas observadas BV→BC en materiales inorgánicos. La dualidad geométrica de esas gaussianas es asociada con una disminución en defectos intrínsecos en el cristal nativo [Sharon, E. et. al. 2015 \[150\]](#). La Figura 25 muestra la curva de intensidad teórica que despliega un pequeño pero significativo desplazamiento hacia energías más altas con respecto a la curva Gaussiana experimental. Considerando el hecho de que los fenómenos ópticos son complejos, es necesario incluir las diferentes interacciones asociadas con el empaquetamiento iónico y molecular. A pesar de este factor, fue posible utilizar las estadísticas de Maxwell-Boltzmann considerando vacancias e intersticios como corpúsculos y sin considerar los términos largos y cortos [Chávez P. M. et. al. 2015 \[38\]](#), [Conibeer G. et. al. 2015 \[151\]](#).

La figura 25 muestra la dependencia en PL considerando la densidad de trampa y la velocidad de recombinación en la superficie. Esos resultados están generalmente concentrados o correlacionados con tiempos de vida altos, PdA₁, $2.04 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$

¹, y PdA₂, $9.65 \times 10^{11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Sin embargo, la recombinación en la superficie varía ampliamente aun en tiempos de vida media altos para los cristales PdA₁ y PdA₂ debido a que esta depende los estados de la superficie, fenómeno pasivado, materiales contaminados, y oxidación, entre otros Dunn, A. et. al. 2002 [152].

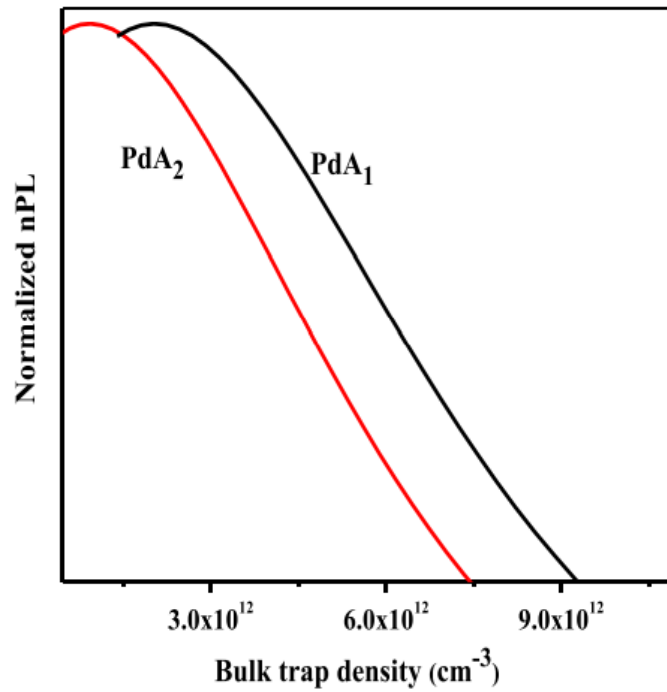


Figura 25. Dependencia de la fotoluminiscencia (PL) respecto a la densidad de trampa y la velocidad de recombinación.

4.3. Caracterización estructural y morfológica de los polvos nanoestructurados de BaCO₃.

4.3.1. Análisis Estructural.

4.3.1.1. Difracción de Rayos X.

Los cambios estructurales del cristal fueron examinados con la Ley de Bragg's. La Figura 26 muestra los difractogramas de los nanocristales de BaCO₃ y BaCO₃-TT, considerando un intervalo angular 2θ ($\sim 5^\circ$ - 80°). Las muestras de BaCO₃ y BaCO₃-TT no muestran diferencias significativas en los planos de difracción y en la fase cristalina. La difracción pronunciada y estrecha "afilada" demuestra la formación de una fase cristalina única. Por lo tanto, todos los planos de difracción pueden ser asignados a BaCO₃ ortorrómbico puro ((ICCD reference code: PDF 04- 015-3221). El plano de difracción (111) es el más intenso, sugiriendo que los cristales de BaCO₃ y BaCO₃-TT son bien orientados y crecidos principalmente a lo largo del plano cristalino (111). Este comportamiento es similar a otros resultados experimentales obtenidos bajo diferentes condiciones de síntesis. Chernow V. et. Al. 2009 [43], Roushani M. et. Al. 2013 [48], Rekas M. 2001[60], Thongtem, S. et. Al. 2009 [153]. La intensa o prominente difracción (111) es una característica de la orientación preferencial de los planos cristalinos de red. Aunque este comportamiento estructural es asociado en el caso de los puntos crecidos sobre un tamaño crítico, ellos llegan a ser más estables termodinámicamente con el eje vertical "c" Lo, K. Y. et. al. 2015 [154]. Tal orientación preferencial es dependiente del mecanismo de crecimiento cristalino asociado con los parámetros: temperatura, naturaleza del sustrato, y tiempo de reacción Lu, Y. F. et. al. 2014. [155]. El fenómeno estructural asociado con la orientación preferencial de algunos planos cristalinos es generalmente relacionado al plano cristalino de mínima energía. Este comportamiento estructural también relacionado al parámetro asociado con una fuerte anisotropía cristalográfica inducida Qian. L. et. al. 2017 [156]. La energía libre de Gibbs es minimizada bajo condiciones de estrés constante y temperatura en equilibrio térmico, el cual genera estabilidad termodinámica, y esto, en cambio, es asociado con interacciones de energía mínima cristalina: Hoang, N. H. et.

al. 1996 [157]. Este fenómeno cristalino no fue dependiente de las propiedades de superficie dependientes de la cristalografía (es decir, dureza y módulos elásticos). Sin embargo, fue principalmente atribuido a diferentes densidades planares atómicas y espacio interplanar en diferentes planos cristalinos, acorde a Xiao y col. Qian. L. et. al. 2017 [156]. El efecto del tratamiento térmico no genera un cambio en la fase cristalina, lo cual confirma que este material es termodinámicamente estable con este tratamiento térmico acorde con lo reportado. Antano et. al. 2007 [158] realizaron un estudio teórico y experimental para encontrar la temperatura de transición de la fase cristalina; esta corresponde a 811 °C, lo cual confirma los resultados experimentales obtenidos para el material sujeto al tratamiento térmico realizado de ~500 °C.

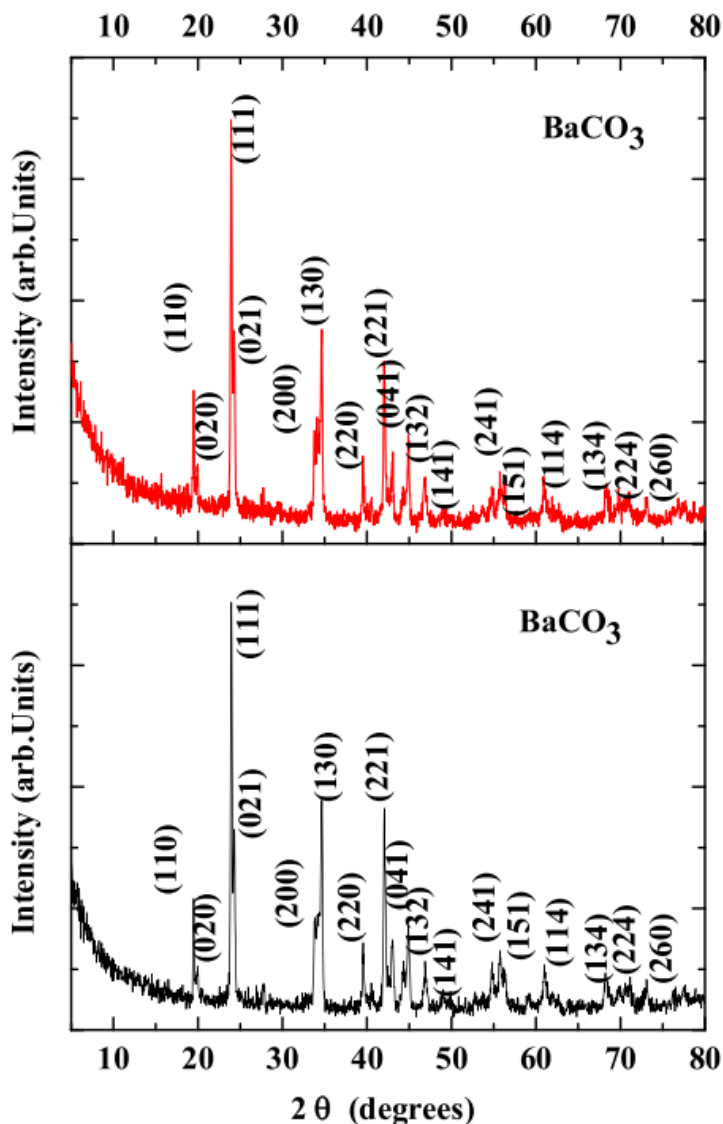


Figura. 26. Difractogramas XRD de nanocristales de BaCO_3 y $\text{BaCO}_3\text{-TT}$, identificadas en fase cristalina ortorrómbica de BaCO_3 (JCPDS 71-2394). El TT no produce transición de fase cristalina.

El tamaño de grano (GS) de este material inorgánico es cuantificado [Chávez P.M. et. al. 2017 \[69\]](#).

La tabla 7 muestra la dependencia de la reflexión con el GS para BaCO_3 y $\text{BaCO}_3\text{-TT}$. Es rápidamente formulado que el GS está situado entre $\sim 9.57\text{--}57.77$ nm y $\sim 9.66\text{--}57.46$ para BaCO_3 y $\text{BaCO}_3\text{-TT}$, respectivamente.

| BaCO ₃ | | | BaCO ₃ -TT | | |
|-------------------|--------|------------|-----------------------|-------|------------|
| 2 θ | FWHM | Grain Size | 2 θ | FWHM | Grain size |
| 19.50 | 0.127 | 63.47 | 19.49 | 0.114 | 70.15 |
| 23.96 | 0.181 | 44.64 | 19.91 | 0.297 | 27.13 |
| 24.27 | 0.226 | 35.93 | 23.94 | 0.186 | 43.54 |
| 33.81 | 0.174 | 47.47 | 24.28 | 0.184 | 43.94 |
| 34.24 | 0.497 | 16.71 | 34.12 | 0.715 | 11.61 |
| 34.65 | 0.182 | 45.59 | 34.63 | 0.189 | 43.88 |
| 39.56 | 0.188 | 44.83 | 39.54 | 0.212 | 39.67 |
| 42.08 | 0.208 | 40.76 | 42.05 | 0.209 | 40.66 |
| 42.99 | 0.240 | 35.57 | 42.99 | 0.200 | 42.69 |
| 44.33 | 0.316 | 27.09 | 44.30 | 0.372 | 23.02 |
| 44.88 | 0.3291 | 26.11 | 44.89 | 0.226 | 37.89 |
| 46.89 | 0.370 | 23.37 | 46.84 | 0.346 | 24.97 |
| 54.81 | 0.228 | 39.24 | 54.8 | 0.326 | 27.44 |
| 55.76 | 0.225 | 39.92 | 55.78 | 0.385 | 23.31 |
| 56.29 | 0.447 | 20.15 | 56.52 | 0.243 | 37.04 |
| 61.06 | 0.432 | 21.31 | 60.96 | 0.286 | 32.16 |
| 68.30 | 0.391 | 24.50 | 68.29 | 0.304 | 31.50 |
| 70.46 | 0.274 | 35.49 | 69.76 | 0.184 | 52.48 |
| 73.05 | 0.371 | 26.64 | 73.06 | 0.281 | 35.15 |

Tabla 7. Tamaño de grano de los nanocristales de BaCO₃ y BaCO₃-TT de las 5 reflexiones más intensas de XRD.

Acorde a esos cálculos numéricos, es posible afirmar que el TT no produce disminución drástica en el tamaño de grano (GS), lo cual es generalmente observado en varios materiales inorgánicos ^{Kim, W. S. et. al. 2015 [159]}. Acorde a nuestros resultados experimentales de tamaño de grano, es tentativamente propuesto que este material tiene una estructura cristalina estable debido a que no hay cambios significativos en la fase cristalina una vez realizado el tratamiento térmico (TT). Sin embargo, la morfología muestra cambios drásticos significativos, lo cual posibilita estudios en esta línea de investigación a realizar en una vía simple a temperaturas más bajas haciéndolo más interesante.

4.3.1.2. Espectroscopia Infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR).

La Figura 27 muestra los espectros de FTIR de cristales de BaCO₃ y BaCO₃-TT investigados en la región de ~500–4000 cm⁻¹. Las frecuencias de las bandas de absorción son asignadas a los iones CO₂⁻³ en ~400–3600 cm⁻¹. Es bien conocido que la frecuencia de las bandas de absorción del ion CO₂⁻³ tienen simetría D_{3h}. Las bandas observadas de frecuencia de absorción fuerte localizadas en la región de ~1600–2000 cm⁻¹, son debidas a vibraciones de estiramiento de grupos orgánicos aldehídos (- CO-H), cetonas (>C = O), ácidos carboxílicos (- CO-OH), y otros grupos que absorben en esta región, vibraciones de flexión tanto fuera como dentro

del plano localizadas en $\sim 1411\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1098\text{ cm}^{-1}$, $\sim 855\text{ cm}^{-1}$, $\sim 693\text{ cm}^{-1}$, $\sim 512\text{ cm}^{-1}$, $\sim 454\text{ cm}^{-1}$ Chávez M. et. al. 2014 [64] son flexiones del ion CO_3^{2-} tanto en el plano como fuera de él.

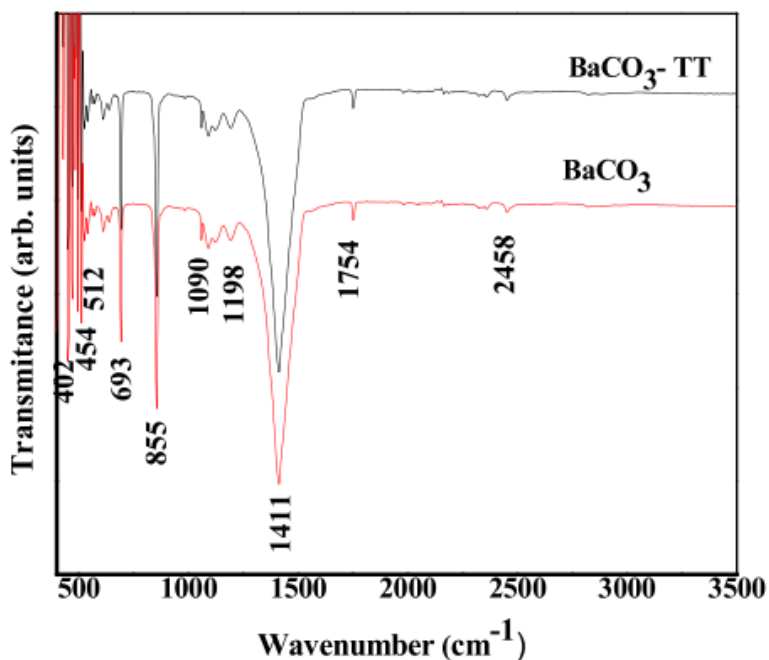


Figura. 27. Espectros FTIR de BaCO_3 and $\text{BaCO}_3\text{-TT}$ sintetizados por la técnica de depósito por baño químico.

Los espectros FTIR de BaCO_3 bandas con frecuencias de absorción situadas en $\sim 855\text{ cm}^{-1}$, $\sim 693\text{ cm}^{-1}$, and $\sim 1411\text{ cm}^{-1}$, han sido identificadas como bandas de absorción con una frecuencia característica del ion CO_3^{2-} . Esas bandas corresponden a vibraciones de flexión fuera del plano del ion CO_3^{2-} . Las bandas de absorción experimentalmente obtenidas en la región de $\sim 400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ son debidas al ion CO_3^{2-} y al estiramiento asimétrico de -C-O- Khan T. M. et. al. 2018 [56]. Las frecuencias de la banda de absorción en $\sim 693\text{ cm}^{-1}$ son atribuidas a modos vibracionales de flexión tanto dentro del plano como fuera del plano del ion CO_3^{2-} . Mientras que la banda débil en $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$ es atribuida a la vibración de estiramiento asimétrico de -C-O- Khan T. M. et. al. 2018 [56]. Las bandas de absorción a más altas frecuencias en $\sim 1411\text{ cm}^{-1}$ para BaCO_3 , son asociadas con la vibración de estiramiento asimétrico en $\sim 855\text{ cm}^{-1}$ y son asignadas a vibraciones de flexión tanto fuera como dentro del plano respectivamente. También se detectó una banda de

absorción estrecha y débil en $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$ para BaCO_3 . Es importante notar que esas vibraciones sufren un desplazamiento de números de onda más altos a más bajos para BaCO_3 , debido al enlace covalente de los cationes Ba^{2+} y los complejos iones CO_3^{2-} que provoca cambios en las masas eficientes de los grupos atómicos oscilantes Kompany, A. et. al. 2011 [171], Rekas M. et. al. 2001 [60]. La principal característica espectral es que son similares los comportamientos en ambas muestras, excepto para las intensidades de las bandas de absorción en el intervalo de $\sim 1754\text{--}2488 \text{ cm}^{-1}$.

4.3.2. Análisis Morfológico.

4.3.2.1. Microscopia de Barrido Electrónico (SEM)

Se investigó la evolución morfológica de la superficie de cristales complejos de BaCO_3 y $\text{BaCO}_3\text{-TT}$ a través de la técnica de SEM. La Figura 28 muestra imágenes registradas por SEM a tres diferentes magnificaciones ($\sim 1 \mu\text{m}$, $\sim 5 \mu\text{m}$, and $\sim 10 \mu\text{m}$). En las imágenes de SEM se observan nanoestructuras complejas que asemejan jabalinas, cuasiesferas, y barillas.

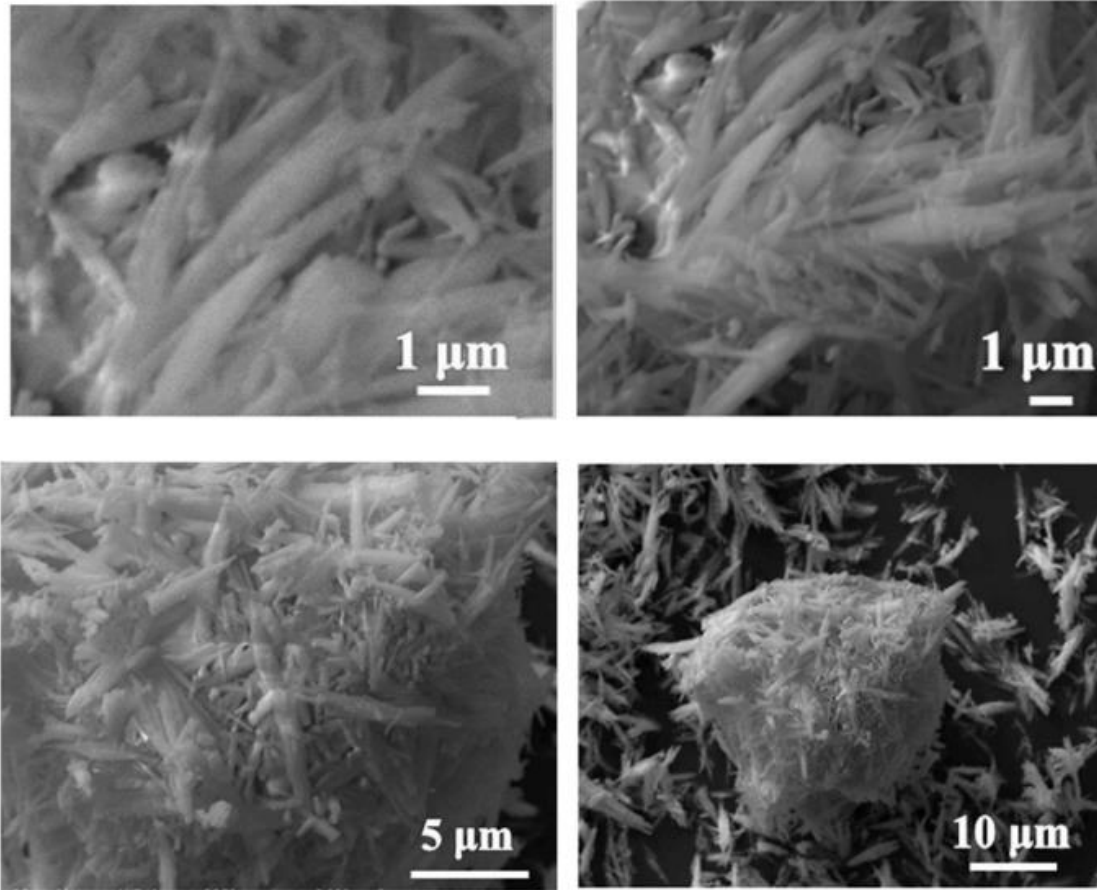


Figura 28. Imágenes de SEM de polvos de BaCO₃ registrados a tres diferentes magnificaciones (1 μm, 5 μm and 10 μm).

La Figura 29 muestra algunas nanoestructuras que asemeja a dendritas, con facetas cristalográficas bien definidas, más específicamente, nanocristales prismáticos regulares. El proceso de crecimiento de cristal debe conducir al nanocristal observado, el cual es autoensamblado a partir de nanoestructuras cuasiesféricas y jabalinas a través de un proceso de crecimiento cristalino de los precursores nanocoloidales.

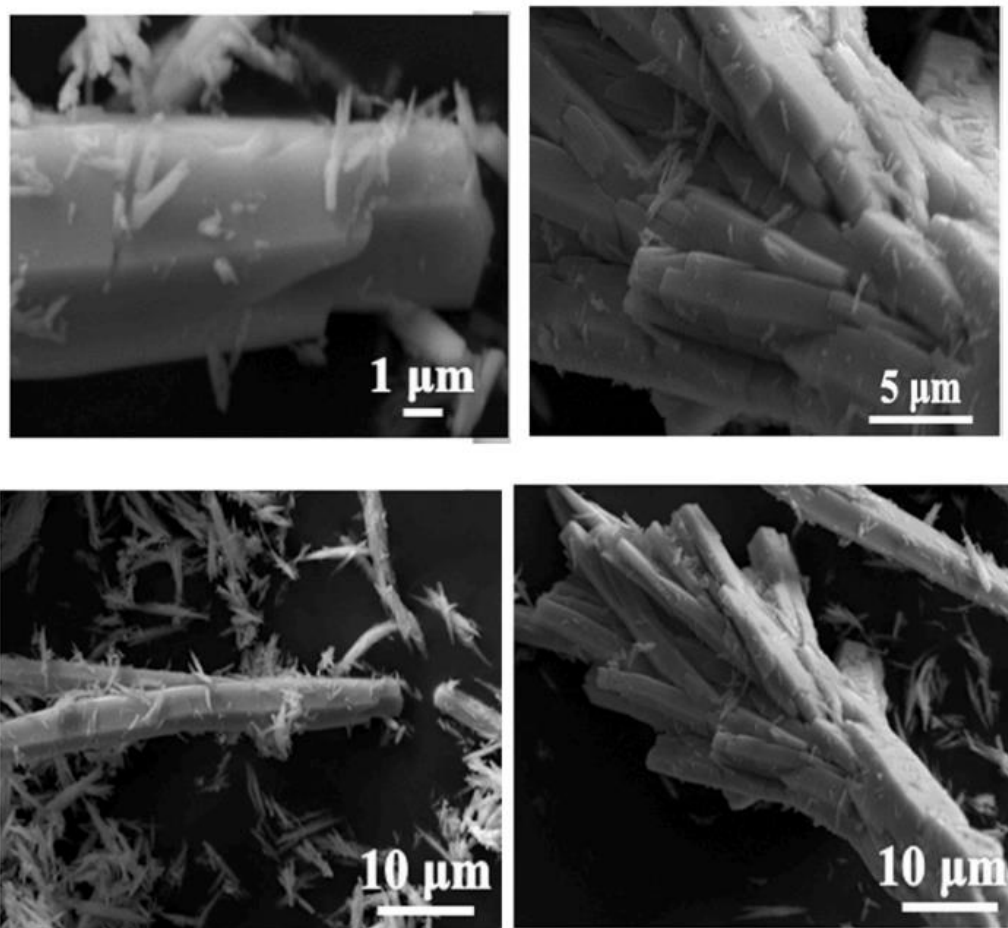


Figura. 29. Imágenes de SEM de polvos de BaCO₃-TT registrados a tres diferentes magnificaciones (1 μm, 5 μm and 10 μm).

El proceso de ensamblado durante el crecimiento cristalino fue autorregulado por la temperatura de reacción [Roushani M. et. al. 2013\[48\]](#). Varios estudios dirigidos a la energía superficial de algunos materiales muestran la formación de un agregado esférico que es probablemente como esta mantiene una exposición superficial mínima, y esta característica es decisiva para su estabilidad termodinámica en esos materiales, en particular, el compuesto BaCO₃ [Dong W. et. al. 2004 \[50\]](#). In nuestra opinión, esas nanopartículas condensan entre ellas mismas, generando conglomerados que adquieren más excelente estabilidad termodinámica, minimizando su energía cristalina. Acorde a las Imágenes de SEM, cuando el tratamiento térmico de horneado fue aplicado, las morfologías cambian de nanoestructuras en forma de jabalinas a nanoestructuras que asemejan dendritas. Este fenómeno morfológico fue observado antes, con la diferencia que el parámetro crítico respecto a la

morfología era la concentración de la solución Chernow V. et. al. 2009 [43]. Todas esas nanoestructuras complejas que asemejan dendritas, jabalinas, y cuasiesferas, forman pequeños conglomerados de jabalinas, son nombradas acorde a la clasificación como composiciones de segundo orden Lu W. et. al. 2009 [49].

Referencias

- [96] O. Portillo Moreno, R. Gutiérrez Pérez, M. Chávez Portillo, G. Hernández Téllez, E. Rubio Rosas, S. Cruz Cruz, A. Moreno Rodríguez, Synthesis, morphological, optical and structural properties of PbSSe²⁻ nanocrystals. *Optik* **127** (2016) 8341-8349, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.06.022>. ISSN. 00304026.
- [97] D. R. Askeland, P. P. Fulay, W. J. Wright, *The Science and Engineering of Materials*. sixth edition, Bucknell University, Copyright Cengage Learning, Inc., 2010.
- [98] Y. Lu, X. Meng, G. Yi, J. Jia, In situ growth of CuS thin films on functionalized self-assembled monolayers using chemical bath deposition, *J. Colloid Interface Sci.* **356** (2011) 726–733, DOI: 10.1016/j.jcis.2011.01.031. ISSN: 0021-9797.
- [99] C.C. Liu, J. H. Huang, C. S. Ku, S. J. Chiu, J. Ghatak, S. Brahma, C. W. Liu, C. P. Liu, K. Y. Lo, Crystal orientation dynamics of collective Zn dots before preferential nucleation, *Sci. Rep.* **5** (2015) 12533, DOI: 10.1038/srep12533. ISSN: 2045-2322.
- [100] S. Q. Ping, A. Ahadi, L. Ming Peng, C. M. Xiang, Effects of grain size on phase transition behavior of nanocrystalline shape memory alloys, *Sci. China Tech. Sci.* **57**(1) (2014) 1–9.
- [101] C. Y. Huang, A. Chatterjee, S. B. Liu, S. Y. Wu, C. L. Cheng, Photoluminescence properties of a single tapered CuO nanowire, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 3688–3692, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.007>. ISSN: 0169-4332.
- [102] L. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Z. Zheng, Q. L. Bao, T. Wu, C. M. Li, Z. X. Shen, J. X. Zhang, H. Gong, J.C. Li, T. Yu, Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors, *Nanotechnology* **20** (2009) 085203 (6pp) doi:10.1088/0957-4484/20/8/085203
- [103] W. Y. Teoh, A perspective on the flame spray synthesis of photocatalyst nanoparticles, *Materials* **6**(8) (2013) 3194–3212, DOI:10.3390/ma6083194
- [104] C. Y. Chiang, Y. Shin, S. Ehrman, Dopant effects on copper oxide photoelectrochemical cell water splitting, *Energy Procedia* **61** (2014) 1799-1802, <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>
- [105] S. H. Chaki, M. P. Deshpande, J.P. Taylor, Characterization of CuS nanocrystalline thin films synthesized by chemical bath deposition and dip coating techniques, *Thin Solid Films* **550** (2014) 291-297, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.037>. 0040-6090.
- [106] N. Mukherjee, A. Sinha, G. G. Khan, D. Chandra, A. Bhaumik, A. Mondal, A study on the structural and mechanical properties of nanocrystalline CuS thin films grown by chemical bath deposition technique. *Res. Bull.* **46** (2011) 6-11, doi:10.1016/j.materresbull.2010.10.004. ISSN-. 2444-4928.

- [107] H. Siddiqui, M.S. Qureshi, F. Z. Haque, Surfactant assisted wet chemical synthesis of copper oxide (CuO) nanostructures and their spectroscopic analysis, *Optik* **127**(5) (2016) 2740–2747. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.11.220>. ISSN: 0030-4026.
- [108] M. R. Rahman, S. Hamdan, J. L. Chang Hui, Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) of wood polymer nanocomposites, *Matec Web Conf.* 03013 **87** (2017), DOI: 10.1051/mateconf/201787 ENCON 2016 03013. ISSN 2261-236X.
- [109] E. Godocikova, P. Bala, J. M. Criado, C. Real, E. Gock, Thermal behaviour of mechanochemically synthesized nanocrystalline CuS, *Thermochim. Acta* **440** (2006) 19–22. ISSN: 0040-6031.
- [110] L. C. Allen, Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms. *J. Am. Chem. Soc.* **111** (25) (1989) 9003–9014, <https://doi.org/10.1021/ja00207a003>. ISSN: 0002-7863.
- [111] J.B. Mann, Terry L. Meek, Leland C. Allen, Configuration energies of the main group elements. *J. Am. Chem. Soc.* **122**(12) (2000) 2780-2783, <https://doi.org/10.1021/ja992866e>. ISSN: 0002-7863.
- [112] J.B. Mann, T. L. Meek, E. T. Knight, J. F. Capitani, L.C. Allen, Configuration energies of the d-block elements, *J. Am. Chem. Soc.* **122**(21) (2000) 5132–5137, <https://doi.org/10.1021/ja9928677>. ISSN: 0002-7863.
- [113] H. Wu, S.R. Desai, L. S. Wang, Chemical Bonding between Cu and Oxygen-Copper Oxides vs. O₂ Complexes: A Study of CuO_x (x = 0.6) Species by Anion Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **101**(11) (1997) 2103-2111, <https://doi.org/10.1021/jp9631442>. ISSN: 1520-6106.
- [114] C. G. Li, Z. G. Shen, Y. F. Hu, Y. N. Tang, W. G. Chen & B. Z. Ren, Insights into the structures and electronic properties of Cuⁿ⁺¹μ and Cu_nS_μ (n = 1-12; μ = 0, ± 1) clusters. *Sci. Rep.* **7** (2017) 1345. DOI:10.1038/s41598-017-01444-6. ISSN: 2045-2322.
- [115] R.A. Scott, Functional significance of cytochrome c oxidase structure, *Structure.* **3**(10) (1995) 981–98, [https://doi.org/10.1016/S0969-2126\(01\)00233-7](https://doi.org/10.1016/S0969-2126(01)00233-7). ISSN: 0969-2126
- [116] R. Yuan, I. J. Beyerlein, C. Zhou, Coupled crystal orientation-size effects on the strength of nano crystals, *Sci. Rep.* **6** (2016) 26254, DOI: 10.1038/srep26254. ISSN: 2045-2322.
- [117] Y. R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.
- [118] M. Scimeca, S. Bischetti, H. K. Lamsira, R. Bonfiglio, E. Bonanno, Energy dispersive X-ray (EDX) microanalysis: a powerful tool in biomedical research and diagnosis. *Eur. J. Histochem.* **62** (2018) 89–99, <https://doi.org/10.4081/ejh.2018.2841>. ISSN: 1521-3765.

- [119] S. Ghosh, L. Manna, The many “facets” of halide ions in the chemistry of colloidal inorganic nanocrystals, *Chem. Rev.* **118**(16) (2018) 7804-7864, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00158>. ISSN: 0009-2665.
- [120] R. Palomino Merino, R. Gutierrez Perez, P. Trejo García, L. Chaltel Lima, O. Portillo Moreno, M.E. Araiza García, A. Moreno Rodriguez, E. Rubio Rosas, Influence of L-tryptophan on growth and optical properties of PbS nanocrystalline thin films, *J. Nanomater.* **3** (2018), DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/3431942>. ISSN: 1687-4129
- [121] F. Maurer, J. Brotz, S. Karim, M. E. T. Molares, C. Trautmann, H. Fuess, Preferred growth orientation of metallic fcc nanowires under direct and alternating electrodeposition conditions, *Nanotech.* **18** (2007), <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/13/135709>. ISSN: 0957-4484.
- [122] V. V. Sobolev, D. O. Mordas, V. V. Sobolev, Optical spectra of palladium oxide, *Glass Phys. Chem.* **29** (2003) 360–363. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1025116708801>. ISSN: 1608-313X.
- [123] O. P. Moreno, R.G. Perez, M.C. Portillo, M. E. A. Garcia, G. E. Moreno, S.C. Cruz, E. R. Rosas, M. H. Lascano, Morphological, optical and structural analysis in CdS, CdSCdCO₃ and CdCO₃ thin solid films grown by chemical bath, *Optik* **157** (2018) 388–399, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.11.036>. ISSN: 0030-4026.
- [124] H. Chen, G. Wei, A. Ispas, S. G. Hickey, A. Eychmüller, Synthesis of palladium nanoparticles and their applications for surface-enhanced Raman scattering and electrocatalysis, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 21976–21981. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp106623y>. ISSN: 1520-6106.
- [125] M. Saaristo, T. Brodin, S. Balshine, M. G. Bertram, B. W. Brooks, S. M. Ehlman, E. S. McCallum, A. Sih, J. Sundin, B. B. M. Wong, et al., Direct and indirect effects of chemical contaminants on the behaviour, ecology and evolution of wildlife, *Proc. R. Soc. B Biol. Sci.* **285** (2018), 20181297. DOI: <https://doi.org/10.1098/>. ISSN 0962-8452.
- [126] J. Liu, H. He, D. Xiao, S. Yin, W. Ji, S. Jiang, D. Luo, B. Wang, Y. Liu, Recent advances of plasmonic nanoparticles and their applications, *Materials* **11** (2018) 1833. <https://doi.org/10.3390/ma11101833>. ISSN: 1996-1944.
- [127] K. H. Leong, H. Y. Chu, S. Ibrahim, P. Saravanan, Palladium nanoparticles anchored to anatase TiO₂ for enhanced surface plasmon resonance-stimulated, visible-lightdriven photocatalytic activity, *Beilstein J. Nanotech.* **6** (2015) 428-437, <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.43>. ISSN: 0957-4484.
- [128] Y. Xiong, B. Wiley, J. Chen, Z. Y. Li, Y. Yin, Y. Xia, Corrosion-based synthesis of single-crystal Pd nanoboxes and nanocages and their surface plasmon properties, *Angew.*

Chem. Int. Ed. 44 (2005) 7913–7917, <https://doi.org/10.1002/anie.200502722>. ISSN: 1433-7851.

[129] A. Bumajdad, M. Madkour, Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under UV and visible light irradiation, *Phys. Chem.* 16 (2014) 7146–7158, DOI: 10.1039/c3cp54411g. ISSN: 1089-5639.

[130] A. B. Dahlin, N.J. Wittenberg, F. Höök, S. H. Oh, Promises and challenges of nanoplasmonic devices for refractometric biosensing, *Nanophotonics* 2 (2013) 83–101. DOI: <https://doi.org/10.1515/nanoph-2012-0026>. ISSN: 2192-8614.

[131] B. H. Van, P. Van Ben, T. M. Thi, H. N. Nhat, Absorption and radiation transitions in $Mn^{2+}(3d^5)$ configuration of Mn-doped ZnS nanoparticles synthesized by a hydrothermal method, *J. Mater.* 2013 (2013) 1–9, <https://doi.org/10.1155/2013/716452>. ISSN: 0884-2914.

[132] T. M. Soini, N. Rosch, Size-dependent properties of transition metal clusters: from molecules to crystals and surfaces—computational studies with the program PARAGAUSS, *Phys. Chem.* 17 (2015) 28463–28483, <https://doi.org/10.1039/c5cp04281j>. ISSN: 1089-5639.

[133] I. Studenyak, M. Kranj, M. Kurik, Urbach rule in solid state physics, *Int. J. Optic. Appl.* 4 (2014) 76–83. <https://doi.org/10.5923/j.optics.20140403.02>. ISSN: 0884-2914.

[134] F. Samavat, F. Mahmoodi, P. Taravati Ahmad, M. Faraz Samavat, M. Hossein Tavakoli, S. Hadidchi, Effect of annealing temperature on the optical properties of palladium thin film, *Open J. Phys. Chem.* 2 (2012) 103–106, <https://doi.org/10.4236/ojpc.2012.22014>. ISSN: 1089-5639

[135] K. H. Leong, H. Y. Chu, S. Ibrahim, P. Saravanan, Palladium nanoparticles anchored to anatase TiO_2 for enhanced surface plasmon resonance-stimulated, visible-light-driven photocatalytic activity, *Beilstein J. Nanotechnol.* 6 (2015) 428–437, <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.43>. ISSN: 1687-9503.

[136] X. Zhao, Y. Zhao, J. Zhang, X. Li, A highly active multi-useable palladium pyridylfluorene film-based catalyst for C-C cross-coupling reactions, *Appl. Organomet. Chem.* 29 (2015) 840–845, <https://doi.org/10.1002/aoc.3391>. ISSN: 1099-0739.

[137] F. Song, A. L. Garner, K. Koide, A highly sensitive fluorescent sensor for palladium based on the allylic oxidative insertion mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12354–12355, DOI: <https://doi.org/10.1021/ja073910q>. ISSN: 0002-7863.

[138] D. Gutierrez-Argüelles, M.C. Portillo, O. Portillo-Moreno, R. Palomino-Merino, M. A. Mora-Ramírez, E. Rubio-Rosas, G. Hernández-Téllez, R. Gutiérrez-Pérez, Maxwell-Boltzmann statistics applied in the study of photoluminescent emission bands in the (S)-(-)-1-(4-bromophenyl)-N-1,2,3,4-(tetrahydro-1-naphthyl) methanimine organic crystals, *Opt. Mater.* 96 (2019), 109307, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109307>. ISSN: 0925-3467.

- [139] J. G. Małecki, A. Maron, Spectroscopic, structure and DFT studies of palladium(II) complexes with pyridine-type ligands, *Transit. Met. Chem.* **36** (2011) 297–305. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11243-011-9469-z>. ISSN: 1572-901X.
- [140] P. M. Trejo-Garcia, R. Palomino-Merino, J. De la Cruz, J. E. Espinosa, R. Aceves, E. Moreno-Barbosa, O. P. Moreno, Luminescent properties of Eu³⁺-doped hybrid SiO₂-PMMA material for photonic applications, *Micromachines* **9** (2018), <https://doi.org/10.3390/mi9090441>. ISSN: 2072-666X.
- [141] S.D. Jackson, Cross relaxation and energy transfer upconversion processes relevant to the functioning of 2 μm Tm³⁺-doped silica fibre lasers, *Optic Commun.* **230** (2004) 197–203, <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2003.11.045>. ISSN: 0030-4018.
- [142] B. Anzaldo Olivares, O. P. Moreno, G. H. Téllez, E. R. Rosas, F. J. M. Bustamante, M. E. Castro Sánchez, P. Sharma, A. Mendoza, R.G. Pérez, Green emission band induced by crystal defects in halogenated (-Br, -Cl, -F) chiral imines with a benzo [b]thiophene-based moiety, *Opt. Mater.* **94** (2019) 337–347, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.06.042>. ISSN: 0925-3467.
- [143] O. Portillo-Moreno, R. Palomino-Merino, G. Hernandez-Téllez, G. E. Moreno Morales, M. Mora-Ramírez, E. Rubio-Rosas, A. Mendoza, R. Gutiérrez-Pérez, Morphological, structural and optical analysis of green, red and yellow emission bands in new chiral imines with a benzothiophene moiety, *Opt. Mater.* **93** (2019) 30–38, <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2019.04.063>. ISSN: 0925-3467.
- [144] A.S. Sánchez, O. Portillo Moreno, G. Hernández Téllez, G. E. Moreno Morales, G. Juarez Diaz, M. Chávez Portillo, A. Ramirez, R. Gutiérrez Perez, Optical and morphological changes in the solid state of chiral imines bearing halogen substituents (F, Cl, and Br), *Mater. Lett.* **189** (2017) 313–316, <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2016.11.053>. ISSN: 0167-577X.
- [145] D. Thapa, J. Huso, J. L. Morrison, C.D. Corolewski, M.D. McCluskey, L. Bergman, Achieving highly-enhanced UV photoluminescence and its origin in ZnO nanocrystalline films, *Opt. Mater.* **58** (2016) 382–389, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.05.008>. ISSN: 0925-3467.
- [146] A. Janotti, C.G. Van De Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Rep. Prog. Phys.* **72** (2009). DOI: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>. ISSN: 0034-4885.
- [147] Z. Peng, Y. Lu, Y. Gao, G. Chen, J. Zheng, Z. Guo, Y. Lin, Z. Chen, Effect of carrier localization and shockley-read-hall recombination on the spatial distribution of electroluminescence in InGaN LEDs, *IEEE. Photonics J.* **10** (2018), <https://doi.org/10.1109/JPHOT.2018.2880319>. ISSN: 2304-6732.

- [148] T. T. Hao Tam, N.D. Hung, N. T. K. Lien, N. D. Trung Kien, P. T. Huy, Synthesis and optical properties of red/blue-emitting $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ phosphors for white LED, *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **1** (2016) 204–208, <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.06.009>. ISSN: 2468-2284
- [149] S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson, One-step synthesis of ZnO nanosheets: a bluewhite fluorophore, *Nanoscale Res. Lett.* **7** (2012) 470, <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-470>. ISSN: 1556-276X.
- [150] M. Moshe, I. Levin, H. Aharoni, R. Kupferman, E. Sharon, Geometry and mechanics of two-dimensional defects in amorphous materials, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **112** (2015) 10873–10878, <https://doi.org/10.1073/pnas.1506531112>. ISSN: 0027-8424.
- [151] Y. Zhang, X. Wen, Y. Feng, T. Smyth, S. Huang, S. Shrestha, G. Conibeer, Study on the ultrafast carrier dynamics in the bulk $\text{In}_{0.265}\text{GaN}$ thin film, in: *Proceedings of the Energy Procedia* **84**, Elsevier Ltd, 2015, pp. 165–175. 1876-6102.
- [152] D. Debuf, Y. Shrivastava, A. Dunn, General analytic solution to the Shockley-ReadHall rate equations with a single-level defect, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **65** (2002) 1–16. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.245211>. ISSN: 2469-9950.
- [153] T. Thongtem, N. Tipcompor, A. Phuruangrat, S. Thongtem, Characterization of SrCO_3 and BaCO_3 nanoparticles synthesized by sonochemical method, *Mater. Lett.* **64** (2010) 510–512. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.11.060>. ISSN: 0167-577X.
- [154] C.C. Liu, J. H. Huang, C. S. Ku, S. J. Chiu, J. Ghatak, S. Brahma, C. W. Liu, C. P. Liu, K. Y. Lo, Crystal orientation dynamics of collective Zn dots before preferential nucleation, *Sci. Rep.* **5** (12533) (2015), <https://doi.org/10.1038/srep12533>. ISSN: 2045-2322.
- [155] Z. Q. Xie, J. Bai, Y. S. Zhou, Y. Gao, J. Park, T. Guillemet, L. Jiang, X. C. Zeng & Y. F. Lu, Control of crystallographic orientation in diamond synthesis through laser resonant vibrational excitation of precursor molecules, *Sci. Rep.* **4** (2014) 4581, <https://doi.org/10.1038/srep04581>. ISSN: 2045-2322.
- [156] C. Xiao, J. Guo, P. Zhang, C. Chen, L. Chen & L. Qian, Effect of crystal plane orientation on tribochemical removal of monocrystalline silicon, *Sci. Rep.* **7** (2017) 40750 DOI: 10.1038/srep40750. ISSN: 2045-2322.
- [157] D. R. McKenzie, Y. Yin, W. D. Mc, Fall, N. H. Hoang, The orientation dependence of elastic strain energy in cubic crystals and its application to the preferred orientation in titanium nitride thin films, *J. Phys. Condens. Matter* **8** (1996) 5883–5890. <http://iopscience.iop.org/0953-8984/8/32/008>. ISSN: 0953-8984
- [158] S. M. Antao, I. Hassan, BaCO_3 : high-temperature crystal structures and the $\text{Pmcn} \rightarrow \text{R}3\text{m}$ phase transition at 811°C , *Phys. Chem. Minerals* **34** (2007) 573–580, <https://doi.org/10.1007/s00269-007-0172-8>. 1432-2021.

[159] W. Wu, Z. Wu, T. Yu, C. Jiang, W. S. Kim, Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16** (2015) 023501, <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/2/023501> (43pp). ISSN: 1468-6996.

Capítulo 5

Conclusiones

- Se sintetizaron nanocristales de CuS a dos diferentes temperaturas mediante la técnica de depósito por baño químico.
- Se caracterizaron sistemáticamente los nanocristales de CuS estructural, óptica y morfológicamente.
- Se sintetizaron nanopartículas de Pd-PdO mediante la técnica de depósito por baño químico.
- Se caracterizaron sistemáticamente los nanocristales de Pd-PdO estructural, óptica y morfológicamente.
- Se sintetizaron nanopartículas de BaCO₃ mediante la técnica de depósito por baño químico.
- Se caracterizaron sistemáticamente las nanopartículas de BaCO₃ estructural, óptica y morfológicamente.
- Se obtuvieron 3 materiales inorgánicos nanoestructurados con potencial aplicación como catalizadores en la descomposición de material contaminante como azul de metileno y otras sustancias orgánicas.
- Se publicaron siete artículos internacionales. Tres directamente relacionados con la investigación presentada en la tesis, y cuatro relacionados con el dominio de la técnica DBQ y la formación en la redacción y publicación de artículos.



Contents lists available at ScienceDirect

Optik

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijleo

Original research article

Structural properties of sulfur copper (CuS) nanocrystals grown by chemical bath deposition



M. Chávez Portillo^{a,*}, R. Viveros Gutiérrez^b, M.A. Mora Ramírez^a, V. Carranza Téllez^c,
H. Juárez Santiesteban^c, A. Cortez Santiago^c, M. Pacio Castillo^c, O. Portillo Moreno^{a,*}

^a Lab. Mat. Sci., Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. 14 Sur Col Jardines de San Manuel, Ciudad Universitaria, Puebla, Pue., CP72570, Mexico

^b Universidad Politécnica Metropolitana de Puebla, Popocatepetl s/n, Reserva Territorial Adiccayotl, Tres Cerritos, C.P. 72480 Puebla, Pue., Mexico

^c Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, del Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla, Av. 14 Sur Col Jardines de San Manuel, Ciudad Universitaria, Puebla, Pue., Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Crystalline growth
Hydrolysis
Differential scanning calorimetric
Chemical Bath
Nanocrystals

ABSTRACT

In this paper, we present preliminary results in the synthesis of copper sulfide (CuS) nanocrystals, applying the Chemical Bath Deposit technique and subsequent thermal treatment at 1000 °C in air atmosphere. The crystalline growth is systematically performed at two different reaction temperatures of 20 °C and 90 °C. The powders are investigated by applying the techniques of Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM) and differential scanning calorimetry (DSC). SEM images showed morphology with crystalline conglomerates on the surfaces, and energy dispersive spectrometry (EDX) spectra shows of Cu, S and O elements. The materials show surface morphological differences associated with the temperature of the crystalline growth and the effect of temperature thermal treatment on texture, grain size, and grain boundaries. XRD identifies a hexagonal phase in CuS20 and CuS90 samples, as well as the transition to CuS₍₉₀₎→CuO₍₉₀₎. The grain for size for the 20 °C and 90 °C is -3.7-5.7 nm, and -14.2-35.2 nm respectively. The FTIR analysis shows bands identified with the CO₃²⁻ and OH⁻ ions located at range -1000-2000 cm⁻¹ which was generated by thiourea hydrolysis. These bands decrease with thermal treatment up to disappear completely. The DSC plots show the changes associated with the structural transition of CuS₍₉₀₎→CuO₍₉₀₎. This structural behavior is associated with the thermal stability properties of the CuS and CuO.

1. Introduction

The synthesis and characterization of nanocrystals of metal chalcogenides have been the subject of deep investigation due to quantum confinement associated with their small crystallites sizes [1], and other phenomenon that is of interest for the structural parameters associated with the corresponding structural correlation from one material to another [2]. Therefore, some semiconductor nanocrystals show light-emitting on the nanometric scale. A major feature of semiconductor nanocrystals is the quantum confinement effect, which leads to a spatial enclosure of the electronic charge carriers [3]. It is a phenomenon of quantum confinement; observed by decreasing the grain size (GS) of the crystals and has been the subject of intense research [4]. In particular, the

* Corresponding authors.

E-mail addresses: melissaportillo450@gmail.com (M. Chávez Portillo), osporti@yahoo.com.mx (O. Portillo Moreno).

<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164518>

Received 20 January 2020; Accepted 7 March 2020

0030-4026/ © 2020 Elsevier GmbH. All rights reserved.

copper sulphide (CuS) is a good prospective optoelectronic compound according to the structural properties that characterize this material. All of these could offer processing, scale, and cost advantages when compared with conventional single crystals and with potential applications in solar cells, electrochemistry cells, IR detectors, sensors, and catalysts, among others. For these applications, a variety of techniques have to be investigated: Solvothermal route [5], Automatic Spray Pyrolysis technique [6], In Situ Precipitation on Biopolymer [7], and Chemical Bath Deposition technique (CBD) [8], among others. On the other hand, cupric oxide (CuO) has drawn significant interest because of its excellent adsorption property suitable for many technological applications in areas such as solar energy materials, electronic materials, gas sensors [9], optical devices, batteries [10], and constructing junction devices, as well as for photoconductive, and photoelectrochemical applications [11]. This oxide is synthesized by a wide variety of techniques, colloid-thermal synthesis process [12], the hydrothermal method [13], microwave method [14], just to mention some. These materials so prepared are investigated and have physical and chemical properties in which it requires a thorough investigation. However, the CBD technique has been applied for several decades to obtain thin films and some rare earth oxide powders [2,4,15–18], because of its versatility and relatively low cost. The equipment used in the laboratory is simple and easy to control because it is easy to prepare aqueous solutions [2,4,8]. The CBD focuses on investigating the parameters of crystalline growth, these are generally: concentration of progenitor reagents, the proportion of volumes, reaction temperature, stirring and synthesis time [19]. Thus, in the present paper, we first prepared CuS nanocrystals which was then subjected to thermal annealing treatment (TT) by ~ 1000 °C in air atmosphere, and analyse the transition to $\text{CuS}_{(s)} \rightarrow \text{CuO}_{(s)}$, to investigate some properties of these nanocrystals prepared at two different reaction temperatures of ~ 20 °C and ~ 90 °C respectively, through studies of Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD), Fourier-Transforms Infrared (FTIR) and differential scanning calorimetric (DSC) technical.

2. Experimental part

The CBD method is well suited for producing powders and thin solid films and in principle, this process attempts to use controlled chemical reactions to affect the deposition by precipitation. In this paper, we modify this technique in order to obtain powders of the corresponding materials [2,4,15–18]. The kinetics of growth of CuS powder can be understood from hydrolysis of thiourea $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ yields the formation of SH^- and CO_3^{2-} ions in aqueous solution according to:



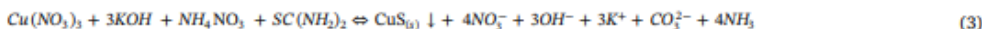
Cu^{2+} ions in our deposit conditions are generated from $\text{Cu}(\text{OH})_2$, which in our synthetic conditions, dissociates in the reaction medium, slowly releasing the Cu^{2+} ions $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$. On the other hand, a key parameter for crystalline growth is based on the formation of intermediary tetramin copper $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ion according to the following equilibrium:

First stage

Intermediate stage (key in the synthesis according to CBD technique)



Global reaction



This synthesis is extensively researched and it is generally proposed that CBD technique is based on the formation of a solid phase from solution which is generated instantly in solution depending on the stability of the corresponding complex coordination ion [19], which involves the following steps: (i) under the previously controlled reaction conditions the nucleation phenomenon is generated, this is observed directly by changing the color of the reaction mixture (ii) the generation of small nuclei, a phenomenon that is commonly called crystalline growth, which is usually seen as small crystals supernatant within the solution (iii) the formation of the solid phase which in our experiments a solid precipitate is observed or crystalline nanocrystals. With control of nucleation and is crucial for the control of size and other structural and optics properties [20]. According to the above, it can be concluded that during the nucleation, the clusters of molecules formed undergo rapid decomposition and then the particles combine to grow up to CuS powder and thin solid films.

Preparation of CuS powder by CBD technique, it is carried out in a typical way according to the reports that involve the addition in the following orderly sequence of progenitor reagents: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.2 M), KOH (0.1 M), NH_4NO_3 (1.2 M), $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (0.1 M) using synthesis technique previously reported [2,4,1–18,21,22]. This mixture is stirring uniformly in the reaction time of the compound to be synthesized. Initially, the formation of the precursor nucleus of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Cu^{2+} ion) and KOH solutions occur and then is dissolved after further addition of NH_4NO_3 to obtain coordination complex ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ [23]. This statement is related to the blue coloration that the solution presents and the addition of the thiourea, the solution turns to an intense black color and thus it is maintained until the powders are obtained in the form of precipitate-gel. Aqueous solutions were mixed until total dissolution was observed and the final solution kept at ~ 20 °C and ~ 90 °C respectively. Thus, the powder was synthesized by modification of our previous work reported [2,4,1–18,21,22]. Finally, the powders are filtered, washed with deionized water and dried at room temperature to eliminate the contaminants that are commonly adhered to the crystals. The powders are treated systematically (TT) during ~ 1 h in an air atmosphere at ~ 1000 °C in a quartz cylinder and placing the powders in the central region

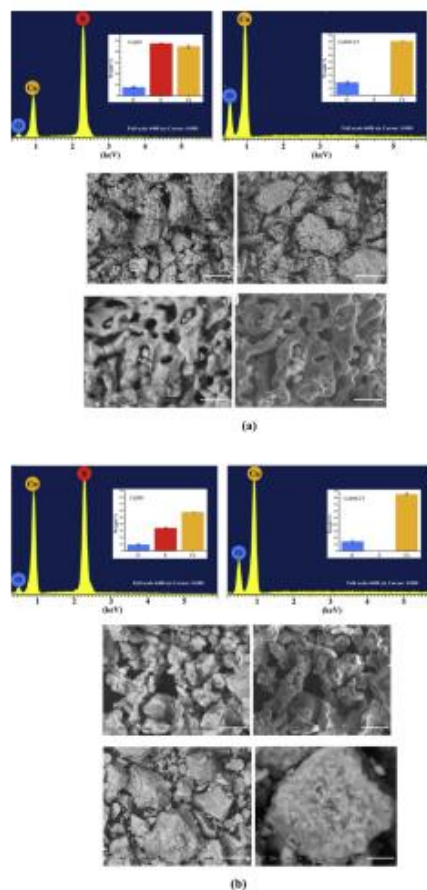


Fig. 1. EDX spectra and Scanning Electron Microscopy SEM images of (a) CuS20-CuS20TT and (b) CuS90-CuS90TT powders.

with the aim to set temperature unchanged. The powders are labeled as CuS20 and CuS90 notation associated with the reaction temperature and for the TT samples are symbolized by CuS20TT and CuS90TT respectively.

Also, the morphological images were achieved by Scanning Electron Microscopy (SEM) technique utilizing a Voyager II X-ray quantitative microanalysis in a 1100/1110 SEM system from Noran Instruments. The FTIR spectrum was recorded using a Perkin Elmer spectrophotometer in the wavelength region of $\sim 1000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Crystalline structure characterization was carried out by X-ray Diffraction (XRD) patterns registered in a Siemens D500 diffractometer, using the Cu K_{α} line. TEM images showed some crystalline zones and GATAN Digital Micrograph was used to calculate the FFT transform. JCPDS 05-0592 data was employed to identify the planes of the crystalline structure of the sample.

3. Results and discussion

The stoichiometry was investigated by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). From this experimental analysis in the percentage composition, O is found as a pollutant in the form of CO_3^{2-} in all powders that we commonly report when using the CBD technique and is generated by the hydrolysis of thiourea [2,4,1-18,21,22,24,25]. Fig. 1 shows EDX spectra and Scanning Electron Microscopy (SEM) images of (a) CuS20-CuS20TT and (b) CuS90-CuS90TT powders, respectively. Table 1 presents a compilation of the atomic percentages (%) of all samples. The EDX spectrum of (a)-(b) samples, shows Cu, S and O elements, confirming CuS and CuO compounds. Considering the difference in atoms bonds (ionic radii and electronegativity) Cu-S and Cu-O it is possible to predict the thermodynamic probability of formation of the CuS < CuO compounds respectively [26]. According to these semi-empirical results, it is possible to quantitatively appreciate that CuS20-CuS90 powders present the O element which form CO_3^{2-} ions adhered to the crystals (C atom cannot be identified by this technique). According to Table 1, it is interesting to note that the effect of TT the S

Table 1
Atomic percentages (%) of powders CuS₂₀-CuS₂₀TT and CuS₉₀-CuS₉₀TT powders.

| Sample | Cu (%) | S | O |
|----------------------|--------|-------|-------|
| Cu ₂₀ | 45.58 | 46.00 | 8.42 |
| CuS ₂₀ TT | 86.70 | — | 13.30 |
| Cu ₉₀ | 59.64 | 34.26 | 6.10 |
| CuS ₉₀ TT | 87.25 | — | 12.75 |

atom is eliminated, a phenomenon that shows tentatively in principle the CuS_(s)→CuO_(s) transition. Also, according to atomic percentages data, CuS powders show good stoichiometry and small possible contamination due to CO₃²⁻ mentioned above. Now, SEM images of CuS₂₀-CuS₂₀TT and CuS₂₀-CuS₂₀TT powders are analyzed. Significant morphological differences in all crystals are observed to be carefully compared to each other. These differences are associated with changes in grain size, texture and dense crystalline compaction as typically occurs in crystals. Therefore, measurements from numerous studies have found that the Hall-Petch slope increases with texture strength, indicating that preferred orientations intensify the enhancements in strength that accompany grain size reductions and these findings reveal that texture is too influential to be neglected when analysing and engineering grain size effects for increasing nanomaterial strength according to Yuan et al. [27]; in particular, the CuS₂₀ crystal has small crystalline conglomerates randomly adhered to the surface of the crystal. It can be seen that the surface of the particles appears smooth with small microspheres on the surface which disappears by the TT. Adsorption of more complex molecules demands a separate review and will not be presented and many more articles have been carried out on supported [28]. These images show monodisperse CuS nanocrystals, distinguished by anisotropic mesh-like shapes. Morphology with crystalline conglomerates is obtained by the technique reported by A. Sabah et al. [29] by Spray pyrolysis deposition.

Applying the Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy technique, to identify the vibrational modes that these nanocrystals. As is well known, this technique provides information on chemical bonds; these are compared with those reported in the scientific literature. The experiment was performed in the range of ~1000–4000 cm⁻¹. Fig. 2 shows the FTIR spectra of the (a) CuS₂₀-CuS₂₀TT and (b) CuS₉₀-CuS₉₀TT nanocrystals. Absorption band located at ~1600–2000 cm⁻¹ in the upper part in this region is due to > C=O stretching aldehydes, ketones, carboxylic acids, and other groups absorb strongly in this region can be seen, by-products that are generally generated according to thiourea hydrolysis [15,16] and here it is located at ~2089–2096 cm⁻¹ and is shown with a blue stripe and yellow respectively. Therefore, the bands located at range ~2325–2331 cm⁻¹ are characteristic of carboxyl groups (-COO-) and -S-H stretching vibrations, associated with the presence of sulfur ions (HS-), similarly here they are located at ~2225–2231 cm⁻¹ and ~2315–2657 cm⁻¹ shown with a green stripe and blue respectively. The absorption bands observed around ~2351 cm⁻¹ indicated the existence of CO₂ molecules [30]. A quick comparison of the absorption bands of these spectrums shows that the bands associated with contaminants are attached to the CuS₂₀-CuS₉₀ crystals and the intensities decrease. Tentatively, this behavior shows that these contaminants are not eliminated by TT. However, the bands located at range ~1000–1710 cm⁻¹ and ~2325–4000 cm⁻¹, disappear completely. The absorptions band situated at ~539 and ~422 cm⁻¹ are the characteristic stretching vibrations of -Cu-O- bond in CuO. These bands were not able to identify us due to technical problems of

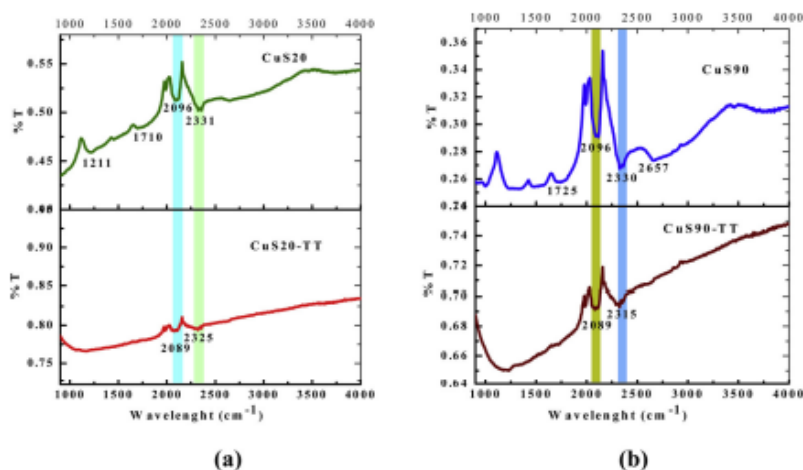


Fig. 2. FTIR spectra of (a) CuS₂₀-CuS₂₀TT and (b) CuS₉₀-CuS₉₀TT samples. Vertical strips of different colors shown, it is appreciated that it is maintained even after the TT in these powders.

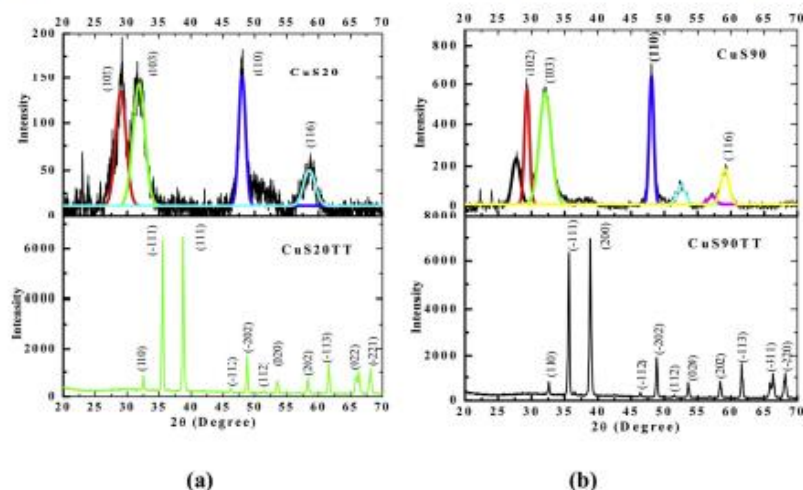
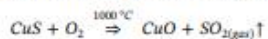


Fig. 3. XRD diffraction patterns of (a) CuS20 and (b) CuS20TT crystal.

the equipment used that limits research in this interval. Thus, the FTIR result suggests the presence of -Cu-O- bonds and some constitutional water incorporated in the copper oxide structure. Thus, the formation of a copper oxide compound.

Fig. 3 shows the X-Ray Diffraction (XRD) pattern of (a) CuS20-CuS20TT and (b) CuS90-CuS90TT nanocrystals. (a) In CuS20-CuS90 diffractograms, it can be seen all the reflections are being indexed to the hexagonal crystalline phase (Covellite) in an agreement with the reported standards (PDF 00-001-0478). Reflections, other than CuS such as elemental Cu or some other Copper compound (Cu_xS_y) is not observed here [6,23]. In both XRD diffractograms of CuS20-CuS90 nanocrystals, wide reflections can be seen and some crystalline planes are overlapping (in two or more reflections), so it was necessary to perform the deconvolution of these crystalline planes and it is shown with reflections of overlapping colors. This structural behavior, in principle, is tentatively associated with the material having amorphous regions and grains of nanometric dimensions [8,17,22]. The strong relative intensity of the (102) reflection indicated preferentially orientation effects of the growth direction of hexagonal CuS, [31,32]. This structural phenomenon in some materials is generally associated with the crystalline plane of minimum energy and requires a careful investigation through an appropriate theoretical model [33] and we leave it for later. CuS20-CuS90 nanocrystals show four broad reflections can be seen, these were taken to the Gaussians form to calculate the Full Width at Half-Maximum (FWHM) [17], these reflections located at crystalline plane corresponding to 2 θ . From the foregoing, we can also appreciate the widening of the crystalline planes and is generally associated with the reduction of the grain size (GS) [34]. The XRD patterns of CuS20TT-CuS90TT samples are identified reflections correspond to the CuO (Tenorite) crystal planes are well defined [35]. All of the diffraction planes can be indexed as the monoclinic phase of CuO, which are consistent with the values in the standard card (JCPDS 80-0076 or JCPDS05-0661) as reported [13] and the (-111) $K_{\alpha 1}$ diffraction plane located at ~ 32.6 corresponding to the CuO nanoparticles is observed [12]. No other impurities were detected by XRD analysis, indicating the phase purity of CuO nanocrystals is single crystalline. These experimental results support that the interacting Oxygen ions are ~ 1.40 Å (O^{2-} radius), meanwhile, CuO crystals are monoclinic with density 6.3–6.5 g/cm³ according to Zainul et al. [36]. The crystalline phase transition here is clearly observed in TT conditions made by us. Next, we proceed to calculate the average grain size (GS) of all powders. Using the XRD diffractograms and applying the Debye Scherrer formula to the GS using the following equation: $k\lambda/(\text{d}\cos\theta)$, where λ is the wavelength of the X-ray radiation, k is a constant taken as ~ 0.89 , θ is the diffraction angle [2,17]. Tables 2 and 3 show the FWHM of CuS20-CuS20TT and CuS90-CuS90TT nanocrystals respectively. The observed crystallite size values are within the range of the reported crystallite size of 11–13 nm synthesized by chemical bath deposition and dip coating techniques [37] and 10–15 nm, for CuS thin films synthesized by chemical route [38].

In the CuS20TT-CuS90TT samples the structural phase presents drastic differences and is associated with the detachment of the S, which leaves the crystals according to the reaction:



Resulting in some bond shortening and an increase in the dissociation energy and considering the parameter Bond Dissociation Energies in Diatomic Molecules, it is found [39] that these values are

$$\text{Cu-S } 274.5 \pm 14.6 \text{ D}_{298}^0/\text{kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Cu-O } 287.4 \pm 11.6 \text{ D}_{298}^0/\text{kJ mol}^{-1}$$

Table 2
The full width at half-maximum (FWHM) of CuS20-CuS20TT crystals.

| CuS20 | | | CuS20TT | | |
|-------------|-----------------|-------------------|-------------|-----------------|-------------------|
| 2θ (Degree) | Grain Size (nm) | Crystalline plane | 2θ (Degree) | Grain Size (nm) | Crystalline plane |
| 29.18 | 4.28 | 102 | 32.55 | 47.53 | 110 |
| 31.76 | 3.7 | 103 | 35.55 | 39.40 | -111 |
| 47.98 | 6.89 | 110 | 38.78 | 35.96 | 111 |
| 58.85 | 4.30 | 116 | 46.30 | 40.05 | -112 |
| — | — | — | 48.79 | 39.52 | -202 |
| — | — | — | 51.41 | 34.61 | 112 |
| — | — | — | 53.54 | 31.80 | 020 |
| — | — | — | 56.83 | 34.50 | 021 |
| — | — | — | 58.32 | 32.38 | 202 |
| — | — | — | 61.60 | 35.38 | -113 |
| — | — | — | 65.88 | 29.96 | 022 |
| — | — | — | 68.88 | 26.21 | -221 |

Table 3
The full width at half-maximum (FWHM) of CuS90-CuS90TT crystals.

| CuS90 | | | CuS90TT | | |
|----------|-----------------|-------------------|-------------|-----------------|-------------------|
| (Degree) | Grain Size (nm) | Crystalline plane | 2θ (Degree) | Grain Size (nm) | Crystalline plane |
| 27.7 | 6.10 | — | 32.61 | 47.19 | 110 |
| 29.32 | 13.72 | 102 | 35.63 | 38.91 | -111 |
| 32.06 | 5.13 | 103 | 38.85 | 35.23 | 200 |
| 48.05 | 13.49 | 110 | 46.38 | 45.82 | -112 |
| 52.52 | 6.37 | — | 48.85 | 37.83 | -202 |
| 57.15 | 7.15 | — | 51.46 | 29.63 | 112 |
| 59.07 | 7.86 | 116 | 53.6 | 37.23 | 020 |
| — | — | — | 58.4 | 33.56 | 202 |
| — | — | — | 61.64 | 36.14 | -113 |
| — | — | — | 66.21 | 14.27 | -311 |
| — | — | — | 68.14 | 26.68 | -220 |

These values are semi-empirical and it is tentatively possible to find a good experimental theoretical correlation in our study in the cited transition of both the crystalline phase and a semiconductor material to an oxide respectively. Fig. 4 shows Transmission Electron Microscopy (TEM) image of CuS20 nanocrystal. The Transmission Electron Microscopy (TEM) image of CuS20 (for the CuS90 sample is not presented here) shows small, nanocrystal. The crystallite sizes of the nanocrystals located at range ~4–7 nm. This TEM image confirmed a high density of CuS20 crystals. Low-resolution TEM studies show nanocrystals with an average size of ~5.4 nm. High-resolution TEM studies confirm that the observed nanocrystals are CuS20 and show several important features (a) the TEM data demonstrate clearly that CuS20 nanocrystals are single-crystal structures. (b) These CuS nanocrystals have a well-defined hexagonal-faceted structure. (c) The reciprocal lattice reflections, which were obtained from two-dimensional Fourier transform (2DFT) of the lattice-resolved image, can be indexed to the hexagonal structure of CuS20 nanocrystals. As expected, the compounds on the surface are much bigger than that of the crystallite size measured by TEM analysis. This may be due to the agglomeration of crystallites occurring in the course of preparing the sample for SEM analyses.

Endothermic reactions provide information on sample melting, phase transitions, evaporation, dehydration temperature, etc. Exothermic and endothermic chemical reactions provide information on crystallization, oxidation, combustion, decomposition, etc., as well as other physicochemical parameters [40]. This information allows us to understand easily the structural behavior in the change of crystalline phase or the transition to another material by the change in the configuration of the atoms and from these parameters associate the optical changes that this material presents (in our paper they are not shown). Essential statements regarding the thermal stability of the CuS20-CuS90 nanocrystal are obtained from differential scanning calorimetric (DSC) analyses. Powders were investigated in a temperature interval of ~25–1000 °C under the air atmosphere in experimental results obtained over a period of ~1.0 h. Fig. 5 shows of DSC experimental spectrum of the (a) CuS20 and (b) CuS90 nanocrystals. There are two significant declines located at ~275.5 °C, ~257.3 °C and ~440.2 °C, ~441.6 °C respectively. However, in ~440–600 °C it remains constant and these changes are associated with the transition of $\text{CuS}_{(s)} \rightarrow \text{CuO}_{(s)}$ induced by TT under the experimental conditions in which we perform this analysis. These changes are associated with reports that confirm this structural phenomenon [41]. From this same spectrum, it is possible to appreciate gradual change with quasilinear structural behavior and DSC curve shows a weight loss of from ~120–440 °C, and there is no weight loss before ~420 °C, indicating the absence of absorbed water or other contaminant identified by SEM in the powders. The behavior in the CuS20-CuS90, which the transition from one material to the other (CuO) here is observed, is associated in principle with the following properties: chemical bond length, electron affinity electronegativity of chemical bonds -Cu-S and -Cu-O. For some reported data, it is found the electronegativity (using the Allen scale) for Cu ~1.85, O ~3.61 and S ~2.58 [42–44],

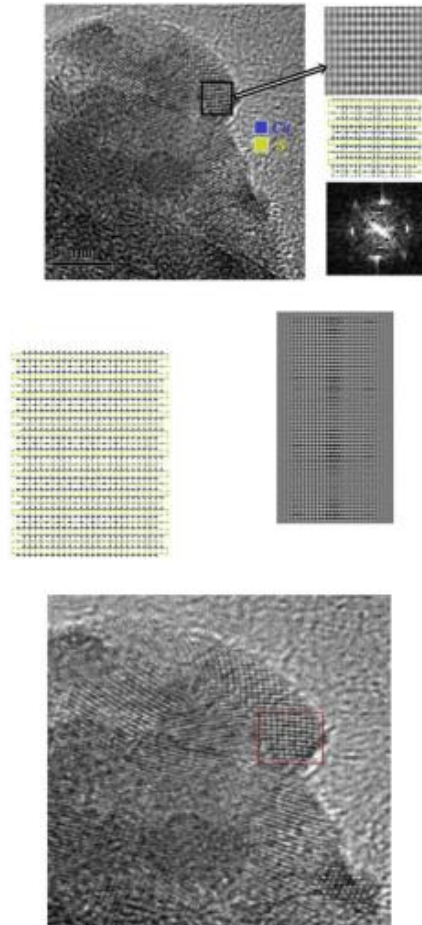


Fig. 4. High resolution (TEM) images of the defects in CuS20 nanocrystals. Cooper and sulphur are shown.

Many theoretical and experimental works have been devoted to the electronic structure and spectroscopy of CuO, which may be viewed as $\text{Cu}^{+2}(3d^{10})\text{O}^{2-}(2p^6)$ with a valence configuration of $3d\sigma^2 3d\pi^4 3d\delta^4 2p\sigma^2 2p\pi^4 4s\sigma'$ ($X^2 \text{ II}$) where the empty $4s\sigma'$ MO is mainly the Cu $4s$ orbital [45]. However, Cu and S atoms possess one and six valence electrons, respectively, with even number of valence electrons are expected to be more stable than those with the odd number of electrons. The small energy difference between the s and d orbitals leads to strong hybridization effects, which may play an important role in determining the properties the structure of copper compounds. Many experimental data such as the bond length, frequency, binding energy, vertical ionization potentials and vertical electron affinities, adiabatic detachment energy and vertical detachment energy are reported [46], the short Cu-Cu bond and small Cu-S-Cu bond angle play an essential role in the electron transport [47].

4. Conclusions

In this paper, we present some preliminary results in the synthesis of CuS nanocrystals by CBD technique at two different synthesis temperatures. The CBD technique is simple and it is interesting to conclude that the material obtained here has structural properties related to both the chemical and physical behavior in the transition of semiconductor to oxide materials and the contaminants identified by FTIR are adhered to the surface and volume of the nanocrystals, which almost completely disappear generating an even purer compound for its possible applications in both research and technology. It is also found that in the small temperature range of synthesis $\sim 20-90^\circ\text{C}$ shown here, samples present a significant difference in the GS. On the other hand, the TT generates the Semiconductor \rightarrow oxide ($\text{CuS}_{(s)} \rightarrow \text{CuO}_{(s)}$) transition, observing interesting changes that make it possible to give importance to this CBD

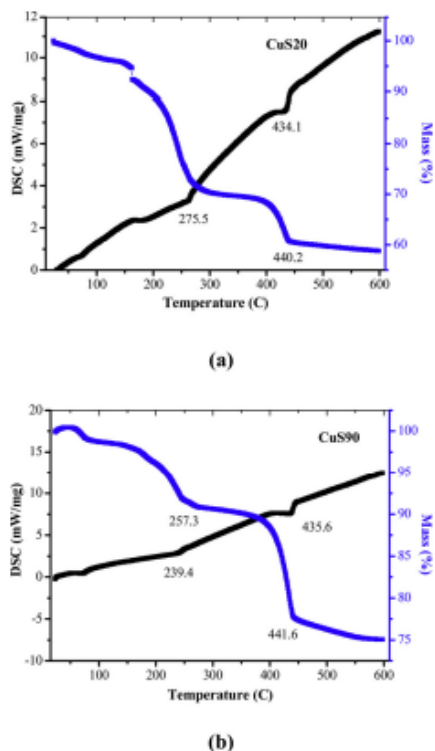


Fig. 5. DSC experimental spectrum of the (a) CuS20 powders and (b) CuS90 crystals.

technique because it is of relatively low cost and is in the so-called green chemistry which is not polluting to the environment.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgement

Thanks are due to Dr. José Ramón Eguíbar (VIEP-BUAP) for financial support.

References

- [1] J.Z. Xu, S. Xu, J. Geng, G.X. Li, J.J. Zhu, The fabrication of hollow spherical copper sulfide nanoparticle assemblies with 2-hydroxypropyl-cyclodextrin as a template under sonication, *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 451–454.
- [2] O. Portillo Moreno, R. Gutiérrez Pérez, R. Palomino Merino, G. Hernández Téllez, M. Chávez Portillo, M.N. Márquez Espeña, E. Rubio Rosas, H. Azucena, Cytotoxic Growth of $\text{Nd}(\text{OHCO}_3)_2$ nanocrystals by chemical bath and its thermal annealing treatment in air atmosphere, *Optik* 130 (2017) 1045–1052.
- [3] A.M. Smith, S. Nile, Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering, *Acc. Chem. Res.* 43 (2) (2010) 190–200.
- [4] O. Portillo Moreno, R. Gutiérrez Pérez, R. Palomino Merino, M. Chávez Portillo, G. Hernández Téllez, E. Rubio Rosas, Optical and structural properties of PbSn^{3+} nanocrystals grown by chemical bath, *Thin Solid Films* 616 (2016) 800–807.
- [5] J. Zou, J. Zhang, B. Zhang, P. Zhao, X. Xu, J. Chen, K. Huang, Synthesis and characterization of copper sulfide nanocrystal with three-dimensional flower-shape, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 9181–9186.
- [6] L. Isaac, I. Popovici, A. Enesca, A. Duta, Copper sulfide (Cu_2S) thin films as possible p-Type absorbers in 3D solar cells, *Energy Procedia* 2 (2010) 71–78.
- [7] X. Huang, X. Li, Y. Li, X. Wang, Biopolymer as stabilizer and adhesive to in situ precipitate CuS nanocrystals on cellulose nanofibers for preparing multifunctional composite papers, *ACS Omega* 3 (2018) 8083–8090.
- [8] C.J. Raj, B.C. Kim, W.J. Cho, W.G. Lee, Y. Seo, K.H. Yu, Electrochemical capacitor behavior of copper sulfide (CuS) nanoplatelets, *J. Alloys Compd.* 586 (2014) 191–196.
- [9] L. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Z. Zheng, Q.L. Bao, T. Wu, C.M. Li, Z.X. Shen, J.X. Zhang, H. Gong, J.C. Li, T. Yu, Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors, *Nanotech* 20 (2009) 085203.

- [10] W.Y. Teoh, A perspective on the flame spray synthesis of photocatalyst nanoparticles, *Materials* 6 (2013) 3194–3212.
- [11] C.Y. Chiang, Y. Shin, S. Ehrman, Dopant effects on copper oxide photoelectrochemical cell water splitting, *Energy Procedia* 61 (2014) 1799–1802.
- [12] D.I. Son, C.H. You, T.W. Kim, Structural, optical, and electronic properties of colloidal CuO nanoparticles formed by using a colloid-thermal synthesis process, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 8794–8797.
- [13] T. Jiang, Y. Wang, D. Meng, X. Wu, J. Wang, J. Chen, Controllable fabrication of CuO nanostructure by hydrothermal method and its properties, *Appl. Surf. Sci.* 311 (2014) 602–608.
- [14] T.H. Tran, V.T. Nguyen, Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review, *Hindawi Publishing Corporation International Scholarly Research Notices* 2014 (2014) 14. Article ID 856992.
- [15] M. Chavez, L.A. Chaltel Lima Portillo, U. Peña Rosas, G. Hernandez Tellez, R. Gutierrez Pérez, O. Portillo Moreno, Shape- and size controlled synthesis of CdCO₃ in situ-doped-Er³⁺, *Mater. Lett.* 120 (2014) 130–132.
- [16] M. Chávez Portillo, O. Portillo Moreno, E. Rubio Rosas, M. Zamora Tototzintle, R. Palomino Merino, G. Hernández Téllez, R. Gutiérrez Pérez, Optical and structural properties of Er₂O₃-ErOOH powder grown by chemical bath, *Mater. Lett.* 151 (2015) 134–137.
- [17] O. Portillo Moreno, R. Gutiérrez Pérez, R. Palomino Merino, M. Chávez Portillo, M.N. Márquez Specia, M. Hernández Hernández, S. Solis Saucedo, E. Rubio Rosas, Growth of Sm(OH)₃ nanocrystals by chemical bath deposition and its thermal annealing treatment to Sm₂O₃, *Optik* 135 (2017) 70–78.
- [18] O. Portillo Moreno, R. Gutiérrez Pérez, R. Palomino Merino, M. Chávez Portillo, G. Hernández Téllez, E. Rubio Rosas, M. Zamora Tototzintle, CeO₂ nanoparticles growth by chemical bath and its thermal annealing treatment in air atmosphere, *Optik* 148 (2017) 142–150.
- [19] F.G. Hone, T. Abza, Short review of factors affecting chemical bath deposition method for metal chalcogenide thin films, *Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec.* 8 (2) (2019) 43–53.
- [20] P.G. Vekilov, The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution, *Nanoscale* 2 (2010) 2346–2357.
- [21] M. Chavez Portillo, X. Mathew, H. Santisteban Juárez, M. Pacio Castillo, A. Cortes Santiago, O. Portillo Moreno, Influence of Li⁺ doping on the optical properties of PbS, *Superlattices Microstruct.* 109 (2017) 423–430.
- [22] M. Chávez Portillo, O. Portillo Moreno, R. Gutiérrez Pérez, R. Palomino Merino, H. Santisteban Juárez, S. Tehuacanero Cuapa, E. Rubio Rosas, Characterization and growth of doped-PbS in situ with Bi³⁺, Cd²⁺ and Er³⁺ ions by chemical bath, *Materials Sci. in Semiconductor Processing* 72 (2017) 22–31.
- [23] M. Pavelka, J.V. Burda, Theoretical description of Copper Cu(I)/Cu(II) complexes in mixed ammine-aqua environment, DTF and ab initio quantum chemical study, *Chem. Phys.* 312 (2005) 193–204.
- [24] R. Gutiérrez Pérez, O. Portillo Moreno, M. Chávez Portillo, L. Chaltel Lima, R. Agustín Serrano, E. Rubio Rosas, M. Zamora Tototzintle, Synthesis of CdCO₃ in situ-doped-Pb²⁺ grown by chemical bath, *Mater. Lett.* 160 (2015) 488–490.
- [25] O. Portillo Moreno, R. Gutiérrez Pérez, M. Chávez Portillo, G. Hernández Téllez, E. Rubio Rosas, S. Cruz Cruz, A. Moreno Rodríguez, Synthesis, morphological, optical and structural properties of PbSSe₂ – nanocrystals, *Optik* 127 (2016) 8341–8349.
- [26] D.R. Askeland, P.P. Fulay, W.J. Wright, *The Science and Engineering of Materials*, sixth edition, Bucknell University, Copyright Cengage Learning, Inc., 2010.
- [27] R. Yuan, L.J. Beyerlein, C. Zhou, Coupled crystal orientation-size effects on the strength of nano crystals, *Sci. Rep.* 6 (2016) 26254.
- [28] S.A.C. Carabineiro, B.E. Nieuwenhuis, Adsorption of small molecules on gold single crystal surfaces, *Gold Bull.* 42 (4) (2009) 288–301.
- [29] F.A. Sabaha, N.M. Ahmed, Z. Hassan, H.S. Rasheed, High performance CuS p-type thin film as a hydrogen gas sensor, *Sens. Actuators A Phys.* 249 (2016) 68–76.
- [30] H. Siddiqui, M.S. Qureshi, F.Z. Haque, Surfactant assisted wet chemical synthesis of copper oxide (CuO) nanostructures and their spectroscopic analysis, *Optik* 127 (2016) 2740–2747.
- [31] S.A. Patil, N. Mengal, A.A. Memon, S.H. Jeong, H.S. Kim, CuS thin film grown using the one pot, solution-process method for dye-sensitized solar cell applications, *J. of Alloys and Compounds* 708 (2017) 568–574.
- [32] Y. Lu, X. Meng, G. Yi, J. Jia, In situ growth of CuS thin films on functionalized self-assembled monolayers using chemical bath deposition, *J. Colloid Interface Sci.* 356 (2011) 726–733.
- [33] C.C. Liu, J.H. Huang, C.S. Ku, S.J. Chiu, J. Ghatak, S. Brahma, C.W. Liu, C.P. Liu, K.Y. Lo, Crystal orientation dynamics of collective Zn dots before preferential nucleation, *Sci. Rep.* 5 (2015) 12533.
- [34] S.Q. Ping, A. Ahadi, L. MingPeng, C. MingXiang, Effects of grain size on phase transition behavior of nanocrystalline shape memory alloys, *Sci. China Tech. Sci.* 57 (1) (2014) 1–9.
- [35] C.Y. Huang, A. Chatterjee, S.B. Liu, S.Y. Wu, C.L. Cheng, Photoluminescence properties of a single tapered CuO nanowire, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 3688–3692.
- [36] R. Zainul, B. Oktavia, I. Dewata, J. Efendi, Thermal and surface evaluation on the process of forming a Cu₂O/CuO semiconductor photocatalyst on a thin copper plate, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. and Engine.* 335 (2018) 012039.
- [37] S.H. Chaki, M.P. Deshpande, J.P. Tailor, Characterization of CuS nanocrystalline thin films synthesized by chemical bath deposition and dip coating techniques, *Thin Solid Films* 550 (2014) 291–297.
- [38] N. Mukherjee, A. Sinha, G.G. Khan, D. Chandra, A. Bhaumik, A. Mondal, A study on the structural and mechanical properties of nanocrystalline CuS thin films grown by chemical bath deposition technique, *Res. Bull.* 46 (2011) 6–11.
- [39] Y.R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.
- [40] M.R. Rahman, S. Hamdan, J.L. Chang Hui, Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) of wood polymer nanocomposites, *Matec Web Conf.* 03013 (2017).
- [41] E. Godocikova, P. Bala, J.M. Criado, C. Real, E. Gock, Thermal behaviour of mechanochemically synthesized nanocrystalline CuS, *Thermochim. Acta* 440 (2006) 19–22.
- [42] Leland C. Allen, Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (25) (1989) 9003–9014.
- [43] Joseph B. Mann, Terry L. Meek, Leland C. Allen, Configuration energies of the main group elements, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (12) (2000) 2780–2783.
- [44] Joseph B. Mann, Terry L. Meek, Eugene T. Knight, Joseph F. Capitani, Leland C. Allen, Configuration energies of the d-block elements, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (21) (2000) 5132–5137.
- [45] H. Wu, S.R. Desai, L.S. Wang, Chemical Bonding between Cu and Oxygen-Copper Oxides vs. O₂ Complexes: A Study of CuO_x (x = 0.6) Species by Anion Photoelectron Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 2103–2111.
- [46] C.G. Li, Z.G. Shen, Y.F. Hu, Y.N. Tang, W.G. Chen & B.Z. Ren, Insights into the structures and electronic properties of Cu_n⁺ and Cu_nS^μ (n = 1–12; μ = 0, ± 1) clusters, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1345.
- [47] R.A. Scott, Functional significance of cytochrome c oxidase structure, *Structure* 3 (1995) 981–986.



Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/optmat>

Research Article

Green synthesis of palladium mixed with PdO nanoparticles by chemical bath deposition

V. Carranza Téllez^a, M. Chávez Portillo^b, H. Juárez Santiesteban^a, M. Pacio Castillo^a,
A. Cortes Santiago^a, M.A. Mora-Ramírez^b, H. Azucena Coyotecatl^c, O. Portillo Moreno^{b,*}

^a Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, del Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla, Av. 14 Sur Col Jardines de San Manuel, Ciudad Universitaria, Puebla, Puebla, 72000, Mexico

^b Laboratorio de Ciencias de Materiales. Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Pue, Ciudad Universitaria, Puebla, Pue., México. P.O. Box 1067, C.P. 72001, Mexico

^c Fac. de Ciencias de la Electrónica, Universidad Autónoma de Puebla, Pue., P.O. Box 1067, C.P. 72001, Mexico



ARTICLE INFO

Keywords:
Palladium
Nanocrystals
Green synthesis
Thiourea
Grain boundaries

ABSTRACT

In this paper, we present preliminary experimental results in the synthesis of Pd mixed with PdO nanoparticles, grown by chemical bath deposition at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. These samples were subjected to further thermal annealing treatment at $-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ in air atmosphere. The properties of these compounds were investigated using the scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD), optical absorption and photoluminescence (PL) techniques. The SEM images for the grown sample show small dense and compact crystals. The FTIR spectra shows absorption bands associated with the OH^- and CO_3^{2-} ions. XRD diffractograms identified a face-centred cubic structure for metallic Pd, and traces of PdO in the tetragonal structure. The grain size ranges between -33.91 nm and 86.92 nm , and -33.96 nm – 86.94 nm , respectively. The bandgap energy (-3.7 eV) showed a shift towards higher energy linked with the quantum confinement effect. PL spectrum displayed eight emission bands at the UV-Vis range (-363 – 524 nm). The time-resolved (delayed) PL spectra were achieved -13.0 ns after excitation. PL signals presented two blue emission bands in the Vis region, and they were associated with native crystalline defects. These blue emission bands are explained by the vacancies and interstitial defects, mostly associated with surfaces or grain boundaries. Likewise, emission bands were investigated, applying the Maxwell-Boltzmann theoretical model and contrasting them with the experimentally registered signals. The PL dependence on trap density and the surface recombination velocity is discussed in the light of calculated lifetimes, PdA_1 $-2.04\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$ and PdA_2 $-9.65\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$.

1. Introduction

Palladium (Pd) pertains to the VIII-B group of the periodic table of elements with $[\text{Kr}]4d^{10}5s^0$ electronic configuration. The corresponding Pd^{2+} ion has a half-full orbital with the standard $[\text{Kr}]4d^85s^0$ electronic configuration. Pd nanoparticles have interesting physicochemical properties that allow them to absorb hydrogen in high concentrations, enabling their potential use as hydrogen storage materials and nanoparticle-based hydrogen sensors [1]. Pd nanocrystals often exhibit structural, morphological, and optical properties that are unachievable for their bulk counterparts, commonly presented in inorganic materials

[2,3]. In recent decades, Pd has been the subject of various studies for presenting the quantum confinement effect, associated with electronic transitions caused by the shift of bandgap energy towards higher energy when grain size decreases [4]. The advances in nanotechnology-based compounds from the inorganic synthesis combined with the need for nanocrystals with specific properties led to the development of crystal growth techniques, with an emphasis on investigating the key parameters. Below, we mention some of the most common techniques applied in the growth of Pd nanocrystals, aqueous solution [4], dewetting synthesis of thin-sputtered layers [5], the polyol method [6], selectively synthesizing [7], and others [8,9]. On the other hand, the chemical bath

* Corresponding author.

E-mail addresses: vladimir.carranza@correo.buap.mx (V.C. Téllez), melissaportillo450@gmail.com (M.C. Portillo), juarezsantiesteban@gmail.com (H.J. Santiesteban), mauriciopcmx@yahoo.com.mx (M.P. Castillo), avlcorsan@gmail.com (A.C. Santiago), marco.x.mora@gmail.com (M.A. Mora-Ramírez), hazucena@ece.buap.mx (H.A. Coyotecatl), osporti@yahoo.com.mx (O.P. Moreno).

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110747>

Received 19 September 2020; Received in revised form 2 December 2020; Accepted 9 December 2020

0925-3467/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

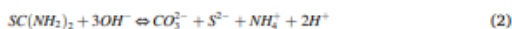
deposition (CBD) technique is a suitable technique to synthesise different inorganic materials like rare earth oxides [10,11]. Furthermore, CBD is attractive as it is a cheap and straightforward green technique that does not contaminate the environment. CBD is a promising technique due to its low cost, moreover allows to easily control the following growth parameter namely, the pH, temperature (~ 20 °C– 90 °C), the concentration of the progenitor reagents, mechanical stirring, and reaction time [12,13]. When examining the effect of these parameters, was possible to achieve the crystalline growth of morphology-controlled synthesis of Pd nanostructures [14], as well as their structural and some optical properties [5]. Moreover, the material mentioned above is successfully applied in various studied and applied as prodrug activator, anticancer microbial therapy [7]. According to the electronic configuration of Pd nanoparticles, the electronic transitions are associated with atomic orbitals assigned to $d^8 \rightarrow d^{10}$ complexes [15]. On the other hand, emission signals in the Vis region are associated with inherent, intrinsic crystal defects, with emission signals of different colours (blue, violet, green, yellow and red) in inorganic materials. These emission signals are, in general, located in the Vis region of the electromagnetic spectrum. However, the origin of these emission bands is controversial, and it is necessary to study these emission signals [16]. It's important to mention that the emission bands and the study of Maxwell-Boltzmann distributions are not specific to inorganic materials; recent studies performed by some of the authors of this manuscript are devoted to investigating organic molecules associated with molecular packaging [17–19]. In this report, we performed an analysis of Pd nanocrystal emission bands in the UV-Vis region, applying the statistical theoretical model based on Maxwell-Boltzmann distributions [20]. As a first approximation, we associate intrinsic native crystal defects with vacancies and interstices without losing sight of the ionic packaging and correlating with the optical signals. This paper proposes to obtain Pd nanoparticles through the CBD approach and examines some of their morphological, optical, and structural properties. Thus, herein we report a facile CBD route ($T \sim 80$ °C) to prepare Pd nanocrystals and its subsequent thermal annealing temperature (TT). The synthesised inorganic material (as-grown) was investigated to find possible structural, morphological, and optical changes associated with the TT effect.

2. Chemical reactions and experimental details

Due to the fact that the kinetics of crystal growth is not yet entirely understood, it is necessary to apply a more detailed study on growth kinetics. As already reported in previous papers [10–13,21], it is possible to locate the synthesis conditions tentatively considering the following stages. The PdCl_2 and KOH solutions are mixed at room temperature to generate the $\text{Pd}(\text{OH})_2$. Next, the NH_4NO_3 solution is added, at this $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ complex chemical coordination ion is the key stage of synthesis. Finally, the thiourea solution is added. The mixture thus made is shown below:



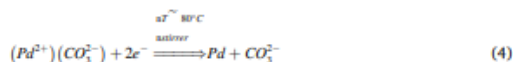
Hydrolysis of thiourea with the formation of CO_3^{2-} and S^{2-} ions



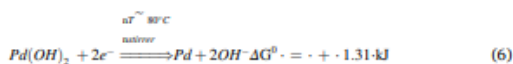
Thiourea plays a significant role in the formation of the Pd compound, according to:



We propose that the kinetics of the crystalline growth is carried out in our reaction conditions by slow release of the Pd^{2+} ion in the alkaline medium. This ion is energetically stabilised when surrounded by CO_3^{2-} ion attached to the surface of Pd^{2+} with weak forces of van der Waals attractions between the polar molecules [22] of short range, according to the following chemical reaction:



The behaviour of aqueous solutions and the influence of the ionic strength on precipitation kinetics was investigated and it is concluded that the influence of the ionic force according to the chemical kinetics that occurs in the precipitation process, agrees with the Bronsted-Bjerrum theory, which relates the reaction rate with the polar properties and hydration of the ions present [23]. According to the reduction-oxidation chemical reaction for Pd^{2+} , we applied the thermodynamic relationship $\Delta G^0 = -e^0 n \tau$, where ΔG^0 represents the free energy of Gibbs, e^0 is the half-cell potential, n is the number of equivalents (electron exchange) and τ is a numerical constant value ($\tau \sim 96,500$ V/equivalents). In the slow release of the Pd^{2+} ion, the following oxidation-reduction reaction occurs [24,25].



The changes in the Gibbs free energy provide classical thermodynamic information about the spontaneity of the reaction ($\Delta G^0 < 0$). With the establishment of this information, we separate the crystalline growth mechanism in the following stages: (i) The coordination complex ion $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ in which the Pd^{2+} ion is surrounded by NH_3 molecules (ligands) is thermodynamically and kinetically stabilised, besides is generated by the interactions of the metallic ion and the ligands (ii), the thermodynamically stabilised coordination complex ion is associated with the electrostatic interaction forces during crystalline growth [26]. (iii) This chemical phenomenon is linked with crystalline growth, where small nanonuclei are generated, the thermodynamic stability which is a function of various parameters, such as reaction temperature, pH, mechanical stirring, among others [27]. (iv) Finally, nanonuclei generate small nanocrystalline conglomerates which stabilise the chemical parameters mentioned above.

In the phenomenon associated with Palladium's chemical kinetics,

the following physical-chemical parameters are crucial to understand the systematic, crystalline growth of nanocrystals, electronegativity (~ 2.2 Pauling units), covalent radii (~ 1.31 Å), ionic radii (~ 0.50 Å), electronic configuration ($[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^0$), first ionisation potential (~ 8.38 eV), among others [13,28]. The CBD technique was applied to obtain crystalline Pd powders, as detailed in previous papers [10–13, 21]. However, we will briefly point out some of the strategic steps that we applied in the chemical synthesis of this inorganic material. The

following precursor reagents were well mixed at room temperature in proportions expressed in different suitable volumes: PdCl₂ (0.4 M), KOH (0.1 M), NH₄NO₃ (1.2 M), SC(NH₂)₂ (0.1 M). The consequent aqueous solutions were sequentially mixed under constant stirring until the dissolution acquired an intense black colour. The ~8.3 pH of the mixture was determined directly by observing that it remains constant throughout the reaction. Initially, the formation of the Pd(OH)₂ precursor nucleus occurred and then was dissolved after further addition of NH₄NO₃ solution to obtain the coordination complex [Pd(NH₃)₄]²⁺. The black precipitated powder was filtered and washed several times with deionised water to remove chemical residues from some by-products that generally adhere to the crystal's surface. The compound labelled as PdA₁ (as-grown) refers to the material synthesised according to the above-mentioned information, while PdA₂ represents powders after TT. More specifically, PdA₂ was submitted to TT at ~1000 °C for ~1.0 h in air atmosphere in the reported experimental conditions [10–13,29].

Morphological images were obtained by the SEM technique utilizing a Voyager II X-ray quantitative microanalysis in a 1100/1110 SEM system from Noran Instruments. We obtain the FTIR spectra with a PerkinElmer spectrophotometer operating ~500–4000 cm⁻¹ wavelength regions. Crystalline structure characterisation was carried out by XRD patterns registered in a Siemens D500 diffractometer, using the Cu K α line. The absorbance spectrum was registered using a Unicam 8700 Spectrometer. We estimate the bandgap energy (E_g) based on Tauc plot ($(\alpha h\nu)^2$ vs. $(h\nu)$), on which α denotes the optical absorption coefficient and $h\nu$ the photon energy. The PL spectrum was obtained by optical excitation using an Ar⁺ laser beam with a pump power of 10 mW, with 350 nm as excitation.

3. Results

We investigated the atomic composition expressed in percentages of atoms (%) using the electronic dispersion spectroscopy (EDX) technique. The energy dispersive X-ray (EDX) microanalysis is a technique of elemental analysis associated with electron microscopy. It is based on the generation of characteristic X-rays which reveals the presence of elements present in the materials. It is essential to mention that this technique is semi-empirical but has the quality of providing relevant information in the stoichiometry of the material [30]. Fig. 1a and b presents the EDX spectra of PdA₁ and PdA₂ powders. These peaks, in general, are associated with Pd and O elements, but also with C and N contaminants, which could be explained by the hydrolysis of thiourea, as shown in the kinetic equation of crystal growth presented in Section 2 (Equation (2)). Fig. 1a shows two intense peaks that correspond to Pd, O, Cl, N and S elements in the PdA₁ sample. The peak located at ~2–3.5 eV is assigned to the Pd and Cl elements. The peak located at ~3.0 eV is

Table 1
Atomic concentration of PdA₁ and PdA₂ nanocrystals Pd, O, N, S and Cl elements were quantified in these powders.

| | 17. % Atoms | | | | |
|----------------------|-------------|----------|---------|---------|---------|
| | 19. Pd | 20. O | 21. N | 22. S | 23. Cl |
| 24. PdA ₂ | 25.86.93 | 26.13.07 | 27. — | 28. — | 29. — |
| 30. PdA ₁ | 31.39.38 | 32.42.00 | 33.7.54 | 34.9.73 | 35.1.35 |

overlapped, and it is generated by the presence of these two different elements (Cl and Pd). The peak classified with the Cl element serves as necessary surface-active species on regulating nanocrystal growth and the physical–chemical properties [31]. According to the EDX results, Cl was found in small quantities; this element was produced during the mixture reaction by the PdCl₂ salt, an ion that generally adheres to the volume and surface area of the crystals. Lastly, two small peaks were identified at 1.0 eV assigned to O. The contaminants mentioned above are entirely released after TT, as shown in Fig. 1b for the PdA₂ sample. A prominent and intense peak located at ~3.0 eV and two smaller ones, one on the left and one on the right, are assigned to the Pd element. There is also a small peak at ~0.3 eV identified for the O element. Table 1 shows the atomic percentage concentration of the PdA₁ and PdA₂ samples. The drastic disappearance of the contaminating elements is observed—they are undoubtedly attached to the surface.

Fig. 2 presents the scanning electron microscopy (SEM) images for (a) PdA₁ and (b) PdA₂ layers. The PdA₁ sample exhibits monodisperse nanocrystals, constituted by agglomerated nanoparticles that are characterised by small crystals with compact semi-spherical geometrical shapes. It is worth notice that similar morphology was reported when the seed-mediated growth route technique was used. This morphology is generally associated with the synthesis conditions [32]. As a consequence of TT on crystals, in the PdA₂ sample, we observe a compact morphology and small holes in some regions between the environments of the crystalline grains. This morphological behaviour is typical and is generally explained by the release of contaminants, which is the case in this inorganic material [33].

Fig. 3 shows the FTIR spectrum of the PdA₁ and PdA₂ samples between ~500 cm⁻¹–4000 cm⁻¹. These results are used to determine the vibrational modes and their somewhat semi-empirical identification since other studies are required to confirm these. According to the previous results in the synthesis of inorganic materials, the ions generated by thiourea are identified as contaminants and are thoroughly investigated [12,34]. The absorption bands situated at the ~400–3600 cm⁻¹ region are assigned to the vibrations of the anions, as shown in previous papers [10,11,34]. The absorption bands located at ~708 cm⁻¹, ~1084 cm⁻¹, ~1390 cm⁻¹ and ~1600 cm⁻¹ are characteristic

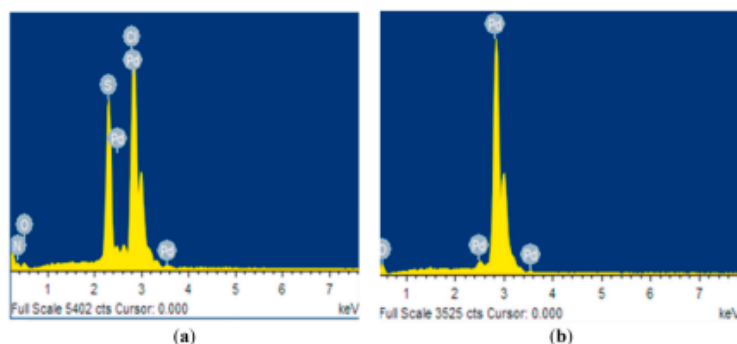


Fig. 1. Electronic dispersion spectroscopy (EDX) spectra of (a) PdA₁ and (b) PdA₂ thin solid films.

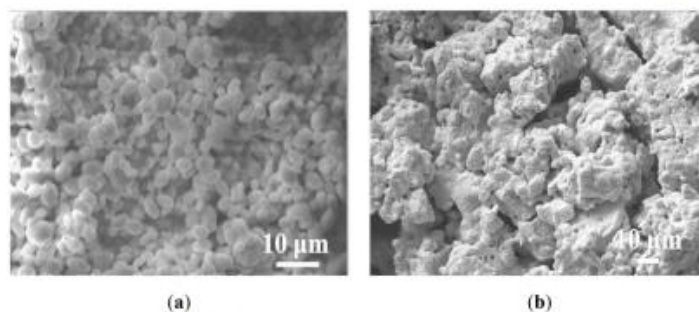


Fig. 2. SEM images of (a) PdA₁ and (b) PdA₂ samples.

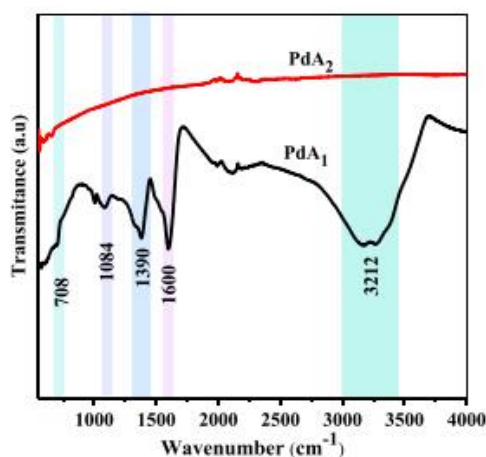
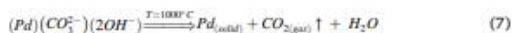


Fig. 3. FTIR spectra of the PdA₁ and PdA₂ samples showing the disappearance of the bands corresponding to OH⁻ and CO₃²⁻ ions after TT.

vibration bands of ion. However, there is another bandwidth with higher relative intensity at $\sim 3212\text{ cm}^{-1}$, which is reasonable due to the bending modes of OH⁻ ion adsorbed at the crystal surface; this absorption band is typical in the chemical synthesis of materials using the CBD technique. After TT, these bands disappear completely, i.e., the molecules of H₂O and hydrates were completely released. Thus, these bands are associated with by-products, and TT eliminates OH⁻ ions. Therefore, the FTIR spectrum of the PdA₁ sample confirms the TT transformation given by Equation (7) [12,35]. The following chemical reaction is proposed to explain the TT effect on PdA₁ nanoparticles.



These FTIR spectra also provided supportive evidence that CO₃²⁻ and OH⁻ ions existed on the surface of the PdA₁ nanoparticles, although for sample PdA₂ the contaminants (CO₃²⁻) disappear due the thermal annealing. The vibrational modes of the Pd-Pd chemical bond are not observed in the analysed region. Therefore, these intervals of TT made by us require investigating the changes at different TT, prompting a more careful study in this regard will be carried out for future research.

Fig. 4 presents the experimental X-ray diffraction (XRD) results for PdA₁ and PdA₂ nanoparticles. XRD diffractograms show five reflections

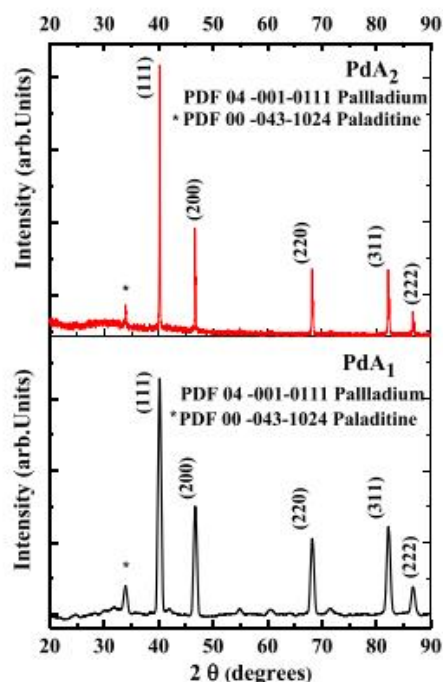


Fig. 4. XRD patterns of the PdA₁ and PdA₂ nanoparticles.

associated with the crystalline planes: (111), (200), (220), (311), (222), evidencing the face-centred cubic (fcc) structure of metallic Pd (PDF04-001-0111 Pd palladium, syn) [3]. A more considerable widening of the crystalline planes was shown in the PdA₂ compared with corresponding PdA₁ nanocrystal. This structural phenomenon is generally associated with nanocrystals [36]. The preferential orientation, that is, the (111) crystalline plane, is generated by various parameters of crystalline growth related with broken-bond model, combined with surface-energy anisotropy and energy minimisation [37], also another reason that could help to explain is the link between the plane of minimal crystalline energy and the (111) crystal plane. Then, taking into consideration the

large-scale synthesis for Pd nanocrystals, the diffraction planes show a higher definition of the crystalline planes due to the TT effect, and, at the same time, it generates crystalline purity. On the other hand, a small reflection located at $2\theta \sim 34^\circ$ was observed; this corresponds with the palladium oxide (PdO) tetragonal structure according to the PDF 00-043-1024 palladinite, syn database. PdO is formed in small amounts detected by XRD in both diffractograms and marked with an asterisk. PdO has a tetragonal structure and is widely applied in many technological processes, such as photoelectrolysis and sensors. This material is known in the form of tiny single crystals and polycrystalline films [38]. In order to obtain the powder grain size (GS) of Pd nanoparticles from XRD patterns, we employed Scherer's equation according to the $GS = k\lambda/\beta \cos\theta$ equation, where k is a constant, ~ 0.94 , λ is the wavelength of X-ray used, and β is full width at half maximum (FWHM) of the diffraction plane. Table 2 present the GS of PdA₁ and PdA₂ nanoparticles, respectively. The GS of the PdA₁ and PdA₂ samples ranges between ~ 33.91 nm and 86.92 nm.

The spectroscopic properties and photochemical reactivities of $d^8 \rightarrow d^{10}$ electronic transitions of palladium have been reported [39]. The absorbance spectra vs. wavelength λ (nm) of PdA₁ and PdA₂ nanoparticles are shown in Fig. 5. PdA₂ powder shows well-defined absorption, which is associated with UV absorption. However, with no characteristic absorption bands of Pd nanoparticles, the absorption spectra, due to the scattering of Pd nanoparticles, can be considered as a parameter for the grown of Pd nanoparticles. The PdA₂ sample shows a gradient decrease in absorbance for wavelengths >450 nm, possibly due to surface defects mentioned earlier. It is well known that metal nanoparticles show a surface plasma resonance that is superimposed onto the exponential decay scattering spectra [40]. This optical behaviour is investigated and assigned to an optical excitation that produces a coherent oscillation of free electrons in resonance with the electrical field component of incoming electromagnetic irradiation [41]. This optical phenomenon is proposed in principle that when photons are absorbed by nanocrystals, the electron density of the metal is polarised and oscillates resonantly at the light frequency [42]. The absorption of visible light by Pd nanocrystal is also a complex function of the particle size. Smaller Pd particles (<10 nm) resonate well with UV irradiation; however, clusters resonate in the Vis region, which is assigned to an optical excitation that produces a coherent oscillation of free electrons in resonance with the electrical field component of incoming electromagnetic irradiation [43]. Precise theoretical models of plasmon resonance are still challenging; these can be affected by multiple factors. The grain-size Pd nanoparticle does not show well-defined absorption due to surface plasma resonance [44]. The PdA₁ sample shows typical behaviour of nanoparticles at the UV-Vis region in the ~ 350 – 500 nm range. This optical behaviour is tentatively associated with the morphological change in the crystals and the release of impurities.

Due to the optical behaviour of these materials, it is of interest to conduct investigations using normalised absorbance and perform the deconvolution of the optical spectrum situated at the ~ 300 – 700 nm range, and to discuss the electronic transitions associated with nanocrystals. Fig. 6 shows the normalised absorbance vs. wavelength (nm). The PdA₁ sample shows two bands at ~ 442 nm and ~ 524 nm, while the

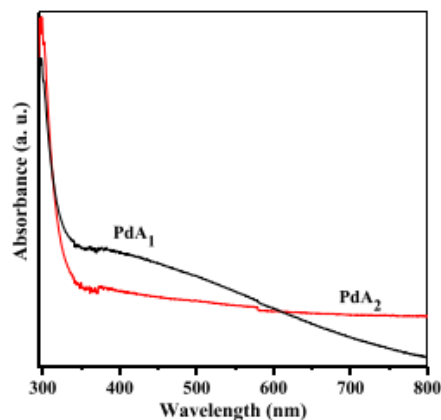


Fig. 5. Absorbance spectra vs. wavelength λ (nm) of the PdA₁–PdA₂ nanocrystal. PdA₂ nanocrystal presents linear behaviour in the interval greater than 350 nm.

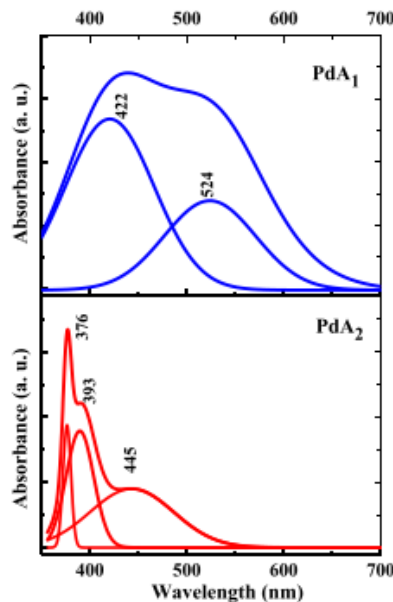


Fig. 6. Normalised absorbance vs. wavelength of PdA₁ and PdA₂ nanocrystals.

PdA₂ sample shows three bands at ~ 376 nm, ~ 393 nm, and ~ 445 nm. These electronic transitions generally occur in nanomaterials assigned to the $d \rightarrow d$ electronic transitions [45].

The bandgap energy (E_g) for PdA₁ and PdA₂ nanoparticles can be obtained from the optical absorption spectrum. The E_g is estimated from the Tauc equation, $ah\nu = A(h\nu - E_g)^n$, where A is a constant, $h\nu$ is the

Table 2
Grain size (GS) of PdA₁ and PdA₂ nanoparticles.

| PdA ₁ | | | PdA ₂ | | |
|------------------|--------|---------|------------------|--------|---------|
| 2 θ | FWHM | GS (nm) | 2 θ | FWHM | GS (nm) |
| 33.91 | 0.5843 | 14.21 | 33.96 | 0.1816 | 45.71 |
| 40.19 | 0.5886 | 14.37 | 40.19 | 0.1443 | 58.62 |
| 54.89 | 0.6463 | 13.85 | 46.73 | 0.1775 | 48.73 |
| 60.58 | 0.8534 | 10.78 | 68.20 | 0.2500 | 38.37 |
| 68.21 | 0.6199 | 15.47 | 82.19 | 0.3208 | 32.85 |
| 71.49 | 0.7081 | 13.82 | 86.65 | 0.1239 | 88.13 |
| 82.21 | 0.6544 | 16.11 | | | |
| 86.72 | 0.6482 | 16.85 | | | |

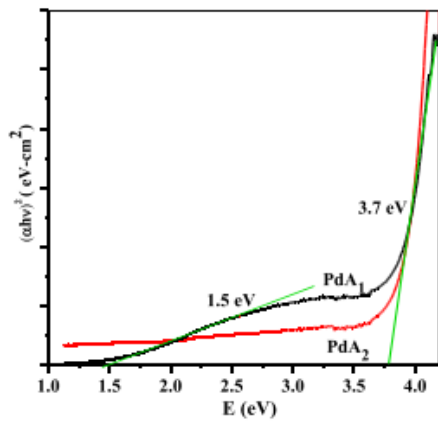


Fig. 7. $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ plot for PdA₁ and PdA₂ nanoparticles. The PdA₁ powders present two slopes, while the PdA₂ sample shows only one well-defined slope.

incident photon energy, α is absorption coefficient, and $n = \frac{1}{2}$ to allow direct transition. The E_g values are obtained by extrapolating the linear portion of the plots $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ to $\alpha = 0$. Fig. 7 shows the Tauc plot and the respective slopes, or the E_g for each sample. The PdA₁ shows two transitions, the first at $E_g \sim 1.5$ eV, similar to reported transitions in cluster assemblies [46]. This material presents the Urbach tail located in the photon energy range ($h\nu$) of ~ 2.0 – 3.5 eV, generally associated with amorphous regions of the material and the dispersion of nanocrystals in the matrix structure of these inorganic compounds [47]. The second electronic transition for the PdA₁ sample was situated at ~ 3.7 eV and agreed with other experiments [48]. These powders are expected to alter E_g between ~ 3.57 eV and ~ 3.66 eV due to the decrease in GS associated with TT in the crystal lattice. A similar E_g shift was also observed and could be attributed to the quantum size effect.

Photoluminescence (PL) spectra are often employed to investigate the surface processes involving the photogenerated electron-hole pair transitions that were electronically recorded [41]. Fig. 8 displays PL vs. wavelength spectra registered under excitation at 350 nm at room temperature for the (a) PdA₁ and PdA₂ nanoparticles and PL vs. $h\nu$ for the (b) PdA₁ and (c) PdA₂ nanoparticles. For the interpretation of PL, this optical phenomenon applied in Pd research is proposed considering that the valence band (VB) should be composed mainly of Pd 4d states. However, in this material, we identify PdO; therefore, interactions with the oxygen atom with 2s and 2p atomic states are essential. Emission band intensity that relates to the recombination rate of the excited

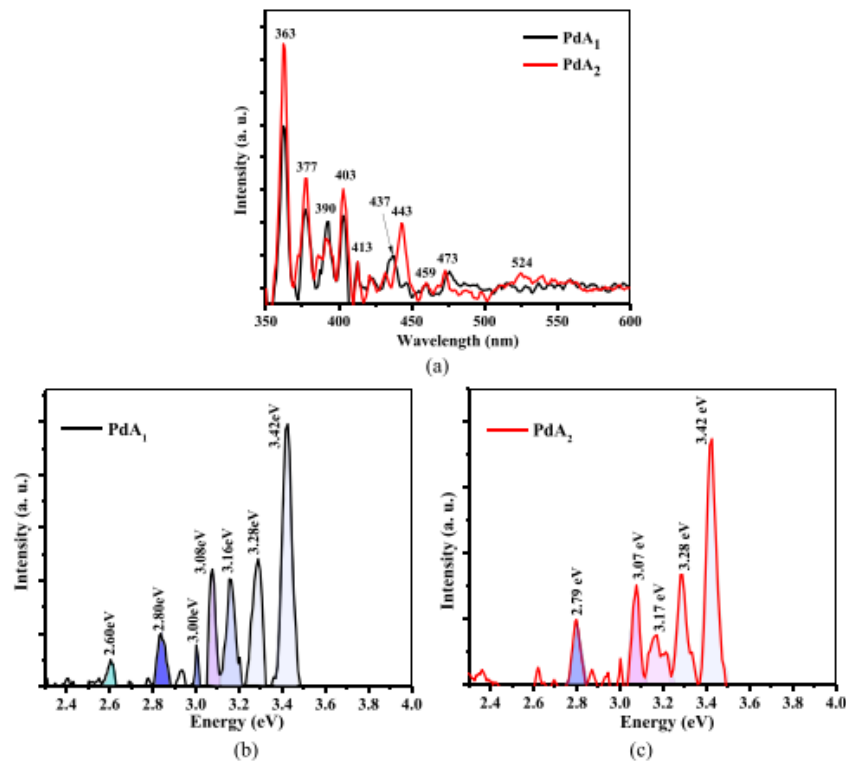


Fig. 8. Photoluminescence (PL) variation with (a) wavelength (nm) spectrum of PdA₁ and PdA₂ nanoparticles and PL as function of energy (eV) for of (b) PdA₁ and (c) PdA₂ under excitation at 350 nm.

Table 3
Spectral experimental and theoretical parameters of emission bands of PdA1 and PdA2 nanoparticles.

| λ (nm) | Electronic Transition |
|----------------|--|
| 364 | H-6(β) \rightarrow L+1(β) |
| 373 | HOMO(β) \rightarrow L+1(β) |
| 390 | $h_{11}\rightarrow t_{1g}$ ($T_{1/2}$) |
| 403 | $^1E^- \leftarrow A_1$ |
| 413 | $^3E^- \leftarrow ^1A_1$ |
| 437 | $^1E^- \leftarrow A_1$ |
| 441 | H-8(β) \rightarrow LUMO(β) |
| 443 | $^1A_2 \leftarrow ^1A_2$ |
| 459 | $S^1 \rightarrow S^0$ |
| 473 | Band-gap (PdO) |
| 524 | - |

electron and hole pairs can be seen. There are eight PL emission bands located at ~ 363 nm, ~ 377 nm, ~ 390 nm, ~ 403 nm, ~ 437 nm, ~ 443 nm, ~ 459 nm and ~ 524 nm. The behaviour of emission bands can be associated with the separation efficiencies of the photogenerated hole–electron in which lower PL emission intensity shows a decrease in the recombination rate of the charge carriers. Thus, there must be more forbidden electronic transitions located at ~ 400 – 500 nm tall emission bands, and prominent candidates are associated with the $1 E^-$ – and $3 E^-$ – $1 A_1$ electronic transition derived from pz – dxy excitations. PL emission bands typical of the Pd^{2+} ion show small changes in intensity and a small shift towards a higher wavelength in the PdA₂ nanoparticles, as shown here.

Table 3 shows spectral experimental and theoretical parameters of the emission bands of PdA₁ and PdA₂ nanoparticles. Interestingly, the PL emission signals are located in the UV region, and another with weak emission intensity in the Vis region. Several high emission signals, some very intense, are registered, confirming the crystalline quality of these inorganic materials. In our case, we consider that impurity reduces the recombination rate of photogenerated electron–hole pairs. The PL spectrum shows a small peak at ~ 459 nm, assigned to the vibronic transitions from the $S_1 \rightarrow S_0$ excitation state to the ground state [49]. Pd^{2+} ion is commonly analysed as a central ion surrounded by organic molecules [50]. The resonance phenomenon is associated with the transfer of π electrons linked with the conjugated double π bonds found above and below the molecular structure [20]. The complexity of this phenomenon can be further examined, but we will only mention some reports in this direction. The small band situated at ~ 443 nm, by analogy to well-established patterns in d^8 – d^8 species as well as the $d\sigma \rightarrow d\sigma^*$ splitting in $d\sigma \rightarrow d\sigma^*$ organic complexes, is expected to be much higher than the $d\delta \rightarrow d\delta^*$ transition. For this reason, the $p\sigma \rightarrow d\sigma^*$ and $p\sigma \rightarrow d\delta^*$ transitions are likely to appear in the same region. The energy band in Pd^{2+} ions located at ~ 443 nm can be assigned to $1 \rightarrow 1$ ($p\sigma \rightarrow d\sigma^*$), and the ($p\sigma \rightarrow d\delta^*$) transition probably falls under the ($p\sigma \rightarrow d\sigma^*$) band. This interpretation suggests that the orbital energies are $d\sigma^* \rightarrow d\sigma$ for Pd, as Malecki et al. [51] performed in spectroscopic, structure and DFT theoretical studies of Pd^{2+} complexes, observing emission bands associated at ~ 364 nm: H-6(β) \rightarrow L+1(β) (35%); HOMO(β) \rightarrow L+1(β) (18%), ~ 373 nm: H-(β) \rightarrow L+1(β) (94%), and ~ 388 nm H-3(β) \rightarrow L+1(β) (69%); , HOMO(β) \rightarrow L+1(β) (26%), 441 nm H-8(β) \rightarrow LUMO(β) (93%). These values are very close to our experimental results obtained in this paper.

Taking the experimental PL results obtained in these inorganic materials, we carry out the following development to quantify the decay time curves for our nanoparticles. They were first fitted to a single exponential function with the $I = I_0 \exp(-t/\tau)$ equation [52]. The technique is simple. It only requires applying the natural logarithm function to the PL experiment, allowing us to obtain lifetimes, as shown in Fig. 9. Lifetimes show fast decay for PdA₁ ~ 0.99 ns and PdA₂ ~ 0.68 ns, presenting a quantitative difference between them. Therefore, the cross-relaxation process leads to fluorescence quenching [53]. Fig. 9 illustrate the time-resolved (delayed) PL spectra obtained ~ 13 ns after

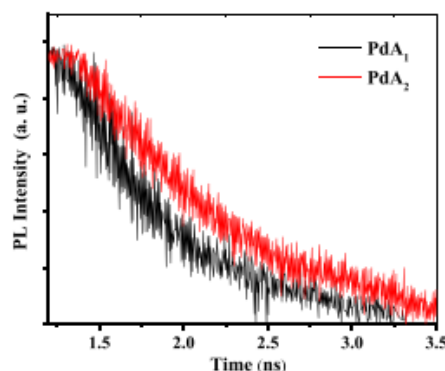


Fig. 9. PL vs. lifetimes for PdA₁ and PdA₂ nanoparticles.

excitation. As expected, the prompt and short-lived emission is unlikely to be detected. Hence, the emissions at longer wavelength regions have a longer lifetime. In principle, this optical behaviour can be attributed to the native crystalline intrinsic defects associated with vacancies and interstices, contributing to the lifetime shortening. The gradual combination of these crystalline defects is the most favourable because of its relatively low formation energy [54].

To investigate the origin of the emission bands theoretically, we applied the Maxwell–Boltzmann statistic model. In this context, several detailed studies have been carried out [16–20,55]. Fig. 10 shows the experimental Please revise the comma in the number of the x-axis and change them into dot, and theoretical PL spectra of the (a) PdA₁ and (b) PdA₂ nanoparticles. The PdA₁ sample shows two experimental emission bands (EB) at 2.62 eV and 2.65 eV. They are filled under the curve with aquamarine and dark blue colours, respectively. These are suspected to be linked with intrinsic native crystal defects generated during crystal growth [56], but further research is needed to explain their origin [57]. The theoretical emission band for PdA₁ was estimated (~ 2.63 eV) between the experimental values, as shown (black line) in Fig. 10a.

Here, for the PdA₂ sample, the theoretical (black line) and experimental (green line) emission bands peaks very close to each other in the Vis region (blue band) situated at ~ 2.69 eV (~ 460 nm). The experimental results obtained are similar to other organic molecules [8]. Schokley–Read–Hall rate equations (SRH) showed the evolution with time recombination [58]. This phenomenon is attributed to the typical $5d^7 \rightarrow 4f^7$ transition of Eu^{2+} [59]. The blue emission band is assigned to oxygen vacancies in ZnO, located at ~ 450 nm. These emissions are due to a variety of vacancies and interstitial defects, mostly associated with surfaces or grain boundaries [60]. The blue emission is probably identified with the defects of PdO that is immersed in the matrix generated by the Pd nanoparticles. Furthermore, we observe the effect of TT, due to the corresponding Gaussian (blue line), showing a notorious symmetry which is explained by the disappearance of the contaminants. The effect of PdO in this region is not observed to emit in the Vis region. Clearly, this transition must be associated with deep traps and the BV–BC electronic transition observed in inorganic materials. The geometric duality of these Gaussians is associated with a decrease in native crystalline intrinsic defects [61]. Fig. 10b shows the theoretical intensity curve that displays a small but significant shift towards higher energy with respect to the Gaussian experimental curve. Considering the fact that optical phenomena in crystals are complex, it is necessary to include the different interactions associated with ionic packing. Despite this factor, it was possible to use the Maxwell–Boltzmann statistics considering vacancies and interstices as corpuscles and neglecting the long and short term [12,18,20,62].

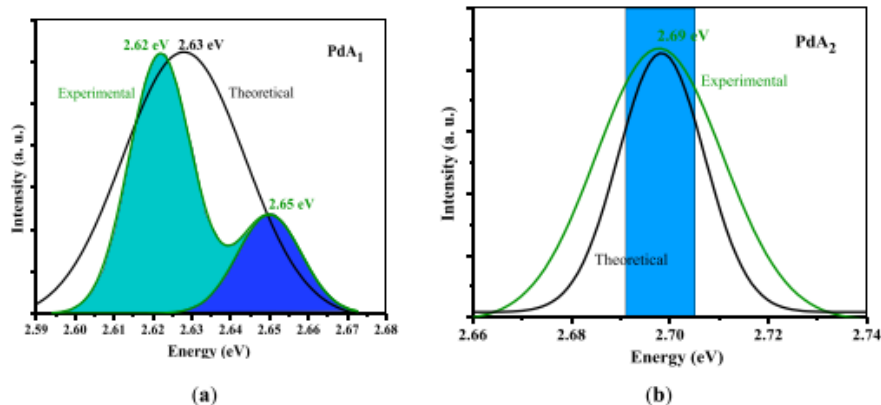


Fig. 10. Experimental and theoretical PL spectrum of (a) PdA₁ and (b) PdA₂ nanoparticles in the Vis region.

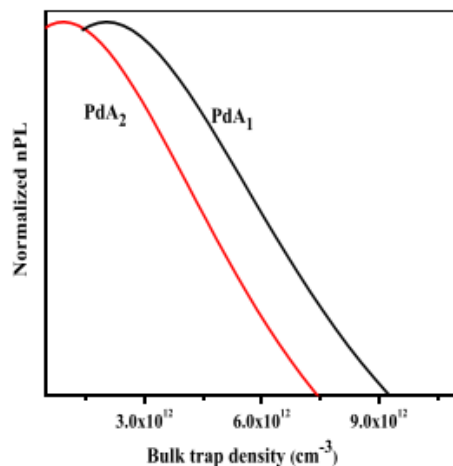


Fig. 11. PL dependence on trap density and surface recombination velocity.

Fig. 11 displays the PL dependence on trap density and surface recombination velocity. These results are generally concerned with high lifetime, low PdA₁ $\sim 2.04 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, and PdA₂ $\sim 9.65 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. However, surface recombination varies widely even in high lifetime in PdA₁ and PdA₂ crystals because it depends on the state of the surface (i.e., bare), passivated phenomenon, contaminated materials, and oxidation, among others [63].

4. Conclusions

The transition of Pd nanoparticles was examined in this report. The technique shown here is based on green chemistry, which is relatively low in energy consumption. Furthermore, we investigated the morphological, structural, and optical properties. The essential objective was to understand the chemical kinetic mechanism for the direct creation of nanocrystals. The mentioned properties that this material

presents here are worth investigating carefully. It is demonstrated that the technique applied here provides excellent and satisfactory experimental results and allows for the application of a simple theoretical model that enables a rough comparison of these experimental, theoretical analyses.

Funding

This publication was funded by VIEP-BUAP.

CRediT authorship contribution statement

V. Carranza Téllez: Conceptualization. M. Chávez Portillo: Formal analysis, Visualization. H. Juárez Santiesteban: Project administration, Funding acquisition. All authors have read and agreed to published version of the manuscript. M. Pacio Castillo: Investigation, Project administration, Funding acquisition. A. Cortes Santiago: Investigation. M.A. Mora-Ramírez: Writing - review & editing. H. Azucena Coyotecatl: Methodology. O. Portillo Moreno: Conceptualization, Methodology, Supervision, Writing - original draft.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] C.C. Ndaya, N. Javahiraly, A. Brioude, Recent advances in palladium nanoparticles-based hydrogen sensors for leak detection, *Sensors* (2019) 19.
- [2] B. Singh, S. Arya, A. Sharma, P. Mahajan, J. Gupta, A. Singh, S. Verma, P. Bandharia, V. Bharti, Effect of Pd concentration on the structural, morphological and photodiode properties of TiO₂ nanoparticles, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 65–74, <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01095-5>.
- [3] S.Y. Liu, Y.T. Shen, C.Y. Chiu, S. Rej, P.H. Lin, Y.C. Tsao, M.H. Huang, Direct synthesis of palladium nanocrystals in aqueous solution with systematic shape evolution, *Langmuir* 31 (2015) 6538–6545, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01337>.
- [4] L.J. Chen, C.C. Wan, Y.Y. Wang, Chemical preparation of Pd nanoparticles in room temperature ethylene glycol system and its application to electroless copper deposition, *J. Colloid Interface Sci.* 297 (2006) 143–150, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.10.029>.
- [5] M. Kracker, C. Worsch, C. Rüsel, Optical properties of palladium nanoparticles under exposure of hydrogen and inert gas prepared by dewetting synthesis of thin-sputtered layers, *J. Nanoparticle Res.* 15 (2013) 1–10, <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1594-5>.

- [6] D. Berger, G.A. Trăstaru, B.Ş. Vasile, I. Jitaru, C. Matei, Palladium nanoparticles synthesis with controlled morphology obtained by polyol method, *UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.* 72 (2010) 113–120.
- [7] W. Niu, L. Zhang, G. Xu, Shape-controlled synthesis of single-crystalline palladium nanocrystals, *ACS Nano* 4 (2010) 1987–1996, <https://doi.org/10.1021/nn100093y>.
- [8] L. Bisson, C. Boissière, L. Nicole, D. Grosso, J.P. Jolivet, C. Thomas, D. Uzio, G. Berhaut, C. Sanchez, Formation of palladium nanostructures in a seed-mediated synthesis through an oriented-attachment-directed aggregation, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2668–2678, <https://doi.org/10.1021/cm803421v>.
- [9] T. Sun, Z. Zhang, J. Xiao, C. Chen, F. Xiao, S. Wang, Y. Liu, Facile and green synthesis of palladium nanoparticles-graphene-carbon nanotube material with high catalytic activity, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1–6, <https://doi.org/10.1038/srep02527>.
- [10] O.P. Moreno, R.G. Pérez, R.P. Merino, M.C. Portillo, M.N.M. Specia, M. H. Hernández, S.S. Saucedo, E.R. Rosas, Growth of Sm(OH)3 nanocrystals by chemical bath deposition and its thermal annealing treatment to Sm2O3, *Optik* 135 (2017) 70–78, <https://doi.org/10.1016/j.jlleo.2017.01.077>.
- [11] M. Chávez Portillo, R. Viveros Gutiérrez, M.A. Mora Ramírez, V. Carranza Téllez, H. Juárez Santesteban, A. Cortez Santiago, M. Pacio Castillo, O. Portillo Moreno, Structural properties of Sulfur Copper (CuS) nanocrystals grown by chemical bath deposition, *Optik* (2020), 164518, <https://doi.org/10.1016/j.jlleo.2020.164518>.
- [12] M. Chávez Portillo, O. Portillo Moreno, E. Rubio Rosas, M. Zamora Tototzintle, R. Palomino Merino, G. Hernández Téllez, R. Gutiérrez Pérez, Optical and structural properties of Er2O3-ErOOH powder grown by chemical bath, *Mater. Lett.* 151 (2015) 134–137, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.042>.
- [13] L.S. De la Rosa, R.G. Pérez, R.P. Merino, M.A. Mora-Ramírez, V.C. Téllez, M.P. Castillo, H. J. Santesteban, A.C. Santiago, O.P. Moreno, Synthesis of holmium oxide (Ho2O3) nanocrystal by chemical bath deposition, *Optik* 216 (2020), 164875, <https://doi.org/10.1016/j.jlleo.2020.164875>.
- [14] S. Qingming, M. Qianbao, S. Jianjun, J. Liping, Z. Jian-Rong, H. Wenhua, Z. Jun-Jie, Morphology-controlled synthesis of palladium nanostructures by sono-electrochemical method and their application in direct alcohol oxidation, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 1267–1273, <https://doi.org/10.1021/jp807881s>.
- [15] B.H. Xia, H.X. Zhang, C.M. Che, K.H. Leung, D.L. Phillips, N. Zhu, Z.Y. Zhou, Metal-metal interactions in heterobimetallic d8-d10 complexes. Structures and spectroscopic investigation of [M^{M'}(μ-dcpm)2(CN)2]+ (M' = Pt, Pd; M^{M'} = Cu, Ag, Au) and related complexes by UV-vis absorption and resonance Raman spectroscopy and ab initio cal, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 10362–10374, <https://doi.org/10.1021/ja035532s>.
- [16] A.B. Djurišić, Y.H. Leung, K.H. Tam, L. Ding, W.K. Ge, H.Y. Chen, S. Gwo, Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: influence of excitation wavelength, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006), <https://doi.org/10.1063/1.2182096>.
- [17] B. Anzaldo Olivares, O.P. Moreno, G.H. Téllez, E.R. Rosas, F.J.M. Bustamante, M. E. Castro Sánchez, P. Sharma, A. Mendoza, R.G. Pérez, Green emission band induced by crystal defects in halogenated (-Br, -Cl, -F) chiral imines with a benzo [b]thiophene-based moiety, *Opt. Mater.* 94 (2019) 337–347, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.06.007>.
- [18] O. Portillo-Moreno, R. Palomino-Merino, G. Hernández-Téllez, G.E. Moreno-Morales, M. Mora-Ramírez, E. Rubio-Rosas, A. Mendoza, R. Gutiérrez-Pérez, Morphological, structural and optical analysis of green, red and yellow emission bands in new chiral imines with a benzothiofene moiety, *Opt. Mater.* 93 (2019) 30–38, <https://doi.org/10.1016/j.jlleo.2019.04.063>.
- [19] A.S. Sánchez, O. Portillo Moreno, G. Hernández Téllez, G.E. Moreno Morales, G. Juárez Díaz, M. Chávez Portillo, A. Ramírez, R. Gutiérrez Pérez, Optical and morphological changes in the solid state of chiral imines bearing halogen substituents (F, Cl, and Br), *Mater. Lett.* 189 (2017) 313–316, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.11.053>.
- [20] D. Gutiérrez-Argüelles, M.C. Portillo, O. Portillo-Moreno, R. Palomino-Merino, M. A. Mora-Ramírez, E. Rubio-Rosas, G. Hernández-Téllez, R. Gutiérrez-Pérez, Maxwell-Boltzmann statistics applied in the study of photoluminescent emission bands in the (S)-(-)-1-(4-bromophenyl)-N-1,2,3,4-(tetrahydro-1-naphthyl) methanimine organic crystals, *Opt. Mater.* 96 (2019), 109307, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109307>.
- [21] M.C. Portillo, O.P. Moreno, R.G. Pérez, R.P. Merino, H.S. Juárez, S.T. Caupa, E. R. Rosas, Characterization and growth of doped-PbS in situ with Bi3+, Cd2+ and Er3+ ions by chemical bath, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 72 (2017) 22–31, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.09.012>.
- [22] K. Kendall, A.D. Roberts, Van der Waals forces influencing adhesion of cells, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 370 (2015) 20140078, <https://doi.org/10.1098/rstb.2014.0078>.
- [23] M. Kowacz, M. Prieto, A. Putnis, Kinetics of crystal nucleation in ionic solutions: electrostatics and hydration forces, *Geochim. Cosmochim. Acta* 74 (2010) 469–481, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.10.028>.
- [24] G. Milazzo, Tables of standard electrode potentials, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 261C, <https://doi.org/10.1149/1.2131790>.
- [25] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, first ed., M. Dekker, New York, 2017, ISBN 9780824772918.
- [26] J. Cookson, The preparation of palladium nanoparticles, *Platin. Met. Rev.* 56 (2012) 83–98.
- [27] A. McPherson, J.A. Gavira, Introduction to protein crystallization, *Acta Crystallogr. Sect. F Structural Biol. Commun.* 70 (2014) 2–20.
- [28] Z. Luo, A.W. Castleman, S.N. Khanna, Reactivity of metal clusters, *Chem. Rev.* 116 (2016) 14456–14492.
- [29] O.P. Moreno, R.G. Pérez, R.P. Merino, M.C. Portillo, G.H. Téllez, E.R. Rosas, M. Z. Tototzintle, CeO2 nanoparticles growth by chemical bath and its thermal annealing treatment in air atmosphere, *Optik* 148 (2017) 142–150, <https://doi.org/10.1016/j.jlleo.2017.08.133>.
- [30] M. Scimeca, S. Bischetti, H.K. Lamsira, R. Bonfiglio, E. Bonanno, Energy dispersive X-ray (EDX) microanalysis: a powerful tool in biomedical research and diagnosis, *Eur. J. Histochem.* 62 (2018) 89–99, <https://doi.org/10.4081/ejh.2018.2841>.
- [31] S. Ghosh, L. Manna, The many “faces” of halide ions in the chemistry of colloidal inorganic nanocrystals, *Chem. Rev.* 118 (16) (2018) 7804–7864.
- [32] H. Chen, G. Wei, A. Ispas, S.G. Hickey, A. Eychmüller, Synthesis of palladium nanoparticles and their applications for surface-enhanced Raman scattering and electrocatalysis, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 21976–21981, <https://doi.org/10.1021/jp106623y>.
- [33] M. Saariisto, T. Brodin, S. Balshine, M.G. Bertram, B.W. Brooks, S.M. Ehlman, E. S. McCallum, A. Sih, J. Sundin, B.B.M. Wong, et al., Direct and indirect effects of chemical contaminants on the behaviour, ecology and evolution of wildlife, *Proc. R. Soc. B Biol. Sci.* 285 (2018), 20181297, <https://doi.org/10.1098/rspb.2018.1297>.
- [34] O.P. Moreno, R.G. Pérez, M.C. Portillo, M.E.A. García, G.E. Moreno, S.C. Cruz, E. R. Rosas, M.H. Lascano, Morphological, optical and structural analysis in CdS, CdS-CdCO3 and CdCO3 thin solid films grown by chemical bath, *Optik* 157 (2018) 388–399, <https://doi.org/10.1016/j.jlleo.2017.11.036>.
- [35] R. Gutiérrez Pérez, O. Portillo Moreno, M. Chávez Portillo, L. Chaltré Lima, R. Agustín Serrano, E. Rubio Rosas, M. Zamora Tototzintle, Synthesis of CdCO3 in situ-doped-Pb2+ grown by chemical bath, *Mater. Lett.* 160 (2015) 488–490, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.08.034>.
- [36] R. Palomino Merino, R. Gutiérrez Pérez, P. Trejo García, L. Chaltré Lima, O. Portillo Moreno, M.E. Araza García, A. Moreno Rodríguez, E. Rubio Rosas, Influence of L-tryptophan on growth and optical properties of PbS nanocrystalline thin films, *J. Nanomater.* 2018 (2018), <https://doi.org/10.1155/2018/3431942>.
- [37] F. Maurer, J. Brötz, S. Karim, M.E. Toimil Molares, C. Trautmann, H. Fuess, Preferred growth orientation of metallic fcc nanowires under direct and alternating electrodeposition conditions, *Nanotechnology* 18 (2007), <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/13/135709>.
- [38] V.V. Sobolev, D.O. Mordas, V.V. Sobolev, Optical spectra of palladium oxide, *Glass Phys. Chem.* 29 (2003) 360–363, <https://doi.org/10.1023/A:1025116708801>.
- [39] P.X. Chow, G. Cheng, G.S.M. Tong, C. Ma, W.M. Kwok, W.H. Ang, C.Y.S. Chung, C. Yang, F. Wang, C.M. Che, Highly luminescent palladium(II) complexes with sub-millisecond blue to green phosphorescent excited states. Photocatalysis and highly efficient PSF-OLEDs, *Chem. Sci.* 7 (2016) 6083–6098, <https://doi.org/10.1039/c6sc00462h>.
- [40] J. Liu, H. He, D. Xiao, S. Yin, W. Ji, S. Jiang, D. Luo, B. Wang, Y. Liu, Recent advances of plasmonic nanoparticles and their applications, *Materials* 11 (2018) 1833, <https://doi.org/10.3390/ma11101833>.
- [41] K.H. Leong, H.Y. Chu, S. Ibrahim, P. Saravanan, Palladium nanoparticles anchored to anatase TiO2 for enhanced surface plasmon resonance-stimulated, visible-light-driven photocatalytic activity, *Belltech J. Nanotechnol.* 6 (2015) 428–437, <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.43>.
- [42] Y. Xiong, B. Wiley, J. Chen, Z.Y. Li, Y. Yin, Y. Xia, Corrosion-based synthesis of single-crystal Pd nanoboxes and nanocages and their surface plasmon properties, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 7913–7917, <https://doi.org/10.1002/anie.200502722>.
- [43] A. Bamaajad, M. Madkour, Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under UV and visible light irradiation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 7146–7158.
- [44] A.B. Dahlin, N.J. Wittenberg, F. Höök, S.H. Oh, Promises and challenges of nanoplasmonic devices for refractometric biosensing, *Nanophotonics* 2 (2013) 83–101, <https://doi.org/10.1515/nanoph.2012-0026>.
- [45] B.H. Van, P. Van Ben, T.M. Thi, H.N. Nhat, Absorption and radiation transitions in Mn 2+(3d 5) configuration of Mn-doped ZnS nanoparticles synthesized by a hydrothermal method, *J. Mater.* 2013 (2013) 1–9, <https://doi.org/10.1155/2013/716452>.
- [46] T.M. Soini, N. Rösch, Size-dependent properties of transition metal clusters: from molecules to crystals and surfaces-computational studies with the program PARAGAUSS, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 28463–28483, <https://doi.org/10.1039/c5cp04281j>.
- [47] I. Studenyak, M. Kranj, M. Kurik, Urbach rule in solid state physics, *Int. J. Optic. Appl.* 4 (2014) 76–83, <https://doi.org/10.5923/ij.optics.20140403.02>.
- [48] F. Samavat, F. Mahmoodi, P. Taravati Ahmad, M. Faraz Samavat, M. Hossein Tavakoli, S. Hadidchi, Effect of annealing temperature on the optical properties of palladium thin film, *Open J. Phys. Chem.* 2 (2012) 103–106, <https://doi.org/10.4236/ojpc.2012.22014>.
- [49] X. Zhao, Y. Zhao, J. Zhang, X. Li, A highly active multi-useable palladium pyridylfluorene film-based catalyst for C-C cross-coupling reactions, *Appl. Organomet. Chem.* 29 (2015) 840–845, <https://doi.org/10.1002/aoc.3391>.
- [50] F. Song, A.L. Garner, K. Koide, A highly sensitive fluorescent sensor for palladium based on the allylic oxidative insertion mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12354–12355, <https://doi.org/10.1021/ja073910q>.
- [51] J.G. Malecki, A. Maroń, Spectroscopic, structure and DFT studies of palladium(II) complexes with pyridine-type ligands, *Transit. Met. Chem.* 36 (2011) 297–305, <https://doi.org/10.1007/s11243-011-9469-z>.
- [52] P.M. Trejo-García, R. Palomino-Merino, J. De la Cruz, J.E. Espinosa, R. Aceves, E. Moreno-Barbosa, O.P. Moreno, Luminescent properties of Eu3+-doped hybrid SiO2-PMMA material for photonic applications, *Micromachines* 9 (2018), <https://doi.org/10.3390/mi9090441>.
- [53] S.D. Jackson, Cross relaxation and energy transfer upconversion processes relevant to the functioning of 2 μm Tm3+-doped silica fibre lasers, *Optic Commun.* 230 (2004) 197–203, <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2003.11.045>.

- [54] C. Wang, J. Sun, H. Gou, S. Wang, J. Zhang, X. Tao, Intrinsic defects and their effects on the optical properties in the nonlinear optical crystal CdSIP2: a first-principles study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 9558–9565, <https://doi.org/10.1039/c7cp01312d>.
- [55] O.P. Moreno, F.J.M. Bustamante, M.C. Portillo, G.E.M. Morales, G.H. Téiles, A. S. Sánchez, M.E.A. García, E.R. Rosas, P. Sharma, R.G. Pérez, Photoluminescent green emission band induced by the systematic change of -ch 3 , -och 3 and naphthyl groups in chiral imines, *Cryst. Growth Des.* 18 (2018) 660–668, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00851>.
- [56] D. Thapa, J. Huso, J.L. Morrison, C.D. Corlewski, M.D. McCluskey, L. Bergman, Achieving highly-enhanced UV photoluminescence and its origin in ZnO nanocrystalline films, *Opt. Mater.* 58 (2016) 382–389, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.05.008>.
- [57] A. Janotti, C.G. Van De Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009), <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>.
- [58] Z. Feng, Y. Lu, Y. Gao, G. Chen, J. Zheng, Z. Guo, Y. Lin, Z. Chen, Effect of carrier localization and shockley-read-hall recombination on the spatial distribution of electroluminescence in InGaN LEDs, *IEEE Photonics J* 10 (2018), <https://doi.org/10.1109/JPHOT.2018.2880319>.
- [59] T.T. Hao Tam, N.D. Hung, N.T.K. Lien, N.D. Trung Kien, P.T. Huy, Synthesis and optical properties of red/blue-emitting Sr2MgSi2O7:Eu3+/Eu2+ phosphors for white LED, *J. Sci. Adv. Mater. Devices* 1 (2016) 204–208, <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.06.009>.
- [60] S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson, One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 470, <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-470>.
- [61] M. Moshe, I. Levin, H. Aharoni, R. Kupferman, E. Sharon, Geometry and mechanics of two-dimensional defects in amorphous materials, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 112 (2015) 10873–10878, <https://doi.org/10.1073/pnas.1506531112>.
- [62] Y. Zhang, X. Wen, Y. Feng, T. Sanyth, S. Huang, S. Shrestha, G. Conibeer, Study on the ultrafast carrier dynamics in the bulk In0.26SbGaN thin film, in: *Proceedings of the Energy Procedia*, vol. 84, Elsevier Ltd, 2015, pp. 165–175.
- [63] D. Debuf, Y. Shrivastava, A. Dunn, General analytic solution to the Shockley-Read-Hall rate equations with a single-level defect, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 65 (2002) 1–16, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.245211>.



Contents lists available at ScienceDirect

Optik

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijleo

Original research article

Javelin-like, quasi-spherical, dendrite-like and rod-like complex nanostructures of BaCO₃ growth by chemical bath deposition technique

V. Carranza Téllez^a, L. Serrano de la Rosa^b, M. Chávez Portillo^a, M. A. Mora-Ramírez^c, H. Juárez Santiesteban^a, M. Pacio Castillo^a, O. Portillo Moreno^{c,*}

^a Centro De Investigación En Dispositivos Semiconductores, Del Instituto De Ciencias De La Universidad Autónoma De Puebla, Av. 14 Sur Col Jardines De San Manuel, Ciudad Universitaria, Puebla, Pue., Mexico

^b Instituto De Física, Benemérita Universidad Autónoma De Puebla, Apdo. Postal J-48, Puebla, Puebla, 72570, Mexico

^c Lab. Mat. Sci., Facultad De Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma De Puebla, Av. 14 Sur Col Jardines De San Manuel, Ciudad Universitaria, Puebla, CP72570, Puebla, Mexico



ARTICLE INFO

Keywords:

Javelin-Like
Dendrite-like
Nanomaterials
Rhombohedral
Crystalline phase

ABSTRACT

Barium carbonate (BaCO₃) nanocrystals were synthesized at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ by Chemical Bath Deposition technique in the absence of additives. Chemical kinetic mechanism analysis is presented to understand the formation of the BaCO₃ nanocrystal associated with the Ba²⁺ and CO₃²⁻ ions. The BaCO₃ nanocrystals were thermally annealing treated at $-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (BaCO₃-TT) and the corresponding thermal effects on morphology, grain size, dislocation density (δ), and crystalline phase, were studied. We identified javelin-like, quasi-spherical, and rod-like complex nanostructures by Scanning Electron Microscopy (SEM). We found that the thermal annealing treatment produces a drastic change in morphology, presenting change to dendrite-like complex nanostructures. The FTIR spectra were recorded, both BaCO₃ and BaCO₃-TT exhibit the same frequency absorptions bands. Those bands at -855 cm^{-1} , -693 cm^{-1} , and -1090 cm^{-1} are assigned to out-of-plane bending vibrations of CO₃²⁻ ion while the frequency absorption band at -1411 cm^{-1} is connected with the asymmetric stretching vibration of CO₃²⁻ ion. BaCO₃ powders have a rhombohedral crystalline phase, maintaining this crystalline phase even with thermal annealing treatment, confirming the thermal stability of this material. The calculated strain values -2.141×10^{-3} and -1.15×10^{-3} , and the dislocation density $-1.15 \times 10^{-3}\text{ lines m}^{-2}$ and $-2.29 \times 10^{-15}\text{ lines m}^{-2}$ justify the observed crystalline defects of BaCO₃ and BaCO₃-TT nanocrystals.

1. Introduction

In the last decades, the synthesis of different inorganic nanoparticles, with dimensions of $\sim 3\text{--}80\text{ nm}$, has gained considerable attention due to diverse potential innovative applications on industry and technology [1]. This part is supported owing to the different morphological and structural properties in these inorganic materials. The corresponding arrangements vary from tens to hundreds of

* Corresponding author.

E-mail address: oportillo@yahoo.com.mx (O.P. Moreno).

<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165316>

Received 3 May 2020; Accepted 24 July 2020

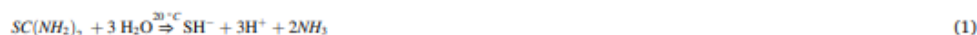
Available online 29 July 2020

0030-4026/© 2020 Elsevier GmbH. All rights reserved.

atoms, and form multidimensional complex nanostructures [2]. In particular, the orthorhombic Barium Carbonate (BaCO_3) mineral belongs to this wide range of inorganic materials, generating interest over its morphological and complex nanostructures [3]. BaCO_3 crystals can be used in the production of optical glasses, pigments, electric condensers, ceramic materials, and superconductors [4], and another wide variety of applications. Although the kinetics of growth and crystalline design is complex, it is worth mentioning that the parameters that control the morphology are associated with structure, grain size, distribution of crystals, stacking faults, and interplanar distances, among others [5]. Then, it is interesting to understand the chemical kinetic mechanism of crystalline growth of BaCO_3 nanocrystal, considering the development for new methods of design of crystals [6,7], as well as control of growth parameters, with the aim of to provide insights in one of the most active fields of inorganic materials science [8]. From the chemical synthesis of BaCO_3 nanocrystals emerges different morphologies: sphere-like, dendrite-like, dumbbell-like, spindle-like, pencil-like, needle-like, building blocks, flower-like and shuttle-like petals that considerably attract the attention and surprisingly have been subjected to a careful investigation [9–11]. BaCO_3 material is known as a thermodynamically most stable crystal modification among metal carbonates (e.g., CdCO_3). Like other alkaline crystal chemical species, BaCO_3 has orthorhombic, cubic, and hexagonal crystal phases [12, 13]. The orthorhombic crystalline phase of BaCO_3 is the only stable phase at room temperature, but little is known about the structure of their high-temperature rhombohedral polymorphs. The most common methods for the chemical-physical crystal growth of BaCO_3 nanocrystals are: reversed micelle [14], ultrasonic [15], gas diffusion [3], hydrothermal [11], mineralization process [10], composite-hydroxide-mediated [16], self-organized formation, and electrodeposition [17,18]. Therefore, a practical method to synthesize metal carbonate with novel morphologies and different structural properties is still a challenge [19,20]. The chemical dynamics can be properly registered by choice of metal; in this paper, we selected the Ba^{2+} ion. In this paper, we concentrate on the synthesis of BaCO_3 using the CBD technique. This technique has been chosen because is one of the most promising routes due to some expected advantages [21–23]. It is based on the use of simple equipment, easy-to-control chemical reagents, and to carry out a preliminary investigation of morphological and structural properties registered in our experimental results.

2. Chemical reactions and experimental details

The CBD technique is suitable for producing thin solid films, for being straightforward, versatile and easy to control the parameters associated with crystalline growth and design: temperature, reaction time, pH, and stirring, the proportion of the volumes and concentration of the reagent's progenitors [21,22,24,25]. The following proposed reaction mechanism explains the chemical kinetics of the BaCO_3 crystal growth. First, the hydrolysis of thiourea $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ yields the formation in the aqueous solution of SH^- and CO_3^{2-} ions [12]



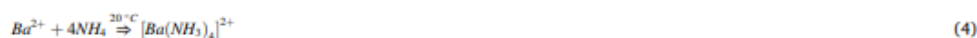
Then a slow release of $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ occurs at room temperature, due to the insolubility in the progenitors mixture under our synthesis conditions [26]



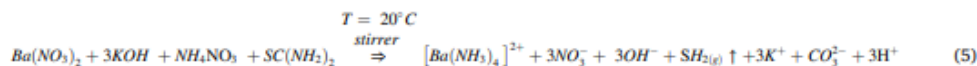
The dissociation of barium hydroxide $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in the reaction mixture is proposed in the equilibrium as



In the key stage of these chemical balances, we propose the formation of the complex intermediate ion $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ according to the following



The alkaline medium and under the conditions applied in us crystalline growth experiment, the complex ion coordination $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, the NH_3 ligands of the molecule that surrounds the central ion, is thermodynamically stable or unstable, according to the ion-size, polarization and inductive effect of the ligand. In this case, the NH_3 binder is generated in-situ, and tend to stabilize the coordination ion complex. Therefore, Metal-ligand association rates are usually prolonged; in the case of alkali metal cations M^{2+} , were $\text{M} = \text{Ba}^{2+}$, Cu^{2+} , Cd^{2+} , etc., they are diffusion controlled. The decomplexation reactions show slower rate constants (k_d) that are often increased by a solvent, depending on its donor number and other chemical parameters [27]. Finally, the chemical reaction that produces BaCO_3 material is specified as follows



In this case, we have



The CBD is based on the formation of a solid phase from solution, which involves the nucleation and nanoparticle growth. This

process has been described through the LaMer burst nucleation and following Ostwald-ripening to describe the change in the particle size [28]. The nanometer-sized nucleus (nano-nucleus) precursors of $\text{Ba}(\text{OH})_2$ formation occurs first, and then the sample is dissolved after further addition of NH_4NO_3 aqueous solution to obtain $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ complex-coordination ion [29]. In this regard, detailed studies of the thermodynamic data of coordination complexes in which different ligands surround the central ion have been reported in

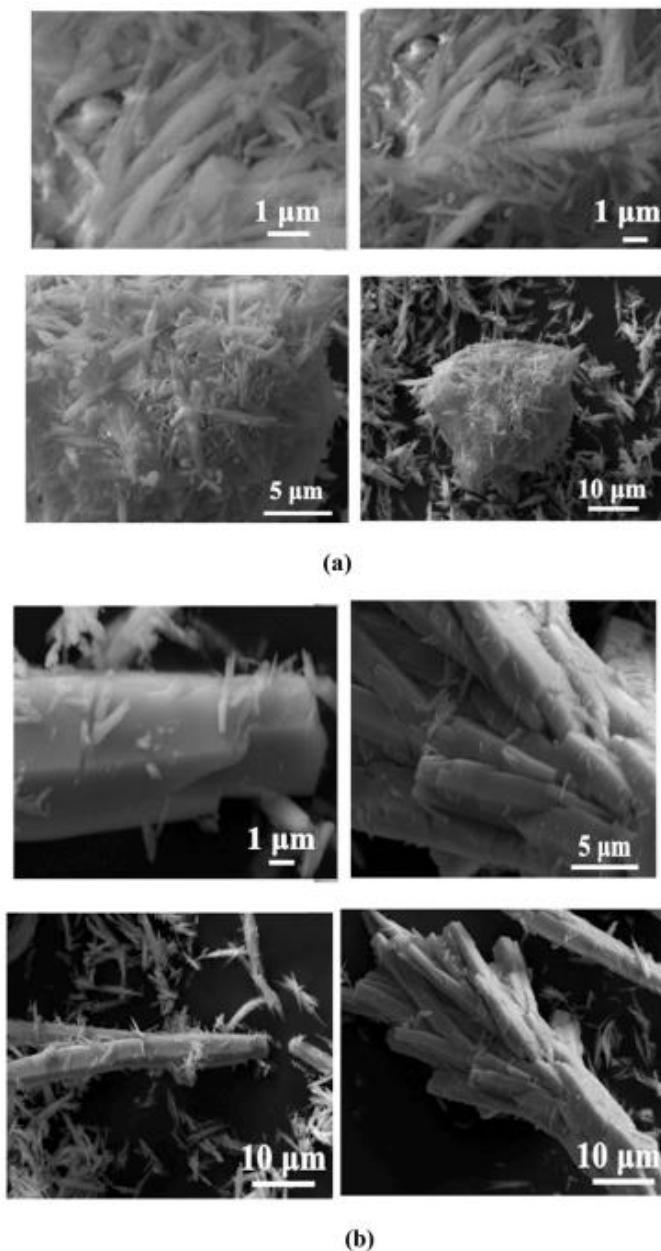


Fig. 1. SEM images of BaCO_3 and $\text{BaCO}_3\text{-TT}$ powders registered at three different magnifications (1 μm , 5 μm and 10 μm).

various papers. However, the kinetic lability of the metal-ligand-molecules interaction is much less investigated [27]. The complex-coordination ion is generated, and the Ba_2^+ ion is slowly released from the complex ion; the chemical kinetics of this phenomenon requires a detailed approach that will be investigated. Next, Ba_2^+ ions are combined with the CO_3 ion generating small nano-colloids of $BaCO_3$. The crystal formation occurs slowly; when small crystals are generated, a reduction of the surface is observed. Then the kinetic dissolution speed reduces drastically [30]. The crystal growth of $BaCO_3$ can be influenced by some parameters such as the morphology, boundaries grains, crystal phase, crystal size distribution, defect crystalline [31], which provide substantial information about the material, like its morphology, structure and some optical properties.

Moreover, the chemical synthesis of $BaCO_3$ material was performed by CBD technique, applying a precipitation method without adding additives, using the aqueous solutions of $Ba(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ (0.2 M), KOH (0.1 M), NH_4NO_3 (1.2 M), $SC(NH_2)_2$ (0.1 M) as described in our previous works [12,13,21–25]. The aqueous solutions were mixed in the order mentioned above under constant pH, mechanical stirring, and reaction temperature. The chemical synthesis conditions were the same that previously reported by us [21–23,25], and keeping the solution temperature at $\sim 20^\circ C$ during ~ 24.0 h. The obtained precipitated was white, and subsequently washed several times with deionized water and dried at room temperature. These powders were subject to thermal annealing treatment (TT) at $\sim 500^\circ C$ for 1 h. The images of the surface morphology of both powders were achieved by Scanning Electron Microscopy (SEM) technique utilizing a Voyager II X-ray quantitative microanalysis in a 1100/1110 SEM system from Noran Instruments. We obtain the FTIR spectrum using a Perkin Elmer spectrophotometer in the wavelength region of ~ 500 – 4000 cm^{-1} . The characterization of Crystalline structure was done by X-ray Diffraction (XRD) patterns registered in a Siemens D500 diffractometer, using the Cu K α line.

3. Discussion

We investigate the surface morphology evolution of $BaCO_3$ and $BaCO_3$ -TT complex crystals by the SEM technique. Fig. 1(a) shows images registered by SEM at three different magnifications (1 μm , 5 μm , and 10 μm). SEM images result in javelins, quasi-spherical, and rod-like complex nanostructures. Fig. 1(b) shows some dendrite-like nanostructures. These have well-defined crystallographic facets, more specifically, regular prismatic nanocrystals. The growth process of crystal should lead to the observed nanocrystal, which is self-assembled from javelins and quasi-spherical nanostructures through a crystal growth process of the precursor nano-colloids. The assembly process during the crystalline growth was self-regulated for the temperature-reaction [8]. Several studies on the surface energy of some materials show the formation of a spherical aggregate is likely as it maintains minimum surface exposition, and this characteristic is decisive for its thermodynamic stability in these materials and, in particular, the $BaCO_3$ compound [10]. In our opinion, these nanoparticles condense among themselves, generating conglomerates that acquire more excellent thermodynamic stability, minimizing their crystalline energy. According to SEM images, when thermal annealing treatment was applied, the morphologies changed from javelin to dendrite-like nanostructures. This morphological phenomenon was observed before, with the difference that the critical parameter on morphology was the solution concentration [3]. All of these dendrite-like, javelins-like, and quasi-spherical complex nanostructures, made up of small conglomerates of javelins, are named according to the classification as second order-compositions [9].

Fig. 2 shows the FTIR spectra of $BaCO_3$ and $BaCO_3$ -TT crystals recorded in the ~ 500 – 4000 cm^{-1} region. The frequency absorption bands are assigned to CO_3^{2-} ions at ~ 400 – 3600 cm^{-1} . It is well known that the CO_3^{2-} ion frequency absorptions bands have D_{3h} symmetry [32]. The observed strong frequency absorption bands located at ~ 1600 – 2000 cm^{-1} region, are due to stretching aldehydes ($-CO-H$), ketones ($>C=O$), carboxylic acids ($-CO-OH$), and other groups that absorb in this region, out of plane bending in-plane bending vibrations located at $\sim 1411\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1098\text{ cm}^{-1}$, $\sim 855\text{ cm}^{-1}$, $\sim 693\text{ cm}^{-1}$, $\sim 512\text{ cm}^{-1}$, $\sim 454\text{ cm}^{-1}$ [24] are in-plane and out-of-plane bending of CO_3^{2-} . According to eq. (1) CO_3^{2-} ion, in alkaline medium, there is the thermodynamic probability that undergoes atomic rearrangement generating the ions mentioned above according to

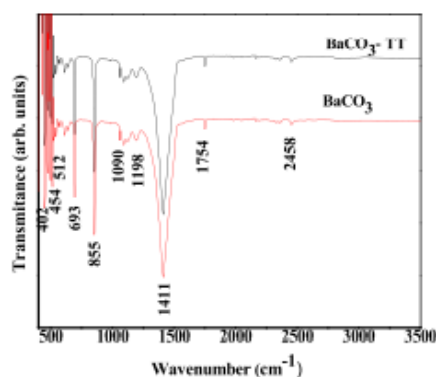


Fig. 2. FTIR spectra of (a) $BaCO_3$ and (b) $BaCO_3$ -TT synthesized by Chemical Bath Deposition technique.



The FTIR spectra of BaCO_3 shows frequency absorptions bands situated at $\sim 855 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 693 \text{ cm}^{-1}$, and $\sim 1411 \text{ cm}^{-1}$, identified as a characteristic frequency absorption bands of CO_3^{2-} ion. These bands correspond to out-of-plane bending vibrations of CO_3^{2-} ion. The experimentally obtained absorption bands at $\sim 400\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$ region were caused by CO_3^{2-} ion and the asymmetric and symmetric C-O stretching [16]. The frequency absorptions bands at $\sim 693 \text{ cm}^{-1}$ are attributed to the in-plane bending and out-of-plane bending modes (assigned to the bending out of plane vibrations) of CO_3^{2-} . While the weak band at $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$ is attributed to the symmetric C-O stretching vibration [16]. The higher frequency absorptions bands at $\sim 1411 \text{ cm}^{-1}$ for BaCO_3 , are connected with the asymmetric stretching vibration at $\sim 855 \text{ cm}^{-1}$ and are assigned to be out of plane bending vibrations and in-plane bending vibrations, respectively. Also, we detected a weak, narrow absorption band at about $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$ for BaCO_3 . It is worth to note that these vibrations were shifted from the higher wavenumbers to the lower ones for BaCO_3 , due to the covalent bonding of Ba^{2+} cations and the CO_3^{2-} complexes that cause changes in the efficient masses of the oscillating atomic groups [33,34]. The main spectral features are similar in both samples, except for the intensity of the range $\sim 1754\text{--}2488 \text{ cm}^{-1}$ frequency absorptions bands.

The structural changes of crystal were examined with Bragg's law. Fig. 3 shows the XRD diffractograms of BaCO_3 and $\text{BaCO}_3\text{-TT}$ nanocrystals, considering a 2θ ($\sim 5^\circ\text{--}80^\circ$) angular range. The BaCO_3 and $\text{BaCO}_3\text{-TT}$ samples do not show significant differences in the planes and crystalline phase. The sharp diffraction demonstrates the formation of a single-crystalline phase. Therefore, all the diffraction planes can be assigned to pure orthorhombic BaCO_3 (ICCD reference code: PDF 04-015-3221). The diffraction plane (111) is the strongest, suggesting that the BaCO_3 and $\text{BaCO}_3\text{-TT}$ crystals were well oriented and grew mainly along the (111) crystalline plane. This behavior is similar to other experimental results obtained under different synthesis conditions [3,8,20,32]. The strong (111) diffraction reflection is a characteristic of the preferential orientation of the lattice crystalline planes. Although this structural behavior is associated in the case of the dots grow over a critical size, they become most thermodynamically stable with the c-axis vertical [35]. Such preferred orientation is dependent on the crystal growth mechanism associated with the parameters: temperature, nature of the substrate, reaction time [36]. The structural phenomenon associated with the preferential orientation of some crystalline plane is generally related to the plane of minimum crystalline energy. This structural behavior also related to the parameter associated with strong crystallography-induced anisotropy [37]. The Gibbs free energy is minimized under constant stress and temperature conditions at thermal equilibrium, which generates thermodynamic stability, and this, in turn, is associated with interactions of minimal crystalline energy [38]. This crystalline phenomenon was not dependent on the crystallography-dependent surface properties

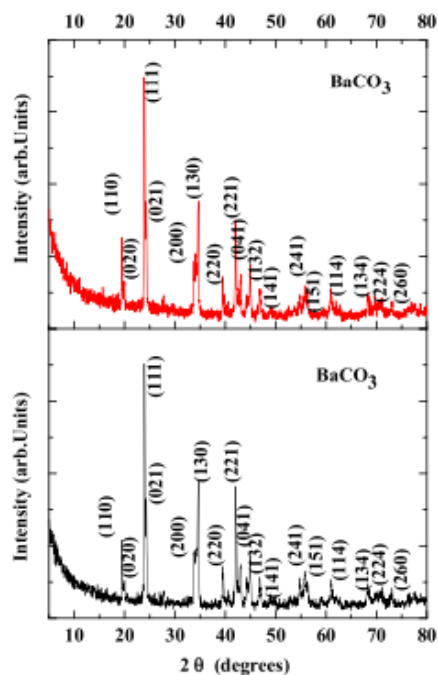


Fig. 3. XRD diffractograms of BaCO_3 and $\text{BaCO}_3\text{-TT}$ nanocrystals, identified as orthorhombic BaCO_3 crystalline phase (JCPDS 71-2394). The TT does not produce face crystalline transition with TT.

(i.e., hardness and elastic modulus). However, it was mainly attributed to various atomic planar density and interplanar spacing in different crystal planes, according to Xiao et al. [37]. The effect of the TT does not generate a change in the crystal phase, which confirms that this material is thermodynamically stable at this TT according to reports. Antao et al. [39] carried out a detailed theoretical and experimental study to find the crystalline phase transition temperature; this corresponds to 811 °C, which confirms our experimental results for the material subjected to TT of ~500 °C.

The grain size (GS) of this inorganic material is quantified analytically using the well-known Debye Scherer's formula, $GS = k\lambda / \beta \cos\theta$. Where λ is the X-ray wavelength (~0.154 Å), k the Scherer's constant ($k \sim 0.9$), and β was the full-width-at-half-maximum (FWHM) of the crystalline plane, in radians [40]. Table 1 shows the dependence of the reflection with the GS for BaCO₃ and BaCO₃-TT. It is quickly formulated that the GS is situated at ~9.57–57.77 nm and ~9.66–57.46 nm for BaCO₃ and BaCO₃-TT, respectively. According to these numerical calculations, it is possible to affirm that the TT does not produce dramatic changes in the GS, which is generally observed in various inorganic materials [41]. According to our GS experimental results, it is tentatively proposed that this material has a stable crystalline structure due to no significant changes in the TT crystalline phase were registered. However, the morphology shows significant drastic change, which allows studies in this line of research to be carried out in a simple way and makes it possible to carry out this at low temperatures, making it even more exciting.

On the other hand, tuning the particle nanosize and shape is a complex phenomenon that requires a fundamental comprehension of the interactions in the solid-state between nano-nucleus and, therefore, the nanocrystals. Antao et al. [39] performed a theoretical analysis of the structural properties in the evolution of Pmcn→R3m crystalline phase transition of BaCO₃ [39]. We use the POWD-12++ model to compare the reflections of experimental XRD diffractograms in order to find out if there is any correlation between our experimental results and the theoretical ones. Fig. 4 shows the experimental, reference, and theoretical X-ray diffraction of BaCO₃ sample. The instrument provides the XRD reference pattern, and the theoretical calculations were taken from (material-sproject.org), considering Cu as a radiation source, and the displayed diffractogram was amplified by a factor of two, to compare the results better.

In general, for any compound, the strain (ϵ) is not entirely isotropic in all materials. Hence, anisotropic ϵ is generally numerically evaluated according to $\epsilon = \beta_{hkl} / 4 \tan\theta_{hkl}$ equation [42]. It is considering that the phenomenon associated with local distortion of the lattice generates ϵ , and it contributes in-plane crystalline broadening, which agrees with our XRD results. We use the well-known Williamson-Hall (W-H) to calculate ϵ , assuming that ϵ is isotropic in all crystallographic directions. According to this, we have $\beta \cos\theta = \lambda / GS + \epsilon \lambda \sin\theta$ equation, where GS is related to the measured FWHM (β) of the diffraction crystalline planes, λ is the X-ray wavelength of the source and θ is Bragg's angle [40]. Fig. 5 shows the $\beta \cos\theta$ vs. the $\sin\theta$ plot for BaCO₃ and BaCO₃-TT nanocrystals. The ϵ strongly depends on the morphology, however in our case is different but could be assumed coherent in different morphological surfaces, according to what was observed through the SEM images. The amount of residual ϵ was obtained from the slope of the fitted line and represents the potential defects and structural distortions in the BaCO₃ and BaCO₃-TT materials. Such crystalline defects are generally associated with shrinking in the crystalline lattice constants, drastic decrease-increase in GS, and the roughness of the crystalline surface, stoichiometric ratios, grain boundaries, and stacking faults [43]. The nearly flat W-H straight lines suggest that the sample possesses little ϵ . The experimental data do not fit precisely in a straight line, which may be due to the existence of anisotropic variation in the residual ϵ . The ϵ was found minimum in the smaller particles, a trend that is difficult to achieve in the processing of material nanocrystallites. However, it has been demonstrated that a hybrid film can show an anisotropic response [44]. It is common for these materials in the solid-state to have native intrinsic crystalline defects, vacancies, and interstices. However, we will leave this for further research.

Table 1
GS of BaCO₃ and BaCO₃-TT nanocrystals of the five most intense reflections of XRD.

| BaCO ₃ | | | BaCO ₃ -TT | | |
|-------------------|--------|------------|-----------------------|-------|------------|
| 2 θ | FWHM | Grain Size | 2 θ | FWHM | Grain size |
| 19.50 | 0.127 | 63.47 | 19.49 | 0.114 | 70.15 |
| 23.96 | 0.181 | 44.64 | 19.91 | 0.297 | 27.13 |
| 24.27 | 0.226 | 35.93 | 23.94 | 0.186 | 43.54 |
| 33.81 | 0.174 | 47.47 | 24.28 | 0.184 | 43.94 |
| 34.24 | 0.497 | 16.71 | 34.12 | 0.715 | 11.61 |
| 34.65 | 0.182 | 45.59 | 34.63 | 0.189 | 43.88 |
| 39.56 | 0.188 | 44.83 | 39.54 | 0.212 | 39.67 |
| 42.08 | 0.208 | 40.76 | 42.05 | 0.209 | 40.66 |
| 42.99 | 0.240 | 35.57 | 42.99 | 0.200 | 42.69 |
| 44.33 | 0.316 | 27.09 | 44.30 | 0.372 | 23.02 |
| 44.88 | 0.3291 | 26.11 | 44.89 | 0.226 | 37.89 |
| 46.89 | 0.370 | 23.37 | 46.84 | 0.346 | 24.97 |
| 54.81 | 0.228 | 39.24 | 54.8 | 0.326 | 27.44 |
| 55.76 | 0.225 | 39.92 | 55.78 | 0.385 | 23.31 |
| 56.29 | 0.447 | 20.15 | 56.52 | 0.243 | 37.04 |
| 61.06 | 0.432 | 21.31 | 60.96 | 0.286 | 32.16 |
| 68.30 | 0.391 | 24.50 | 68.29 | 0.304 | 31.50 |
| 70.46 | 0.274 | 35.49 | 69.76 | 0.184 | 52.48 |
| 73.05 | 0.371 | 26.64 | 73.06 | 0.281 | 35.15 |

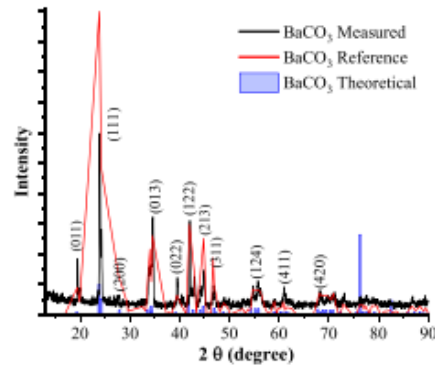


Fig. 4. Experimental, reference, and theoretical X-ray diffraction of BaCO₃ sample.

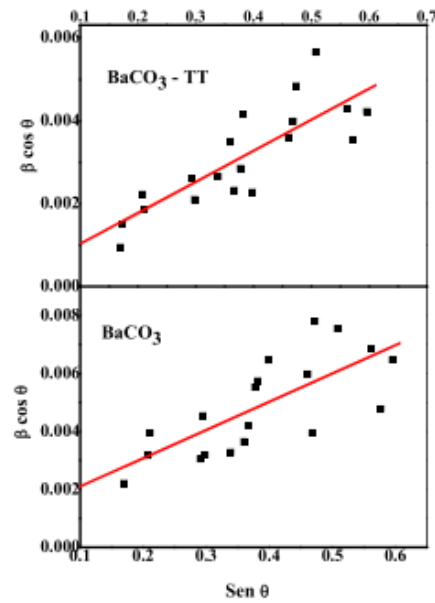


Fig. 5. $\beta \cos \theta$ vs. $\sin \theta$ spectra of BaCO₃ and BaCO₃-TT nanostructures.

Table 2
Dislocation density (δ) of BaCO₃ and BaCO₃-TT samples.

| | BaCO ₃ | BaCO ₃ -TT |
|----------------------------------|------------------------|-----------------------|
| Strain | 2.141×10^{-3} | 1.15×10^{-3} |
| δ (lines/m ²) | 2.24×10^{15} | 2.29×10^{15} |

All crystalline materials are anisotropic, and anisotropy gives rise to an orientation dependence of the elastic ϵ energy of a crystalline compound when it is placed in a non-hydrostatic stress field [38]. These effects, associated with structural behavior, are evident in our experimental results. The homogeneity and isotropy of nanocrystalline inorganic materials are no longer consistent, hence assuming that the distortion in the crystal lattice also generates deformation stress. In contrast, the deformation energy is isotropic [42], and BaCO₃ and BaCO₃-TT compounds can see this structural phenomenon [45]. The last suggest that anisotropy could be modified systematically, although this behavior will be for a more in-depth analysis to be done in due course considering the

parameters of crystal growth and in this paper is the reaction temperature. From these experimental results, the behavior in the dispersed numerical values of ϵ is tentatively explained by the crystal disorder found in these inorganic materials that induce changes in some materials with common ion associated with the intrinsic anisotropy of these materials [46]. The structural distortion in the crystalline growth causes different orientations in the crystalline structure, and this is related to the electrostatic repulsions long and short-range associated with the fundamental forces of van der Waals [47]. The length of dislocation lines per unit volume of the crystal are defined as the Dislocation density (δ) [48]. This means that higher δ values indicate lower crystallinity levels for the crystalline material. Table 2 shows the dislocation density (δ) of BaCO₃ and BaCO₃-TT nanocrystals. Are strictly in the range with standard values already reported in the literature [16].

4. Conclusions

Our report here presents preliminary results on the chemical kinetics of the preparation of the BaCO₃ inorganic material applying green technique (CBD), which is simple and easy to control in the parameters of crystal growth and design. The material is obtained at ~20 °C and subsequent thermal treatment at ~500 °C. The surface morphology registered using the SEM technique shows a drastic change in javelins-like to dendrites-like. However, the rhombohedra crystalline phase is retained, confirming its thermodynamic stability according to reported in scientific reports. On the other hand, some structural parameters are investigated to see if there are changes in this inorganic material. The gran size and stress in the BaCO₃-TT sample show a small increase compared to the BaCO₃ sample. It is essential to mention that these experimental results require other experimental characterizations left for future reports.

Declaration of Competing Interest

There is no conflict of interest among authors.

Acknowledgments

Thanks are due to Dr. Jose Ramon Eguibar (VIEP-BUAP) and M.C. Noemi Melgosa Palma (FCQ – BUAP) for facilities granted during the period that we were in quarantine by COVID-19.

References

- [1] B.L. Cushing, V.I. Kolesnichenko, C.J. O'Connor, Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, *Chem. Rev.* 104 (2004) 3893–3946.
- [2] F. Balestro, Structural properties of sub-nanometer metallic clusters, *J. Phys. Condens. Matter.* 31 (2019) 113001, <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa9899> (41pp).
- [3] S. Wu, H. Cao, S. Yin, X. Zhang, V. Chernow, Biomimetic and superhydrophobicity of BaCO₃ complex nanostructures, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 10326–10329, <https://doi.org/10.1021/ic901472a>.
- [4] F. Sha, B. Guo, J. Zhao, F. Zhang, X. Qiao, L. Ma, C. Liua, J. Zhang, Facile and controllable synthesis of BaCO₃ crystals superstructures using a CO₂-storage material, *Green Energy Environ.* 2 (2017) 401–411, <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.
- [5] J.R. Fermin, C.D. Rincón, J.A. Castro, Microstructural Analysis of AgIn₅VI₈ (VI: S, Se, Te) Ternary Semiconductors by X-Ray Diffraction, *Mater. Res.* 22 (5) (2019) 1–7, <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0752>.
- [6] P.C. Chen, G.Y. Cheng, M.H. Kou, P.Y. Shia, P.O. Chung, Nucleation and morphology of barium carbonate crystals in a semi-batch crystallizer, *J. Cryst. Growth* 226 (2001) 458–472.
- [7] M. Dadkhah, M.S. Niasari, F. Davar, A new inorganic framework in the synthesis of barium carbonate nanoparticles via convenient solid state decomposition route, *Adv. Powder Technol.* 24 (2013) 14–20.
- [8] M. Shamsipur, S.M. Pourmortazavi, S.S. Hajmirsadeghi, M. Roushani, Applying Taguchi robust design to the optimization of synthesis of barium carbonate nanorods via direct precipitation, *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 423 (2013) 35–41, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.042>.
- [9] F. Huang, Y. Shen, A. Xie, L. Zhang, W. Xu, S. Li, W. Lu, Polymorph control of a complex BaCO₃ superstructure through the cooperation of an insoluble poly(lactide) self-assembled film and soluble poly allylamine modifier, *React. Funct. Polym.* 69 (2009) 843–850, <https://doi.org/10.1016/j.reactfuncpolym.2009.08.004>.
- [10] S.H. Yu, H. Calfen, A.W. Xu, W. Dong, Complex spherical BaCO₃ superstructures self-assembled by a facile mineralization process under control of simple polyelectrolytes, *Cryst. Growth Des.* 4 (1) (2004) 33–37.
- [11] J. Xu, D. Xue, Chemical synthesis of BaCO₃ with a hexagonal pencil-like morphology, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1427–1431, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.105>.
- [12] O. Portillo-Moreno, H. Lima-Lima, R. Lozada-Morales, R. Palomino-Merino, O. Zelaya-Ángel, Cd(S_(1-x) + CO_{3x}) thin films by chemical synthesis, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 4489–4492, <https://doi.org/10.1007/s10853-005-3937-9>.
- [13] G.E. Moreno Morales, M.E. Araiza Garcia, S. Cruz Cruz, B. Rebollo Plata, O. Portillo Moreno, R. Gutiérrez Pérez, CdCO₃ nanocrystalline thin film grown by chemical bath and its transition to porous CdO by thermal annealing treatment, *Opt. – Int. J. Light Electron. Opt.* 171 (2018) 347–355, <https://doi.org/10.1016/j.jleleo.2018.06.068>.
- [14] C. Karagiozov, D. Monchilova, Synthesis of nano-sized particles from metal carbonates by the method of reversed micelles, *Chem. Eng. Proc* 44 (1) (2005) 115–119.
- [15] M.A. Alavi, A. Morsali, Syntheses of BaCO₃ nanostructures by ultrasonic method, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 833–838, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.02.006>.
- [16] T. Shahid, M. Arfan, A. Zeb, T. Bibi, T.M. Khan, Preparation and physical properties of functional barium carbonate nanostructures by a facile composite-hydroxide-mediated route, *Int. J. Nanomater. Nanotechnol. Nanomed.* 8 (2018) 1–8, <https://doi.org/10.1177/1847980418761775>.
- [17] S. Joseph, S. Upadhyay, P.V. Kamath, Electrodeposition of BaCO₃ coatings on stainless steel substrates: oriented growth in the presence of complexing agents, *J. Chem. Sci. Bangalore (Bangalore)* 121 (5) (2009) 685–691.
- [18] M. Dinamani, P.V. Kamath, R. Seshadri, Electrodeposition of BaCO₃ coatings on stainless steel substrates, *Cryst. Growth Design* 3 (3) (2003) 417–423.
- [19] T. Wang, A.W. Xu, H. Colfen, Formation of self-organized dynamic structure patterns of barium carbonate crystals in polymer-controlled crystallization, *Angew. Chem. Int.* 45 (2006) 4451–4455, <https://doi.org/10.1002/anie.200601038>.

