



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA “LUIS RIVERA TERRAZAS”

**“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y
MORFOLÓGICAS DE NANOPARTÍCULAS DE SnS_2
IMPURIFICADAS CON Cu”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA:

I.Q. GIOVANNA ANGÉLICA VÁZQUEZ HERNÁNDEZ

ASESOR(ES):

DR. NICOLÁS RUTILO SILVA GONZÁLEZ

DR. JUSTO MIGUEL GRACIA Y JIMÉNEZ

AGOSTO 2015

Agradecimientos:

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, principalmente al Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” por el apoyo brindado durante mis estudios de Maestría y preparación de mi trabajo de tesis.

Un agradecimiento especial a mis asesores de tesis Dres. Nicolás Rutilo Silva González y Justo Miguel Gracia y Jiménez por su valiosa ayuda durante el desarrollo de este trabajo de tesis, así como su orientación, resolución de dudas, paciencia, tiempo dedicado y sus valiosas aportaciones durante la redacción del trabajo de tesis.

A los miembros del comité revisor: Dra. Ma. Eugenia Mendoza Álvarez, Dra. Ana Lilia González Ronquillo y Dr. Octavio Meza por sus comentarios y observaciones para este trabajo.

A la Dra. Ma. Elena Hernández Torres por sus valiosos comentarios y orientación.

A CONACyT, por la beca otorgada.

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el financiamiento otorgado.

A mis amigos Sofía González Robles, Karla Cabrera Colonnier, Alejandro Castellanos Posadas, Celia Ramírez Ramos, Nora Martínez, Ricardo Pérez Solís, Jesús Cruz Bueno y Jesús Alberto Ramos Ramón por su apoyo incondicional y su gran cariño.

Dedicado con mucho amor, cariño:

A mis padres José G. Vázquez Carrera y María A. Hernández Soria que en todo momento apoyaron mi trabajo, mi esfuerzo, mi dedicación y mi entrega durante mi Maestría y la finalización de mi tesis.

¡Gracias!

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de SnS₂ y SnS₂ impurificadas con cobre con el objetivo de modificar las propiedades ópticas y morfológicas del semiconductor. El crecimiento se realizó utilizando el método de baño químico modificado, es decir, en lugar de utilizar un sustrato se obtuvieron alícuotas para 1.5, 6, 8, 10 y 504 h de reacción, siendo este último valor el tiempo en el que concluyó la reacción. Las muestras fueron analizadas por absorción óptica, espectroscopía micro – Raman, difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (EDS). Los resultados de absorción óptica mostraron la presencia de bandas que corresponden a los precursores utilizados e intermediarios formados en la síntesis, cuya intensidad disminuyó al transcurrir el tiempo de reacción. En cuanto a la energía de banda prohibida (E_g) se observó que para las partículas a 504 h de tiempo de reacción el material sin impurificar está constituido por SnS y SnS₂ en bulto y nanopartículas de SnS₂. Por otro lado las partículas impurificadas muestran valores superiores de E_g con respecto al bulto, lo cual se asocia a la presencia de las impurezas aceptoras ionizadas en la red. Los estudios de Raman permitieron identificar el modo de vibración A_{1g} característico del SnS₂ ubicado en 315.0 cm⁻¹ para todas las muestras. También se observó un corrimiento de los picos hacia bajas frecuencias de las partículas de SnS₂ impurificadas debido a la presencia del cobre. Además, se identificó un pico correspondiente al modo de vibración A_g del SnS. Los resultados de difracción de rayos-X muestran que existe la presencia del politipo SnS₂-2H en fase hexagonal y del SnS, lo que corrobora lo observado en Raman. En cuanto a los estudios de EDS y SEM se observó que a tiempos cortos las partículas se encuentran aglomeradas rodeadas de una envoltura cuya composición es principalmente de C, N y O provenientes de los precursores de la reacción. Las intensidades de estos picos en los espectros EDS disminuyeron conforme se incrementó el tiempo de reacción, formándose las partículas de SnS₂ y SnS₂ impurificadas con cobre. La ausencia de un surfactante generó una aglomeración de las nanopartículas y el tamaño que se pudo determinar para estos aglomerados fue de 40.95 nm para SnS₂ sin impurificar, mientras que para SnS₂:Cu 1% fue de 42.17 nm. La morfología de estos aglomerados es semiesférica. Para los aglomerados de partículas de SnS₂:Cu 12% no fue posible identificar su morfología ni determinar su tamaño debido a la formación de cúmulos grandes de los mismos.

ÍNDICE

RESUMEN	4
Capítulo I	7
Conceptos Generales.....	7
1.1 Semiconductores	7
1.2 Nanopartículas semiconductoras.....	10
1.3 Dopamiento de semiconductores volumétricos y nanométricos	12
1.4 Propiedades y características del SnS ₂	13
1.4.1 Métodos de síntesis de nanopartículas	16
1.5 Técnicas de caracterización	18
1.5.1 Absorción Óptica.....	18
1.5.2 Espectroscopia Raman	21
1.5.3 Difracción de rayos-X.....	22
1.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	24
1.5.5 Espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva (EDS).....	26
1.6 Hipótesis	28
1.7 Objetivos.....	28
1.7.1 Objetivo General	28
1.7.2 Objetivos particulares.....	28
Capítulo 2	29
Crecimiento de las nanopartículas	29
2.1 Síntesis de nanopartículas de SnS ₂	30
2.2 Síntesis de nanopartículas de SnS ₂ :Cu	32
2.3 Reacciones que intervienen en la formación de las nanopartículas de SnS ₂ y SnS ₂ :Cu	32
2.4 Preparación de las partículas para su caracterización	35
2.4.1 Caracterización mediante absorción óptica	36
2.4.2 Caracterización por espectroscopia micro-Raman	37
2.4.3 Caracterización por difracción de rayos-X (XRD)	39
2.4.4 Caracterización por SEM y EDS	39
.....	41
Capítulo 3	42

Resultados y Discusión	42
3.1 Absorción Óptica	42
3.2 Espectroscopia Raman.....	49
3.3 Análisis por Difracción de Rayos-X.....	53
3.4 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS)	56
3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	59
Conclusiones	63
Bibliografía	65

Capítulo I

Conceptos Generales

1.1 Semiconductores

De acuerdo con sus propiedades eléctricas los materiales en la naturaleza se pueden clasificar en tres grandes grupos: metales, semiconductores y dieléctricos. Así, la propiedad más simple para clasificarlos es la resistividad. En el caso de los metales esta cantidad oscila entre 10^{-6} y 10^{-4} ohm.cm, por ejemplo la resistividad del cobre es del orden de 10^{-6} ohm.cm. Para los dieléctricos este valor es mayor que 10^{10} ohm.cm; el vidrio tiene un valor de resistividad que se encuentra entre 10^8 - 10^{15} ohm.cm. En los semiconductores estos valores de resistividad se encuentran comprendidos entre 10^{-4} y 10^{10} ohm.cm [1].

El comportamiento de los semiconductores se puede explicar mediante la estructura de los estados energéticos que están vacíos y los que se encuentran llenos, conocidos también como banda de conducción y banda de valencia, respectivamente. Cuando un sólido se forma, los niveles de energía de los electrones en los átomos se acomodan y forman bandas con zonas prohibidas (E_g) entre ellas. Los electrones pueden tener valores de energía correspondientes a una de las bandas, pero no pueden poseer energías correspondientes a las E_g que hay entre las bandas. Las bandas de menor energía, debidas a los niveles atómicos internos, son más estrechas y están ocupadas

completamente por los electrones, por lo que no pueden contribuir a las propiedades electrónicas del material. Los electrones externos o de valencia, que mantienen a los átomos de un cristal enlazados entre sí, están en la banda de valencia. En un material aislante, la banda de valencia está llena de electrones y la banda de conducción se encuentra separada por una banda de energía prohibida grande (figura 1.1a), de manera que se mantiene vacía. En otras palabras, la energía térmica a temperatura ambiente no es suficiente para elevar a un número apreciable de electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. En el caso de un semiconductor, la E_g entre las bandas de conducción y de valencia es menor que en los aislantes (ver figura 1.1b), de modo que existe una mayor probabilidad de que los electrones puedan excitarse térmicamente de estados cercanos a la parte superior de la banda de valencia hasta los cercanos a la base de la banda de conducción que se encuentra vacía. La densidad de electrones que alcanza la banda de conducción por este proceso de excitación térmica es relativamente baja, pero no despreciable, de manera que la conductividad eléctrica es casi siempre mucho menor que la de un metal debido a la baja concentración de electrones libres y huecos, y además esta propiedad tiene una relación directamente proporcional con la temperatura, entonces si ésta se incrementa, la conductividad eléctrica también [2].

En el caso de tener un material con la banda de valencia llena y una banda de conducción parcialmente llena de electrones deslocalizados, muchos de ellos pueden comportarse como electrones libres y servir como portadores de carga. Un material de este tipo presentará todas las propiedades de los conductores metálicos, por ejemplo, alta conductividad eléctrica y térmica. La representación de un metal con banda de conducción parcialmente llena se puede observar en la figura 1.1c.

En la figura 1.1d se observa el modelo de distribución de bandas de energía superpuestas que explica el comportamiento de los electrones para elementos como los metales alcalinos o alcalino - térreos en los que las bandas s y p se superponen y algunos de los electrones de la banda s se distribuyen en la p dejando a la primera

parcialmente llena y a la segunda parcialmente ocupada [3]. Este comportamiento también se ha observado en los metales de transición en donde las bandas f se superponen a las d .

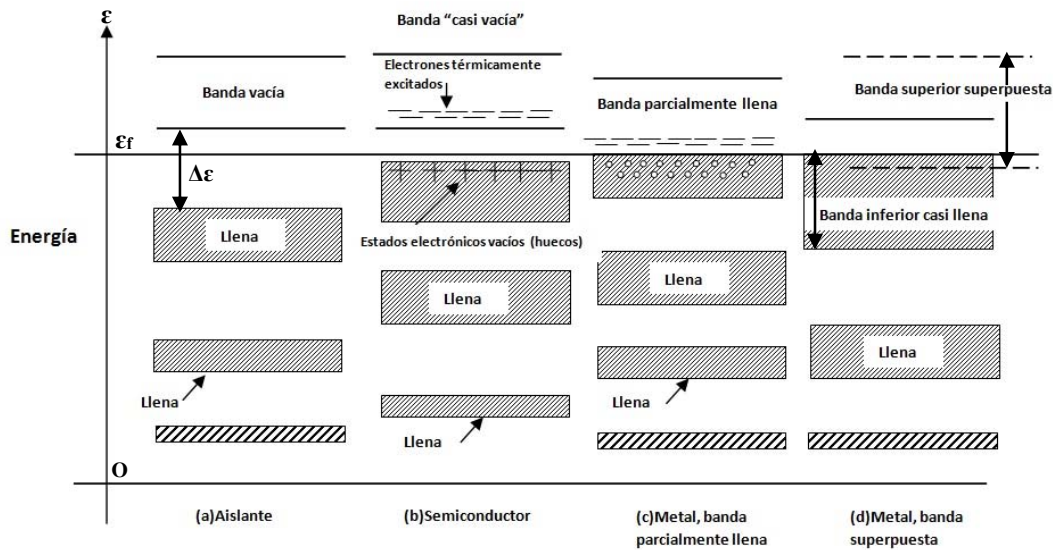


Figura 1.1. Diagrama de la distribución de bandas de energía en distintos tipos de materiales [3].

Los semiconductores se pueden clasificar en semiconductores de banda directa e indirecta. Cuando se hace un análisis de un diagrama de energía en función del vector de onda \vec{k} como se muestra en la figura 1.2, en los semiconductores de banda directa el máximo de energía de la banda de valencia coincide con el mínimo de energía de la banda de conducción con un mismo valor de \vec{k} . En este caso las transiciones que no involucran cambio del momentum del portador son permitidas, por lo que la probabilidad de transición radiativa es mayor que en el caso de la estructura de banda indirecta. Para un semiconductor de banda indirecta el máximo de energía de la banda de valencia no coincide con el mínimo de energía de la banda de conducción, teniendo un valor diferente de \vec{k} . En este caso la transición de electrones sólo puede ocurrir con la emisión o absorción simultánea de uno o más fonones para conservar el momentum.

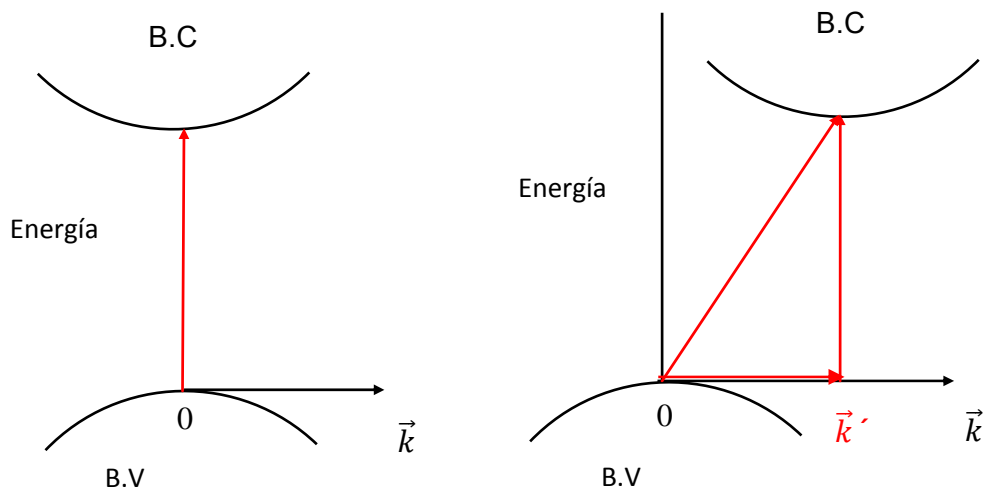


Figura 1.2. Estructura de bandas de los semiconductores: a) directa y b) indirecta [4].

En cuanto a la composición química de los semiconductores, éstos pueden ser elementos de la tabla periódica como el silicio y el germanio o bien formar compuestos. Los semiconductores binarios de los tipos IV-IV, III-V, II-IV, etc., están formados por parejas de elementos procedentes de cada una de las columnas indicadas de la tabla periódica, mientras que los constituidos por tres o más elementos se les conocen como compuestos semiconductores ternarios o cuaternarios. Entre los semiconductores más utilizados para aplicaciones en electrónica se encuentran el SiC, SiGe, GaAs, GaP, GaSb, AlAs, AlP, AlSb, InAs, InP, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, SnS y SnS₂ [4].

1.2 Nanopartículas semiconductoras

Las nanopartículas de semiconductores han sido objeto de un amplio estudio, debido a su papel importante en el desarrollo y aplicación de nuevos dispositivos, que pone especial énfasis en sus propiedades electrónicas y ópticas las cuales sufren un importante cambio al reducirse su tamaño en comparación con el material en bulto. En

particular se produce un desplazamiento significativo en el espectro de absorción hacia el azul (menor longitud de onda), a medida que el tamaño de la partícula se reduce.

Para un semiconductor en bulto, la banda prohibida es la energía de separación entre el nivel de energía superior lleno de la banda de valencia y el nivel más próximo vacío en la banda de conducción. Cuando un fotón excita un electrón de la banda de valencia a la de conducción, se forma un hueco con carga positiva e igual en magnitud a la del electrón. Debido a la atracción coulombiana entre el hueco positivo y el electrón negativo se forma un par enlazado llamado excitón, el cual puede desplazarse libremente o enlazarse a alguna impureza o defecto. La existencia del excitón tiene una gran influencia sobre las propiedades electrónicas del semiconductor y su absorción óptica. El interés radica en qué sucede cuando el tamaño de las partículas resulta menor o comparable con el radio de la órbita del par electrón-hueco (radio excitónico de Bohr, r_B). Se pueden presentar dos situaciones, llamadas régimen de confinamiento débil y de confinamiento fuerte. En el régimen débil el radio de la partícula es mayor que el r_B , pero el intervalo de movimiento del excitón es limitado, lo cual provoca un desplazamiento hacia el azul del espectro de absorción. Cuando el radio de la partícula es menor, los movimientos del electrón y del hueco se hacen independientes y el excitón no existe. El hueco y el electrón tienen sus propios conjuntos de niveles de energía. Aquí también hay un desplazamiento hacia el azul y surge un nuevo conjunto de líneas de absorción. En los espectros de absorción estudiados se observan regiones de menor energía conocidas como borde de absorción, que se desplazan a mayores energías a medida que el tamaño de la partícula disminuye. Dado que el borde de absorción se debe al valor E_g de la banda, éste aumenta cuando disminuye el tamaño de la partícula [3]. Estos efectos son el resultado del confinamiento del excitón. En resumen, a medida que disminuye el tamaño de una partícula, el hueco y el electrón están forzados a acercarse y cambia la separación de los niveles de energía provocando un cambio directo en las propiedades ópticas del material a diferencia del material en bulto [5].

1.3 Dopamiento de semiconductores volumétricos y nanométricos

El creciente interés en los materiales nanoestructurados se debe a que tienen un gran potencial de aplicación en diversas áreas tales como: óptica, electrónica, ciencia de materiales, sensado de gases [6,7], almacenamiento de energía, biomedicina [8], entre otras. Las nanopartículas tienen propiedades que dependen de su tamaño, morfología y estructura [9,10]. Una de las propiedades principales de estos materiales es el confinamiento espacial de los portadores de carga o efecto de confinamiento cuántico [11,12]. La modificación de la superficie del material también tiene efectos en sus propiedades ópticas y electrónicas [13]. Así la habilidad para obtener estructuras de estas dimensiones hace posible desarrollar materiales con propiedades singulares que de otra manera sería difícil obtener.

Otro aspecto importante en la modificación de las propiedades de los materiales es la presencia de defectos cristalinos, tales como vacancias, átomos intersticiales y sustitucionales, que tienen un efecto importante sobre las propiedades del espécimen nanométrico [14,15]. Particularmente, la mayoría de las especies químicas hacen más que sólo impurificar a los nanocristales, es decir, ellos pueden deformar la red o el cristal en forma más notable que en el material en bulto, incrementan el acoplamiento inter-nanocristalino produciendo mayor movilidad de portadores, modifican la conductividad de los nanocristales, incrementan o disminuyen la pasivación superficial, etc. [16]. Los progresos futuros en el uso de nanocristales dopados requerirán del mejoramiento de la incorporación de los dopantes y de la investigación de los fenómenos que surjan. Así, se ha observado que el dopamiento en nanocristales, a diferencia de los cristales volumétricos, produce cambios extraordinarios en la superficie y estructura cristalina, es decir, la deformación (compresión y elongación) debido al tamaño de los átomos de impureza introducidos en la red es superior, y por lo tanto, esto conduce a cambios en la fase cristalina, confinamiento electrónico y fonónico, modificación de la banda prohibida, entre otras [17]. La incorporación de los

dopantes en los semiconductores se manifiesta por la aparición de niveles de energía dentro de la banda prohibida, los cuales son característicos de cada tipo de impureza. Además, se ha mostrado que partiendo de SnS_2 es posible obtener una interfase ternaria (CuSnS_2 , AgSnS_2 y AuSnS_2) entre el SnS_2 y la capa metálica de Cu, Ag o Au que prueba la posibilidad de impurificar con Cu, Ag y Au al SnS_2 [18,19]. Mientras mejor sea el control de la impurificación, tamaño y forma de las nanopartículas sintetizadas, más precisa y detallada será la información obtenida de ellas. Debido a esto, es necesario realizar un estudio sistemático del efecto que la variación de la impurificación produce sobre las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de estos materiales.

1.4 Propiedades y características del SnS_2

Dentro de los semiconductores más estudiados en las últimas décadas en el área de nanociencia y nanotecnología, debido al valor que tienen sus bandas de energía prohibida, se encuentran los semiconductores del grupo IV-VI. Entre ellos los más estudiados por sus propiedades eléctricas, electrónicas y ópticas son el PbS, PbSe, PbTe, SnTe. Estos materiales se han utilizado en la construcción de detectores en la región del cercano infrarrojo, aplicaciones biomédicas, electroquímicas, termoeléctricas y celdas solares [20]. En los últimos años, otros semiconductores como el CdSe y CdS, también han sido ampliamente estudiados, debido a sus aplicaciones principalmente en la construcción de celdas solares y en la fotocatalisis. Sin embargo, cuando los compuestos de Pb o de Cd se utilizan en la fotocatalisis y ocurre la fotocorrosión, pueden generarse los iones respectivos que en contacto con la luz se reducen formando especies en estado elemental las cuales son tóxicas. Esto limita sus aplicaciones en muchos campos, surgiendo la necesidad de encontrar materiales que puedan reemplazar a los antes mencionados, con una síntesis de bajo costo y baja toxicidad. Como alternativas para sustituir estos materiales se tienen a los calcogenuros de estaño que son compuestos de baja toxicidad y poseen una banda de

energía prohibida en el visible, entre ellos se encuentra el disulfuro de estaño (SnS_2). Sin embargo, la síntesis de nanocristales de calcogenuros a base de estaño con una distribución de tamaño uniforme, alto grado de cristalinidad y buenas propiedades ópticas representa un reto, por lo que se han estudiado diferentes técnicas de preparación para la obtención de estos materiales [21].

El disulfuro de estaño (SnS_2) es un semiconductor tipo n con una estructura cristalina hexagonal tipo yoduro de cadmio (CdI_2), su grupo espacial es $P\bar{3}m1$ y parámetros de red $a=3.648 \text{ \AA}$ y $c=5.899 \text{ \AA}$ [22], que corresponde al politipo 2H o Berndtita-2H [23]. Algunos politipos de SnS_2 crecen en forma laminar en la que los iones de estaño se encuentran en sitios octaédricos entre dos bloques hexagonales de iones de azufre que forman una estructura de emparedado como se muestra en la figura 1.3 [24]. Los iones localizados dentro del emparedado están unidos por enlaces covalentes con una contribución iónica pequeña y cada una de las láminas de SnS_2 se apila una encima de la otra a lo largo del eje cristalográfico c y se enlazan entre sí por fuerzas de Van der Waals [25] Este compuesto es un semiconductor importante del grupo IV-VI, su energía de banda prohibida es de 2.35 eV en bulto [26], aunque algunos valores reportados en la literatura indican intervalos de 2.12-2.44 eV para SnS_2 en monocristal [27] y de 2.22-2.60 eV para SnS_2 en película delgada [28,29], lo cual se ha asociado a los diferentes politipos que presenta el material. Se ha observado que el cambio en su morfología y su estructura mejoran sus propiedades, principalmente las optoelectrónicas, estabilidad química en soluciones ácidas y neutras, estabilidad térmica, etc.

De acuerdo a lo reportado por Palosz y colaboradores [30], existen en la literatura tres principales politipos para el disulfuro de estaño, el 2H, 4H y 18 R cuya diferencia radica en la forma de apilamiento de las diferentes capas de iones de azufre y de estaño. En la figura 1.4a se observa el apilamiento del politipo 2H que tiene una simetría hexagonal en donde la secuencia de apilamiento A y B (A es una capa de iones de estaño y B es una de iones de azufre), se repite después de dos capas. En el politipo

4H, la estructura también es hexagonal pero el apilamiento consiste de una capa de iones de azufre y un estaño (A), una capa con un ión de azufre (B), una capa de iones de azufre y estaño con diferente orientación (C) y una capa (D) con un ión de azufre en diferente orientación a la capa B por lo que el empaquetamiento tiene una secuencia ABCDA como se muestra en la figura 1.4b. Para el caso del politipo 18R, éste es rombohédrico sólo que el apilamiento consiste en la repetición de 18 capas en diferentes orientaciones [31,32,33].

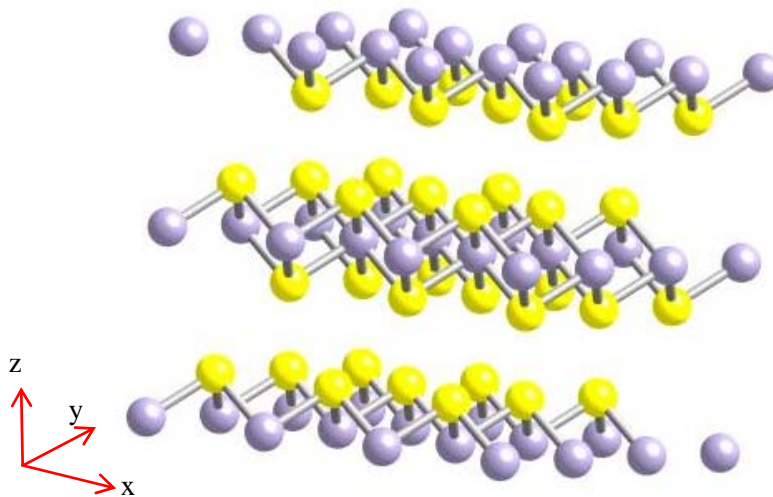


Figura 1.3. Estructura en capas del SnS₂. Los átomos de S están en color amarillo y los átomos de Sn se presentan en color lila [31].

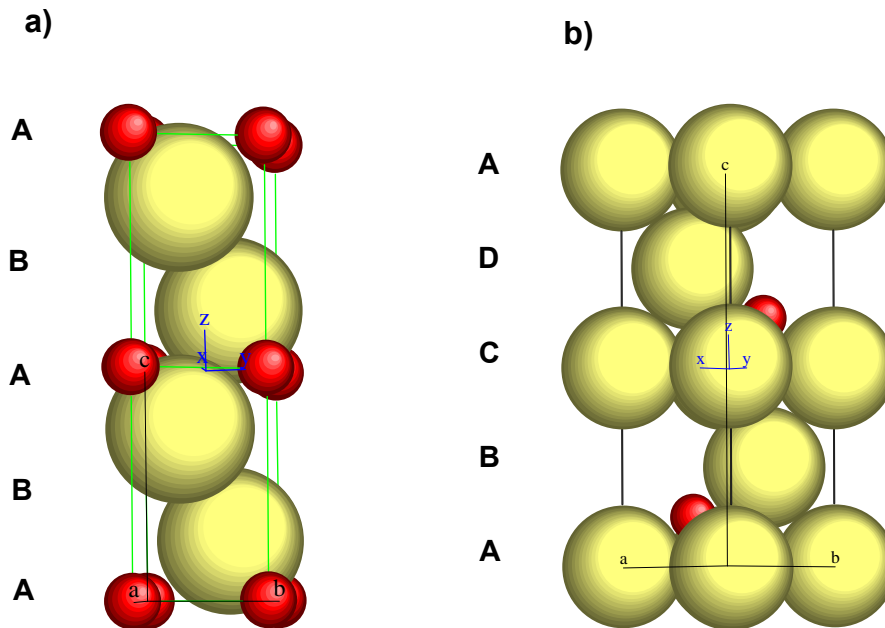


Figura 1.4. Diagrama de celdas unitarias de los politipos a) 2H, b) 4H del SnS₂ simuladas con el programa *CaRine Crystallographic 3.1*. Los iones de estaño están en color rojo y los iones de azufre en color amarillo.

1.4.1 Métodos de síntesis de nanopartículas

Existe una gran variedad de técnicas para sintetizar nanopartículas, las cuales se agrupan en tres categorías importantes: métodos físicos, síntesis química y procesos mecánicos. Dentro de los métodos físicos más empleados se encuentran la ablación láser y la condensación por vapor que se utilizan para la preparación de nanopartículas metálicas, óxidos metálicos y cerámicas. La ventaja de estas técnicas radica en que el método no permite la contaminación de las nanopartículas, además de que se garantiza una alta pureza de las mismas. En cuanto al tamaño de las nanopartículas obtenidas, éste se optimiza al mantener las condiciones de síntesis adecuadas como por ejemplo, la variación de la temperatura, los parámetros de flujo de los reactivos y la atmósfera del medio de reacción.

Los métodos de síntesis química esencialmente consisten en el crecimiento de nanopartículas en fase líquida empleando dos o más reactivos. Este crecimiento involucra el proceso de precipitación de una fase sólida a partir de la solución. En este tipo de síntesis un factor importante es el solvente utilizado, pues la solubilidad del soluto en el disolvente depende de la naturaleza química de éste y al adicionar un exceso del soluto en la solución permitirá la formación de nanocristales que precipiten en el fondo. La formación de las nanopartículas por esta técnica se lleva a cabo en dos etapas: la nucleación y el crecimiento de la partícula, procesos que dependen directamente de la concentración de los reactivos y de la temperatura de síntesis.

Las técnicas mecánicas utilizadas para la formación de nanopartículas inducen la reacción química a través de ondas ultrasónicas y cavitaciones acústicas a lo que se le conoce como Sono-química [34].

Las diversas formas que toma el SnS₂ como nanopartícula dependen del método de síntesis empleado, por ejemplo, el método de reacción química en solución se ha utilizado para la generación de nanopartículas de SnS₂ en forma de flores o de hojuelas, el método hidrotérmico para generar estructuras en 3D de forma jerárquica de micro a nanoestructuras, la termólisis para sintetizar nanopartículas de forma esférica, el baño químico modificado para sintetizar nanotubos, etc. Muchos de los métodos de síntesis antes mencionados, se realizan en varios pasos y requieren de costosas operaciones.

En este trabajo se crecerán nanopartículas de SnS₂ y SnS₂:Cu mediante una variante del baño químico. Éste es un método fácil de implementar y económico. El método es una variante del baño químico que pertenece al grupo de métodos por síntesis química, en el cual la solución de crecimiento consta de los reactivos precursores de los iones que forman el material. Con mayor detalle, el proceso consiste en preparar por separado los precursores en solución acuosa, para formar los iones correspondientes,

posteriormente se mezclan las soluciones y se dejan reaccionar a temperatura ambiente. Durante esta etapa también será incorporada la sal del dopante variando las concentraciones en porcentaje en peso. Uno de los motivos por los que se eligió impurificar a las nanopartículas de SnS₂ con Cu²⁺ es porque el tamaño del radio iónico del Cu²⁺ es similar al del radio del ion Sn⁴⁺ (0.72 y 0.74 Å, respectivamente) lo cual permite que la impurificación se haga de forma sustitucional o intersticial, esto permitiría cambiar la conductividad del material de tipo n a p. Otro motivo importante es que en comparación con las sales de Au y Ag, las sales de cobre se disocian más fácilmente en medio acuoso por lo que son una fuente importante de iones Cu²⁺. Una vez crecidas las nanopartículas se someterán a un proceso de lavado y se prepararán para su caracterización.

1.5 Técnicas de caracterización

Como consecuencia del surgimiento de nuevos métodos de síntesis o de la modificación de los ya existentes se requiere la caracterización y evaluación de los materiales sintetizados. Es decir, se requiere de métodos que permitan obtener información de las características del material nuevo o modificado con la finalidad de determinar sus propiedades y así explorar posibles aplicaciones. Las nanopartículas de SnS₂ con y sin dopamiento serán caracterizadas mediante las técnicas que se describen a continuación.

1.5.1 Absorción Óptica

Las radiaciones ultravioleta y visible tienen en común el que la absorción por un material, en ambas regiones provoca la transición de electrones desde un estado fundamental a uno excitado. Para excitar a los electrones fuertemente unidos se

requiere, en general, fotones energéticos, mientras que los electrones unidos débilmente pueden excitarse con radiación de longitud de onda más larga.

Como estas diferencias de energía son únicas para cada especie, el estudio de las frecuencias de radiación absorbida proporciona un medio para caracterizar los constituyentes de una muestra de materia [35].

Los métodos cuantitativos de absorción requieren dos medidas: una antes de que el haz pase a través del medio que contiene el analito (I_0) y otra después (I). Dos términos que se usan ampliamente en la espectroscopia por absorción, y que se relacionan con el cociente I_0/I , son la transmitancia y la absorbancia.

Cuando un haz de radiación incide sobre la muestra, existe una interacción entre los fotones y el sólido y la intensidad del rayo se atenúa desde (I_0) a (I). La transmitancia T del medio es entonces la fracción de la radiación incidente transmitida por el medio:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1.1)$$

A menudo la transmitancia se expresa como porcentaje:

$$\%T = \left(\frac{I}{I_0}\right) 100\% \quad (1.2)$$

La absorbancia A de un medio se define mediante la ecuación:

$$A = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (1.3)$$

Considerando que se tiene una solución coloidal, se tomó a la Ley de Beer, la cual describe la absorción para soluciones diluidas, para determinar la energía de banda prohibida asociada a las partículas. Esta relación se representa con la ecuación:

$$A = abc \quad (1.4)$$

Donde a es una constante de proporcionalidad conocida como absorptividad o coeficiente de absorptividad, b que es el tamaño del paso óptico, cuyas unidades están en cm y c es la concentración de la solución, en g.mL^{-1} o mol.L^{-1} por lo que las unidades de a están dadas en $\text{mL.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (absortividad) o en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (absortividad molar). Esta Ley tiene una limitación, es válida para concentraciones menores a 0.01 M, en las que no hay una fuerte interacción entre las moléculas del solvente con el soluto. A concentraciones mayores a ésta la Ley de Beer presenta desviaciones positivas y negativas de la linealidad de la curva de absorción en función de la concentración [36].

La ecuación que relaciona la absorbancia en términos de la energía del haz incidente y la energía de banda prohibida de un semiconductor de banda directa es la siguiente:

$$\alpha(h\nu) = \text{cte.} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1.5)$$

Donde $h\nu$ es la energía del haz incidente, E_g la energía de banda prohibida del semiconductor y α es el coeficiente de absorción. De la ecuación 1.5 se puede determinar de forma aproximada el valor de la energía de banda prohibida del semiconductor, realizando un gráfico de $[\alpha(h\nu)]^2$ en función de la energía en el cual se puede ajustar una línea recta sobre la pendiente pronunciada del espectro de absorción hasta el eje $h\nu$ en donde $[\alpha(h\nu)]^2 = 0$ y la E_g coincide con $h\nu$.

1.5.2 Espectroscopia Raman

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia, estos valores de frecuencia son característicos del material que se analiza e independientes de la frecuencia del haz incidente. Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía.

Existen dos tipos de dispersión: la dispersión Rayleigh y la dispersión Raman. En la primera (dispersión elástica), la luz incidente es dispersada en todas direcciones con la misma frecuencia que la radiación incidente. En la dispersión Raman (dispersión inelástica), parte de la energía de la luz incidente puede intercambiar energía con el material. Si la frecuencia de la radiación emitida por el material tiene un valor menor al de la luz incidente, se crea un fonón generando una señal conocida como línea Stokes; si la frecuencia es mayor se genera una señal conocida como línea anti-Stokes y se aniquila un fonón en el material [37]. Estos fenómenos de dispersión se pueden apreciar en la figura 1.5.

El análisis de micro Raman permite identificar los modos de vibración (fonones) característicos del material bajo estudio. Si se impurifica este material, se producirán efectos de compresión o elongación en la estructura de la red ocasionando que las líneas de micro-Raman cambien de posición y/o se ensanchen en mayor o menor grado.

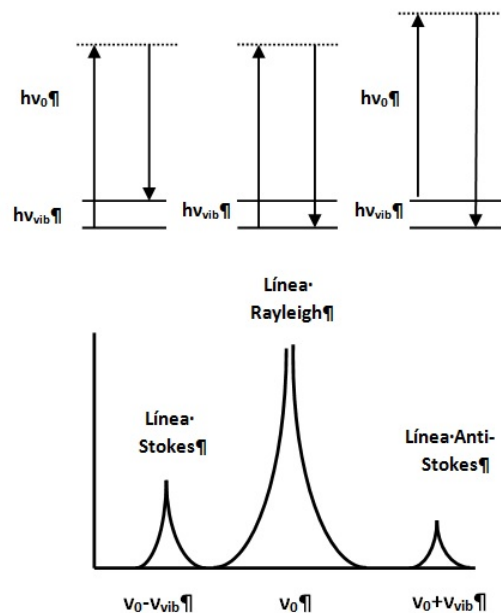


Figura 1.5. Diagrama de dispersión Rayleigh y Raman [37].

1.5.3 Difracción de rayos-X

Cuando los átomos de un cristal están sometidos a radiación electromagnética, en este caso rayos-X, se ejercen sobre ellos fuerzas eléctricas debidas a la interacción de las partículas cargadas de los átomos con el vector del campo eléctrico de la onda electromagnética. Debido a esto, los electrones vibran armónicamente a la frecuencia de la radiación incidente sufriendo una aceleración. Estas cargas aceleradas vuelven a irradiar energía de acuerdo con la teoría electromagnética a la frecuencia de vibración, es decir, a la de la onda incidente. A las frecuencias de la luz visible, en donde la longitud de onda incidente es mucho mayor que las distancias interatómicas, la superposición de las ondas dispersas en esta forma por los átomos individuales del cristal produce solamente los efectos bien conocidos de la refracción y la reflexión ópticas. Sin embargo, a las frecuencias de los rayos-X, la longitud de onda incidente es comparable al espaciamiento interatómico y se puede observar la difracción de la

radiación de los átomos de cristal [38]. Cada material cristalino dispersa los rayos-X dando lugar a un patrón de difracción único que representa a su estructura cristalina.

Bragg supuso que los planos cristalinos reflejarían especularmente los rayos-X, siempre y cuando se cumpla la condición para la interferencia constructiva entre las reflexiones de planos atómicos sucesivos. Estas condiciones son necesarias para que se produzca la difracción dentro de un cristal, la cual se describe mediante la ley de Bragg. Existe difracción para los haces de radiación reflejados que emergen de dos planos distintos, siempre que la diferencia en el camino recorrido por los dos haces sea igual a un número entero de longitudes de onda. En la figura 1.6 la diferencia de caminos entre dos haces de rayos-X paralelos, el que se refleja en el plano A de la superficie del cristal y el que se refleja en el segundo plano cristalino B, es igual a $CB + BD$, pero:

$$CB = BD = l \quad (1.6)$$

De modo que $n\lambda$ debe ser igual a $2l$ para que tenga lugar la difracción, siendo n un número entero. Entonces, de la geometría de la figura 1.6 se observa que:

$$l = d \sin \theta \quad (1.7)$$

Donde d es la distancia entre los planos del cristal, por lo tanto la condición de difracción viene dada por:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.8)$$

En la ecuación 1.8 el número entero n recibe el nombre de orden de reflexión. De esta ecuación se deduce que existe un haz de segundo orden de longitud de onda $\lambda/2$ que se reflejará con el mismo ángulo con que lo hace el haz de primer orden de longitud de onda λ [39]. Esta ecuación también sirve para hacer estimaciones de distancias

interplanares. El uso de la difracción de los rayos-X, como técnica para analizar la estructura de los cristales, permite conocer el grado de cristalinidad de los materiales ya que cada uno de éstos cuenta con una serie de picos característicos, además se pueden observar diferentes efectos de tensión o relajación de la red a través del ensanchamiento de los picos o del corrimiento de éstos provocados por la impurificación del material.

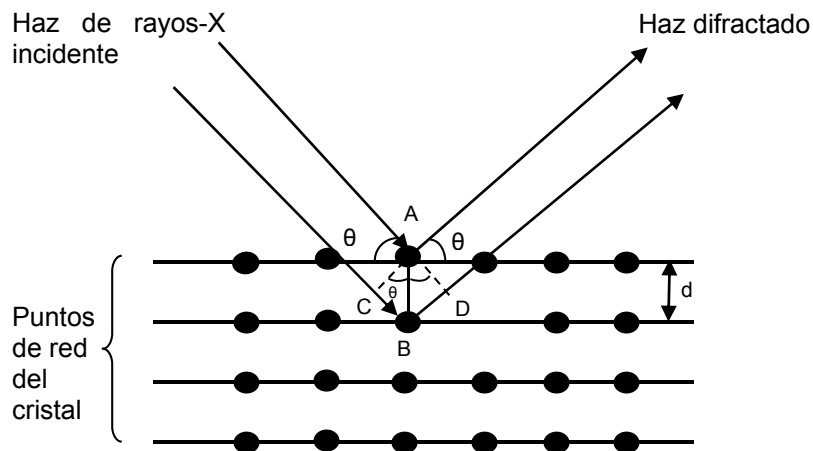


Figura 1.6. Difracción de rayos-X por un conjunto de planos cristalinos, donde se cumple la ley de Bragg [39].

1.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una herramienta muy utilizada para la caracterización y análisis de la morfología y composición química de diferentes materiales. En esta técnica, la formación de la imagen depende de la adquisición de las señales producidas por el haz de electrones incidente y su interacción con la muestra. Estas interacciones se clasifican en dos categorías importantes: elásticas e inelásticas. La primera es causada por la interacción del haz de electrones incidente con los últimos orbitales parcialmente apantallados de la muestra, esta interacción produce un cambio de dirección del

electrón y una pérdida mínima de energía, generándose así los electrones retrodispersados. Esto ocurrirá con una mayor probabilidad en compuestos con un número atómico elevado y cuando se utiliza un haz de baja energía. La dispersión inelástica es producida por diferentes interacciones entre los electrones del haz incidente y los átomos de la muestra. La cantidad de energía perdida depende de si los electrones de la muestra son excitados por separado o en conjunto, como resultado de esta excitación y durante la ionización de los átomos se generan los electrones secundarios, los cuales poseen energías menores a 50 eV, y esta señal es usada para reproducir la morfología de la muestra [40,41]. Otros procesos, resultado de la interacción entre el haz primario de electrones y los átomos de la muestra, dan lugar a los electrones transmitidos, electrones Auger, rayos-X, catodoluminiscencia, electrones absorbidos por la muestra, etc. Esto se observa en el diagrama de la figura 1.7, cada una de estas señales es utilizada para proporcionar información de la muestra.

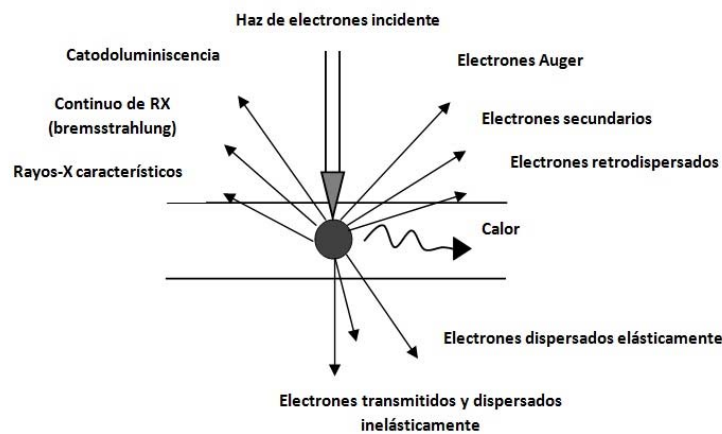


Figura 1.7. Procesos de interacción entre un haz de electrones y la muestra [41].

En un microscopio electrónico de barrido, los electrones que se generan en la fuente (filamento) son acelerados y se hacen incidir sobre la muestra, pasando antes por una lente condensadora, una lente objetiva y una bobina de deflexión. Con las señales de los electrones secundarios y retrodispersados se obtienen imágenes de las zonas que barre el haz primario. En este trabajo se analizaron muestras de partículas de SnS₂ y

SnS₂:Cu mediante microscopía electrónica de barrido usando la señal de los electrones secundarios y los transmitidos en el modo de barrido a través del accesorio que se muestra en la figura 1.8.

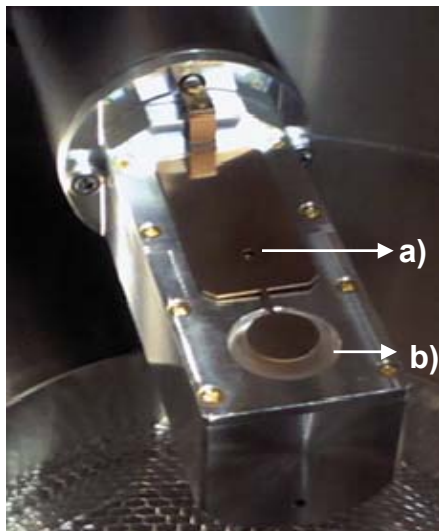


Figura 1.8. Detector de electrones transmitidos acoplado al microscopio electrónico de barrido *JEOL* modelo *JSM-7800F*: a) apertura, b) detector.

1.5.5 Espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva (EDS)

La espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) es una técnica usada para identificar la composición elemental de una muestra. El sistema de análisis de EDS trabaja como un detector acoplado a un microscopio electrónico de barrido (SEM), que hace uso de las energías características de los rayos-X emitidas en el SEM debido a las interacciones del haz de electrones y el material. La emisión del espectro de líneas de rayos-X es medida para identificar la composición elemental de la muestra. El átomo de cada elemento emite rayos-X con cantidades únicas de energía durante este proceso de transferencia [42].

El origen de los espectros de línea de la dispersión energética de los rayos-X es la transferencia de energía del electrón incidente a la muestra, arrancando electrones de las capas internas de los constituyentes de ésta. En el proceso de des-excitación, electrones de niveles superiores transitan a los huecos generados emitiéndose radiación electromagnética característica del elemento y de los niveles que han participado (ver figura 1.9).

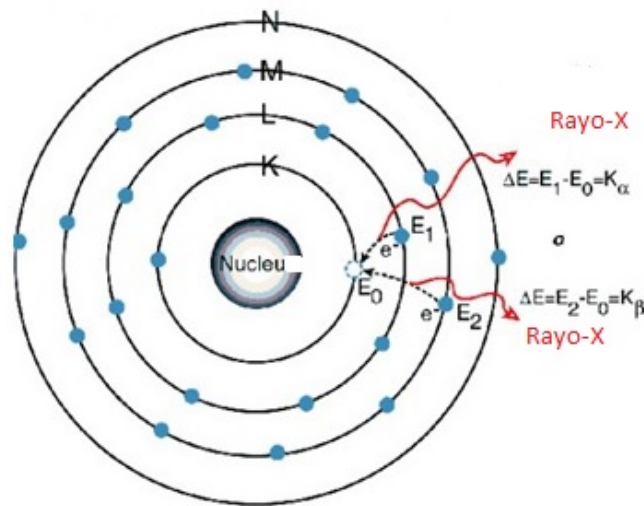


Figura 1.9. Diagrama esquemático de la generación de rayos-X característicos [42].

Un espectro EDS exhibe normalmente los picos que corresponden a los niveles de energía de los rayos-X que han sido recibidos, como se muestra en la figura 1.9. Cada uno de estos picos es único para cada elemento. Las posiciones e intensidades de las líneas dan la información sobre la composición cualitativa de la muestra [43].

1.6 Hipótesis

La impurificación del SnS₂ con Cu²⁺ modificará la absorción óptica, los modos de vibración, la estructura y la morfología de este compuesto.

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo General

- Modificar las propiedades ópticas y morfológicas de nanopartículas de SnS₂ impurificando el material con Cu²⁺.

1.7.2 Objetivos particulares

- Sintetizar nanopartículas de SnS₂ por una variante del método de baño químico.
- Sintetizar nanopartículas de SnS₂ impurificadas con Cu²⁺ (SnS₂:Cu).
- Determinar la influencia del dopamiento sobre la absorbancia de las nanopartículas de SnS₂:Cu.
- Identificar mediante micro-Raman, la formación de las nanopartículas de SnS₂ y la influencia del dopamiento sobre los modos de vibración.
- Identificar mediante difracción de rayos-X, la formación de SnS₂ y la fase cristalina de las partículas así como la influencia del dopamiento sobre la FWHM de los picos.
- Identificar la forma y determinar el tamaño de las nanopartículas mediante SEM y STEM.
- Determinar la composición atómica de las nanopartículas por espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS).

Capítulo 2

Crecimiento de las nanopartículas

A lo largo de los últimos años se ha realizado un avance significativo en el desarrollo de nuevas estrategias de síntesis mediante métodos en solución acuosa para la preparación de nanopartículas de alta calidad y con características específicas. La variación de las condiciones de síntesis permite el control de la morfología y tamaño de las partículas de modo que los nuevos productos obtengan propiedades determinadas. Para la preparación de las nanopartículas de SnS₂ y SnS₂:Cu en este trabajo se utilizó una variante del método de baño químico, un procedimiento en solución acuosa que se describe a continuación. Las condiciones de síntesis como la temperatura, la concentración de los precursores y el tiempo de reacción, se basaron en anteriores trabajos que el cuerpo académico de Materiales Fotocatalíticos y Fotoconductivos del IFUAP (BUAP-CA-190) ha realizado con SnS₂ creciendo el material en película delgada y nanopartículas de SnS₂ con tensoactivos [44,45].

2.1 Síntesis de nanopartículas de SnS₂

Los precursores utilizados para la síntesis de nanopartículas de SnS₂ fueron: tetracloruro de estaño pentahidratado (SnCl₄•5H₂O, Aldrich 98%) como fuente de iones Sn⁴⁺, tioacetamida (C₂H₅NS, Aldrich >99.9%) como fuente de iones S²⁻, cloruro de cobre (CuCl₂, Aldrich 99.9 %) y ácido clorhídrico (HCl, Productos Químicos Monterrey, 37.5%).

La síntesis de las nanopartículas de SnS₂ se llevó a cabo mediante una variante del método de baño químico en dos etapas. En la primera etapa se prepararon soluciones acuosas de SnCl₄•5H₂O y C₂H₅NS. Una vez disuelto el SnCl₄•5H₂O, se le adicionaron 2 mL de HCl con la finalidad de mantener en medio ácido la solución y evitar la reducción del ión Sn⁴⁺ al ión Sn²⁺. Posteriormente, durante la segunda etapa, a la mezcla anterior se le adicionó la solución de C₂H₅NS para iniciar la reacción. En esta etapa se midió el pH de la solución con un pH-metro para observar los cambios en esta propiedad. El sistema se cerró para evitar la contaminación del medio y se mantuvo a 25 °C con agitación magnética constante durante 10 h. El dispositivo de reacción se colocó en un recipiente de vidrio conectado a un recirculador de agua (baño María) que reguló la temperatura durante la reacción con un margen de error de ±2 °C (ver figura 2.1). Después de las 10 h de reacción, la solución se dejó en reposo durante las siguientes 3 semanas para observar si continuaba la reacción química y determinar el tiempo en que concluía.

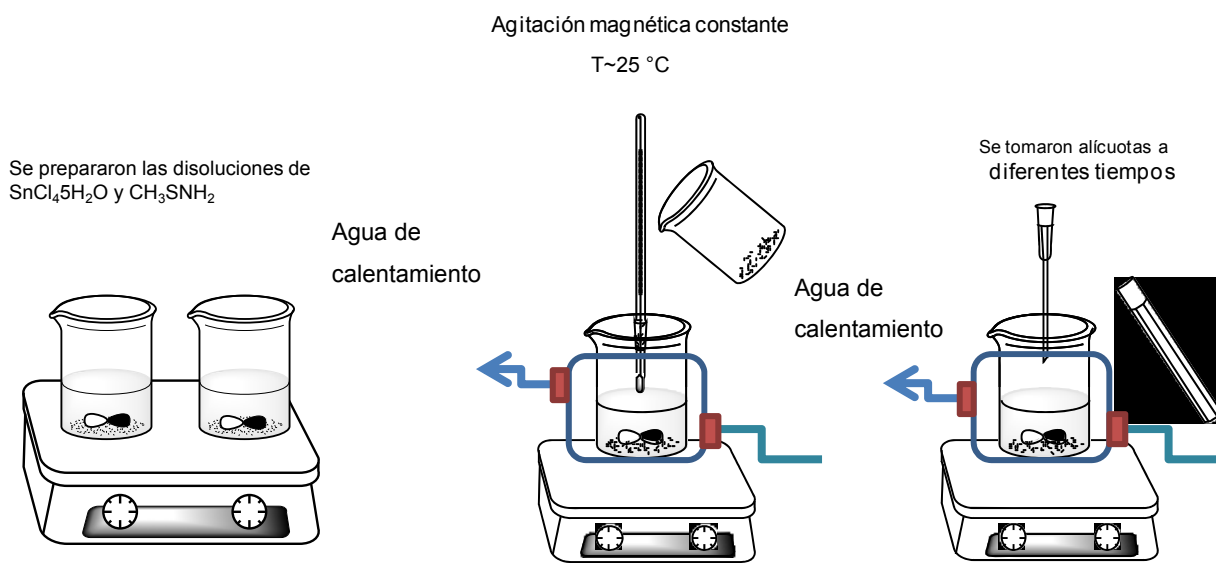


Figura 2.1. Etapas de la preparación de las nanopartículas de SnS_2 .

Al concluir las 3 semanas, la solución se filtró con papel filtro (tamaño de poro de 125 mm, Whatman®) y los polvos obtenidos se secaron y se pesaron para obtener el rendimiento de la reacción. A continuación los polvos se almacenaron para posteriores análisis como difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido (SEM). El procedimiento de filtración se muestra en la figura 2.2.

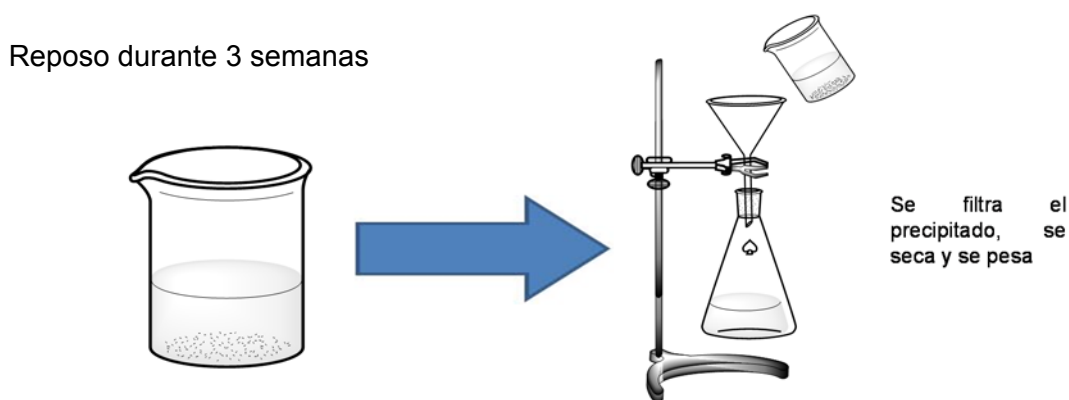


Figura 2.2. Procedimiento de filtración del producto precipitado de la síntesis de SnS_2 .

Durante la reacción se tomaron alícuotas de 1 mL en los siguientes tiempos: 0, 1.5, 6, 8, 10 y 504 h, cada una de las cuales fueron preparadas para su caracterización.

2.2 Síntesis de nanopartículas de SnS₂:Cu

La metodología para la síntesis de nanopartículas de SnS₂:Cu es similar a la anteriormente descrita. Se utilizaron los mismos precursores para preparar las soluciones como fuentes de iones Sn⁴⁺ y S²⁻ y HCl como medio ácido de la solución. La sal dopante usada para la impurificación de las nanopartículas fue cloruro de cobre (CuCl₂, Aldrich 99.9%). Se prepararon dos soluciones de diferentes concentraciones de esta sal: 1 y 12% (p/p) para obtener la fuente de iones Cu²⁺ que se pretende sustituyan a los iones Sn⁴⁺. Los cálculos para obtener el 1 y 12 % (p/p) de la sal de CuCl₂ se hicieron tomando como base de cálculo la masa inicial de SnCl₄•5H₂O que es la molécula donde se encuentra el ion Sn⁴⁺ a sustituir.

La solución de CuCl₂ se adicionó a la de SnCl₄•5H₂O y HCl, la reacción se mantuvo a las mismas condiciones de agitación constante y temperatura de 25 °C por 10 h, y al igual que en el caso anterior la reacción se dejó que continuara durante las siguientes 3 semanas.

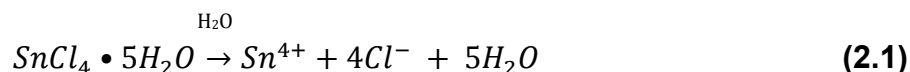
2.3 Reacciones que intervienen en la formación de las nanopartículas de SnS₂ y SnS₂:Cu

Durante la síntesis de las nanopartículas de SnS₂ y SnS₂:Cu se llevan a cabo diferentes reacciones químicas que involucran procesos de hidrólisis de los precursores.

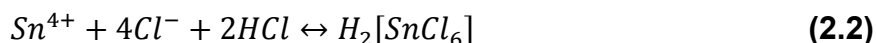
La primera etapa de la síntesis que se lleva a cabo es la preparación de soluciones acuosas de cada precursor. Para diversas sales inorgánicas se ha observado que en

presencia de agua ocurre un proceso conocido como hidrólisis, que consiste en la disociación de estas sales en iones o en complejos iónicos que modifican el pH de la solución dependiendo de la naturaleza de la sal. Para el caso de los compuestos de Sn, particularmente para los cloruros hidratados como el $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, éstos se hidrolizan fácilmente en agua, formando soluciones ácidas que se solubilizan en medios ácidos y básicos [46,47].

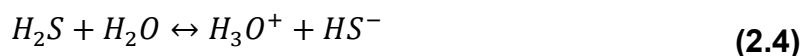
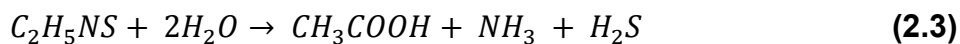
La hidrolización del $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ produce la disociación de la molécula en el ión Sn^{4+} y Cl^- en presencia de agua:



Dando como resultado la liberación de los iones Sn^{4+} . A esta solución se le adicionó HCl en donde los iones Sn^{4+} se combinan con el HCl para formar el complejo ácido cloroestánnico $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ cuya formación y disociación son reversibles. El pH de la solución es de 0.76 y una concentración 0.12 M.



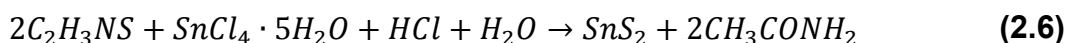
Por otro lado es bien conocido por diferentes estudios analíticos [48,49] que la reacción de hidrólisis de la $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ produce la formación de ácido sulfhídrico (H_2S) que a su vez se disocia para generar el ión sulfuro (S^{2-}) en dos etapas de equilibrio diferentes como lo muestran las ecuaciones 2.3 y 2.4:





La concentración de esta solución es 0.31 M.

La ecuación global que describe la síntesis de las nanopartículas de SnS₂ es la siguiente:



Durante la etapa de mezclado de las soluciones acuosas de ambos precursores, el ión S²⁻ se combinará con el ión Sn⁴⁺, que es más fácilmente liberado en la disociación del SnCl₄•5H₂O en medio ácido, para formar el SnS₂ que precipita como un sólido color amarillo claro en presencia de H₂S [50].

Se han realizado diferentes estudios que muestran que la liberación de los iones S²⁻ a partir de la C₂H₅NS es un proceso gradual y por lo tanto el tiempo de la disociación es lento. Algunos factores que aceleran este proceso son la temperatura y el tiempo de reacción. Cuando estos factores se incrementan, la nucleación del SnS₂ es controlada por la liberación del ión S²⁻, por lo que el número de núcleos de cristales de SnS₂ formados en la etapa inicial está limitado, es decir, existe un gran número de iones Sn⁴⁺ sin reaccionar en la solución [51].

En la figura 2.3 se muestra la evolución de la reacción al transcurrir el tiempo. Como se puede observar existe un cambio en la coloración de la solución, al principio es una solución transparente la cual contiene los iones Sn⁴⁺ y S²⁻ separados y una vez transcurridas 1.5 h comienza a observarse una coloración amarilla muy clara que denota la formación de los primeros núcleos de SnS₂. Durante las siguientes etapas se observa que este color se va intensificando hasta tener una solución amarilla pálida y la presencia del precipitado de SnS₂ a las 10 h.

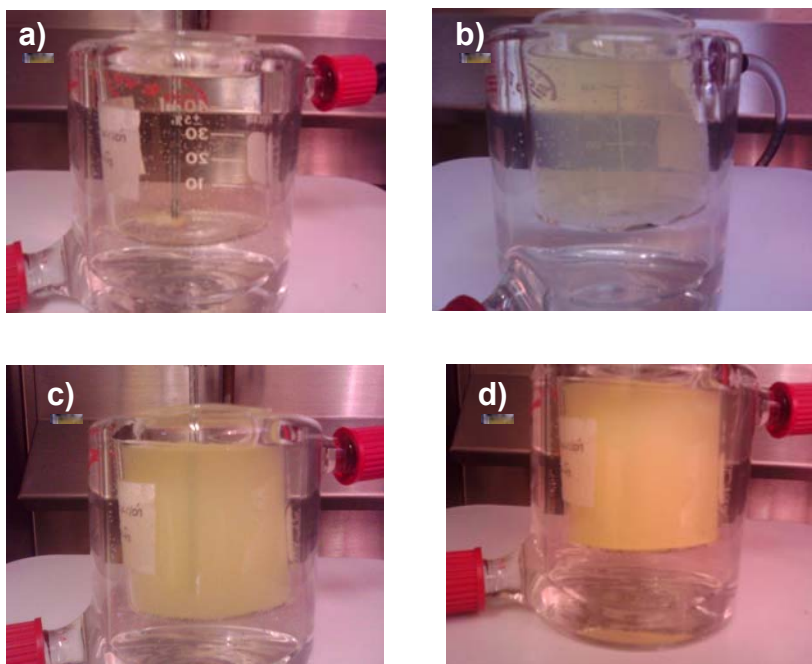


Figura 2.3. Evolución de la reacción del SnS_2 a través del tiempo: a) 1.5, b) 6, c) 8 y d) 10 h

2.4 Preparación de las partículas para su caracterización

Para la caracterización de las nanopartículas a lo largo de la síntesis, se mencionó que se tomaron alícuotas de 1 mL que posteriormente fueron lavadas de acuerdo al siguiente procedimiento:

- 1.- Las alícuotas de 1 mL se depositaron en viales de 2 mL.
- 2.- Para iniciar los lavados a cada vial se le adicionó 1 mL de agua desionizada completando el volumen de 2 mL.
- 3.- Las muestras fueron colocadas en una centrifuga durante 10 min. Una vez centrifugadas se tomó una tira de papel pH (indicador universal Merck®, pH=0-14) para observar el cambio de esta propiedad en la solución. No se utilizó el pH-metro debido a que el tamaño del diámetro del vial donde se depositaron las alícuotas es de 10.5 mm.

4.-Se retira 1 mL de la solución centrifugada, evitando remover parte del precipitado sedimentado.

5.-Se repite el ciclo 14 veces consecutivas hasta alcanzar un pH neutro.

Con esta serie de lavados se detiene la reacción eliminando los residuos provenientes de la solución madre y a la vez se pretende evitar la aglomeración de las nanopartículas.

2.4.1 Caracterización mediante absorción óptica

Para realizar las medidas de absorción óptica se utilizó un espectrofotómetro de doble haz *Perkin Elmer* modelo Lamda 35, ubicado en la Facultad de Ingeniería Química-BUAP (ver figura 2.4). El intervalo del análisis fue de 200 a 1100 nm, la apertura de la rendija que se utilizó fue de 0.5 mm, la velocidad de análisis empleada para todas las mediciones fue de 480 nm.min⁻¹ con una resolución en energía de ± 0.01 eV. Se utilizaron celdas de cuarzo de 1 cm de ancho, las cuales fueron previamente lavadas con una solución concentrada de KOH para remover residuos de SnS₂; para la preparación de las soluciones se usó agua desionizada. La metodología para la preparación de las muestras fue la siguiente:

1.- Las muestras se centrifugaron durante 20 min para separar el precipitado de la solución acuosa. Cuando el precipitado sedimenta se pueden tomar las nanopartículas suspendidas en la solución acuosa.

2.- Posteriormente, cada muestra fue colocada en la celda de cuarzo y se realizó el análisis correspondiente. Cada vez que se realizaba el cambio de muestra la celda se lavaba cuidadosamente con agua desionizada para evitar la contaminación de las siguientes muestras a analizar.



Figura 2.4. Espectrofotómetro UV-Visible ubicado en la Facultad de Ingeniería Química-BUAP, utilizado para el estudio de absorbancia de las nanopartículas de SnS₂.

El programa utilizado para el análisis en la región ultra violeta-visible fue *Lamda 35*, las lámparas que utiliza el espectrofotómetro son de deuterio para la región del ultravioleta y de tungsteno halógeno para la región del visible.

2.4.2 Caracterización por espectroscopia micro-Raman

Para el análisis micro-Raman se prepararon placas de cuarzo de aproximadamente 9 mm². Éstas fueron previamente lavadas durante intervalos de 10 min en baño ultrasónico con acetona para limpiarlos de polvo y otros contaminantes. Posteriormente se secaron a temperatura ambiente y se colocaron sobre ellos dos gotas de la solución centrifugada de cada muestra. Estas muestras fueron secadas a temperatura ambiente y posteriormente llevadas a analizar.

El equipo utilizado para medir la dispersión Raman fue un espectrofotómetro micro-Raman *Horiba Jobin Yvon*, modelo *Lab Ram HR*, ubicado en el Laboratorio Central del Instituto de Física-BUAP. El intervalo de análisis empleado fue de 100 a 1100 cm^{-1} (ver figura 2.5). El equipo fue calibrado tomando como referencia el modo fonónico del Si monocristalino ubicado en 521 cm^{-1} , para todas las mediciones. Una vez calibrado el equipo, la muestra se colocó sobre la platina del microscopio ajustando la imagen en la pantalla a 50x y 100x, y se ubicaron las zonas de interés de la muestra excitando con un láser de He-Ne con longitud de onda de 632.8 nm. Se hicieron 10 medidas a temperatura ambiente para cada muestra. Estas mediciones se realizaron con un tiempo de adquisición de 5 min usando una rejilla de 600 líneas. mm^{-1} , y con una resolución de $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$. Al terminar la medición se tomó nuevamente un espectro del Si monocristalino de referencia para realizar los ajustes necesarios durante el tratamiento de los espectros.



Figura 2.5. Espectrofotómetro micro-Raman ubicado en el Laboratorio Central del Instituto de Física-BUAP.

2.4.3 Caracterización por difracción de rayos-X (XRD)

Para el análisis con difracción de rayos-X se tomaron las muestras de 504 h para SnS₂, SnS₂:Cu 1% y SnS₂:Cu 12% en polvo. El equipo utilizado para este estudio fue un difractómetro marca *PANALYTICAL Empyrean* con fuente de radiación CuK α ($\lambda=1.5418$ Å) (ver figura 2.6). El análisis se realizó en el intervalo 2θ de 10° a 80° con un tamaño de paso de 0.00417°. Durante la preparación, las muestras se molieron en un mortero de ágata, previamente lavado en baño ultrasónico con acetona e hidróxido de potasio, hasta obtener un polvo fino y uniforme. A continuación, fueron pesadas considerando el mismo peso para todas y se colocaron sobre una placa de cuarzo limpia. Se distribuyó uniformemente el polvo de cada muestra sobre la superficie de la placa y se colocó cuidadosamente en el equipo. Para el análisis de los difractogramas, los picos de difracción característicos obtenidos para cada muestra se compararon con los reportados en las fichas JCPDF (*Joint Committee of Powder Diffraction Files*) para SnS y los polítipos 2H y 4H del SnS₂.

2.4.4 Caracterización por SEM y EDS

En este análisis de morfología y composición se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión por campo (Field Emission Scanning Electron Microscope, por sus siglas en inglés) *JEOL* modelo *JSM-7800F* que tiene acoplado un detector de energía dispersiva de rayos-X marca Oxford, modelo X-Max (ver figura 2.7). Para determinar la composición química de las muestras se utilizó una energía de haz primario de 15 kV. Las muestras se analizaron en 10 diferentes zonas para corroborar la homogeneidad de las mismas. Con esta energía del haz se identificaron las líneas K α del azufre y La del estaño ubicadas en 2.3075 y 3.4440 kV, respectivamente.

Se realizó el estudio morfológico de las muestras utilizando las señales de electrones secundarios y transmitidos en modo de barrido. Las nanopartículas de SnS₂ sin cobre se prepararon sobre rejillas de cobre con ventanas de carbono, y en el caso de las

muestras impurificadas con cobre se utilizaron rejillas con un recubrimiento de oro y como base una película de carbono. Algunas otras muestras, para el análisis morfológico y de composición, se colocaron sobre obleas de Si.

El procedimiento de preparación de estas muestras consistió en colocar una gota de la solución sobre la rejilla y dejarlas secar a temperatura ambiente. Posteriormente, la rejilla es colocada sobre un portamuestras especial previamente lavado en baño ultrasónico con acetona durante 10 min.

Para poder apreciar la morfología de las nanopartículas se tomaron imágenes con diferentes ampliaciones. Para el análisis de las muestras sobre obleas de Si y evitar el efecto conocido como “acumulación de carga” se trabajó con bajos voltajes para el haz primario. Cuando se utilizó el modo de transmisión en barrido se empleó un haz primario con una energía de 15 o 30 kV y ampliaciones cercanas a 100,000x. Una vez concluido el análisis morfológico de las nanopartículas se procedió a determinar su tamaño haciendo uso del programa *Digital Micrograph* para realizar una estadística del tamaño mediante un diagrama de barras o histograma.



Figura 2.6. Difractómetro PANALYTICAL Empyrean, ubicado en el Laboratorio de Difracción de rayos-X del Instituto de Física-BUAP.



Figura 2.7. Microscopio electrónico de barrido de emisión por campo ubicado en el Laboratorio de Análisis de Superficies del Instituto de Física-BUAP.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

A continuación se presentan los resultados y la discusión de los diferentes análisis de las partículas de SnS₂ sintetizadas mediante una variante del método de baño químico, Éstas se crecieron con y sin impurificación con Cu²⁺, las concentraciones nominales utilizadas para el Cu²⁺ fueron de 1% y 12%. Se hace especial énfasis en las muestras a 504 h debido a que es el tiempo en el que concluye la reacción.

3.1 Absorción Óptica

En la figura 3.1 se muestran los espectros de absorción de las nanopartículas sintetizadas SnS₂, SnS₂:Cu 1% y SnS₂:Cu 12% para las alícuotas tomadas a tiempos de 1.5, 6, 8, 10 y 504 h. Las alícuotas fueron preparadas como se mencionó anteriormente, es decir, que las soluciones coloidales estuvieran en el régimen de concentración permitida para hacer el análisis de absorción. En estos espectros se observan dos bandas de absorción ubicadas en 209 y 261 nm, las cuales a medida que

transcurre el tiempo disminuyen su intensidad (ver figura 3.1d y 3.2a para 10 y 504 h, respectivamente).

Para comprobar si las bandas de absorción observadas a pequeños tiempos de reacción correspondían a partículas de SnS_2 y $\text{SnS}_2\text{:Cu}$ y no a precursores o intermediarios de la reacción, se analizaron los compuestos ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) y se compararon con una alícuota tomada al inicio de la reacción. En la figura 3.2b se muestra el espectro de absorción de los precursores, en donde se pueden observar dos bandas de absorción similares a las que aparecen en los espectros de las alícuotas antes mencionadas. Estas bandas ubicadas en 209 y 261 nm corresponden a uno de los intermediarios de reacción y a la tioacetamida, respectivamente, mientras que para el tetracloruro de estaño pentahidratado no se observan bandas de absorción en esta región de análisis. D. Rosenthal y colaboradores [47] realizaron un análisis de la cinética de hidrolización de la tioacetamida en medio ácido y básico. En este estudio se reportó que durante la hidrolización de la tioacetamida pueden obtenerse dos intermediarios producidos por el rompimiento de los enlaces ya sea C-N o C-S; el primero genera ácido tioacético y el segundo acetamida tal como lo muestra la reacción representada en la figura 3.3, para posteriormente producir ácido sulfhídrico (H_2S), amoníaco (NH_3) y ácido acético (CH_3COOH). El ácido tioacético tiene una banda de absorción característica en 220 nm y la tioacetamida en agua a 261.5 nm. Al realizar la comparación de las bandas observadas, éstas corresponden al intermediario y a la tioacetamida en medio acuoso. El corrimiento en la posición de la banda de absorción del intermediario se debe al efecto hipsocrómico producido por el disolvente y el medio ácido (HCl) [52].

Por lo tanto la disminución de la intensidad de las bandas de absorción, al transcurrir el tiempo de la reacción, es un indicativo de que los precursores van desapareciendo para dar paso a la formación de las partículas de SnS_2 y $\text{SnS}_2\text{:Cu}$. Este efecto se hace más notorio a partir de 300 nm y hacia grandes longitudes de onda. En esta región se observa un ligero cambio de pendiente que va incrementando a medida que transcurre

el tiempo, este cambio se puede asociar a la absorción de las partículas que se están formando.

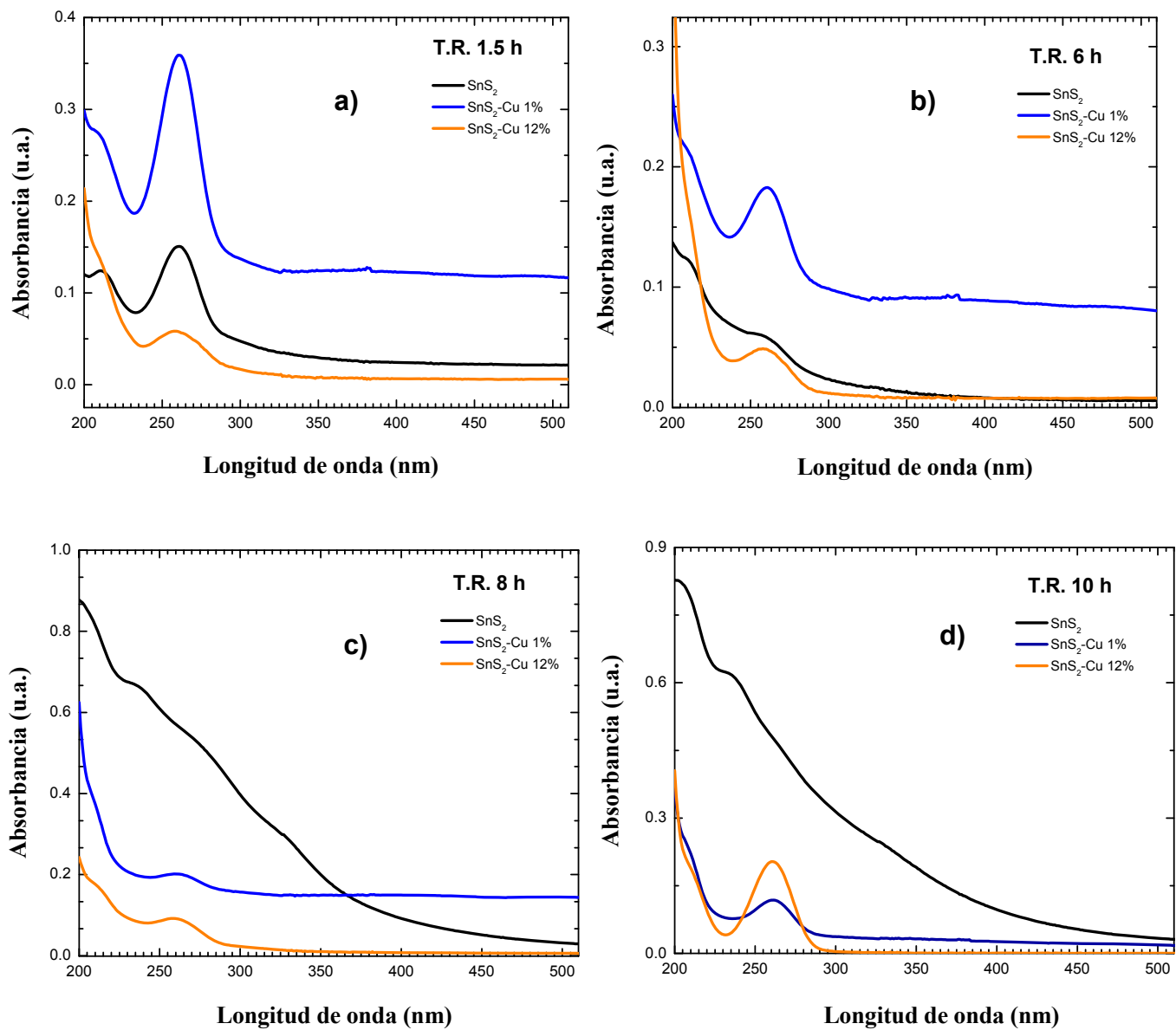


Figura 3.1. Espectros de absorción del SnS₂, SnS₂:Cu 1% y 12%: a) 1.5 , b) 6 , c) 8 y d) 10 h.

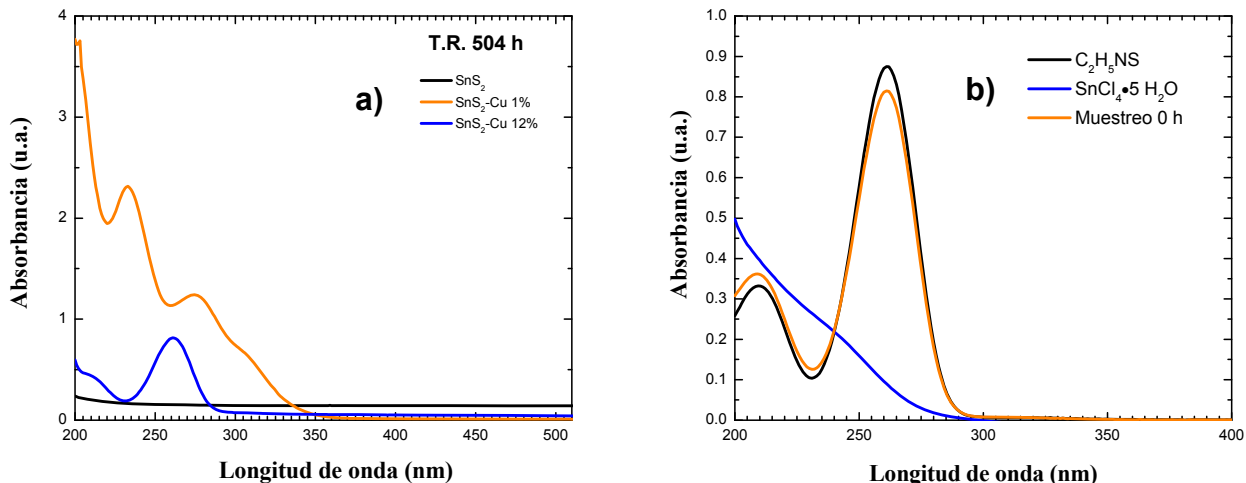


Figura 3.2. Espectros de absorción de: a) partículas para un tiempo de reacción a 504 h y b) precursores de reacción (C_2H_5NS), ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$) y alícuota tomada al inicio de la reacción.

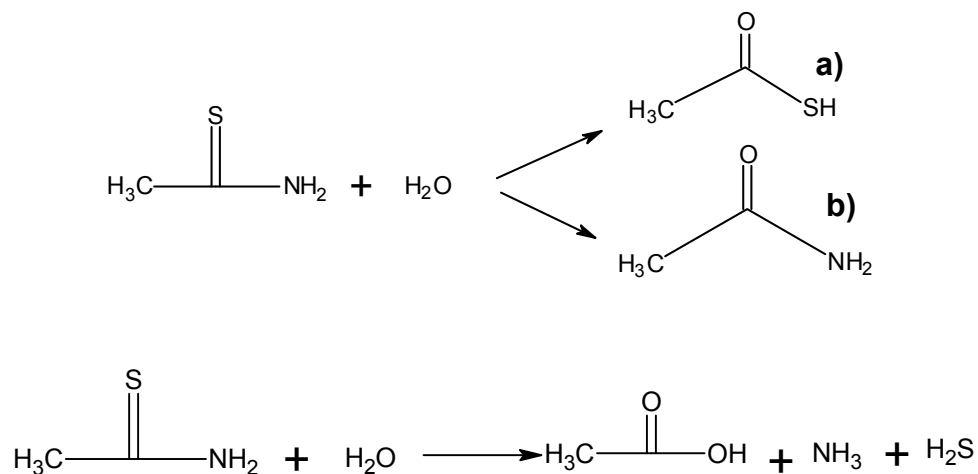


Figura 3.3. Reacción de disociación de la tioacetamida en agua en la que se forman dos intermediarios a) ácido tioacético y b) acetamida [47].

Los valores de la energía de banda prohibida para las tres muestras sintetizadas se presentan en las tablas 3.1, 3.2 y 3.3. Estos cálculos se determinaron utilizando los resultados experimentales y la ecuación 1.5 que relaciona el coeficiente de absorción α

de la solución en términos de la energía de banda prohibida de un semiconductor de banda directa. Como no se tiene una película, para obtener una medida aproximada de E_g , se tomó a la absorbancia ($\alpha x=A$) en lugar del coeficiente de absorción (α).

Al realizar los gráficos de $(Ah\nu)^2$ en función de la energía, se consideró únicamente la zona del espectro por debajo de 4.0 eV (300 nm), para excluir la contribución de las bandas de absorción de los precursores. Al analizar las gráficas para cada muestra, se observaron en general tres cambios de pendiente a todos los tiempos de reacción (ver figura 3.4a y b) lo cual es un indicio de que se tienen partículas de diferentes tamaños [53]. Así se determinaron los valores correspondientes de la E_g para cada pendiente. A tiempos cortos los valores de energía de E_{g2} están en buen acuerdo con el valor de E_g reportado para el SnS_2 (2.44 eV) en bulto [54]. Además, las E_{g1} y E_{g3} , por su magnitud, se podrían asociar a nanopartículas de SnS (1.29 eV, en bulto) [55] y SnS_2 respectivamente ya que, según los reportes en la literatura, se esperaría que al reducirse el tamaño de la partícula se incrementaría la energía de la banda prohibida [56]. En los análisis de Raman se confirmará que el material está constituido por SnS , SnS_2 , tanto en bulto como en nanopartículas.

Por otro lado conforme aumenta el tiempo de reacción (ver tablas 3.1, 3.2 y 3.3) en general se observa un decremento en la magnitud de las E_g , lo cual puede asociarse al incremento del tamaño de la partícula y a la generación de defectos propios del material tales como vacancias de azufre y estaño [29] o por dopamiento (Cu^{2+}). Además, las anomalías observadas en los valores de las energías de banda prohibidas (reducción-incremento-reducción) se puede explicar considerando que en el coloide no existe forma de controlar la concentración de las partículas y por lo tanto la absorción presenta variaciones. Este comportamiento es más notable en las muestras impurificadas con cobre ya que los corrimientos hacia baja energía son mayores lo cual es un indicativo de que ocurrió el dopamiento. Así, siendo el Cu^{2+} un ion aceptor su nivel se ubicará cerca de la banda de valencia y por lo tanto disminuye el valor de la energía de banda prohibida óptica del semiconductor [57].

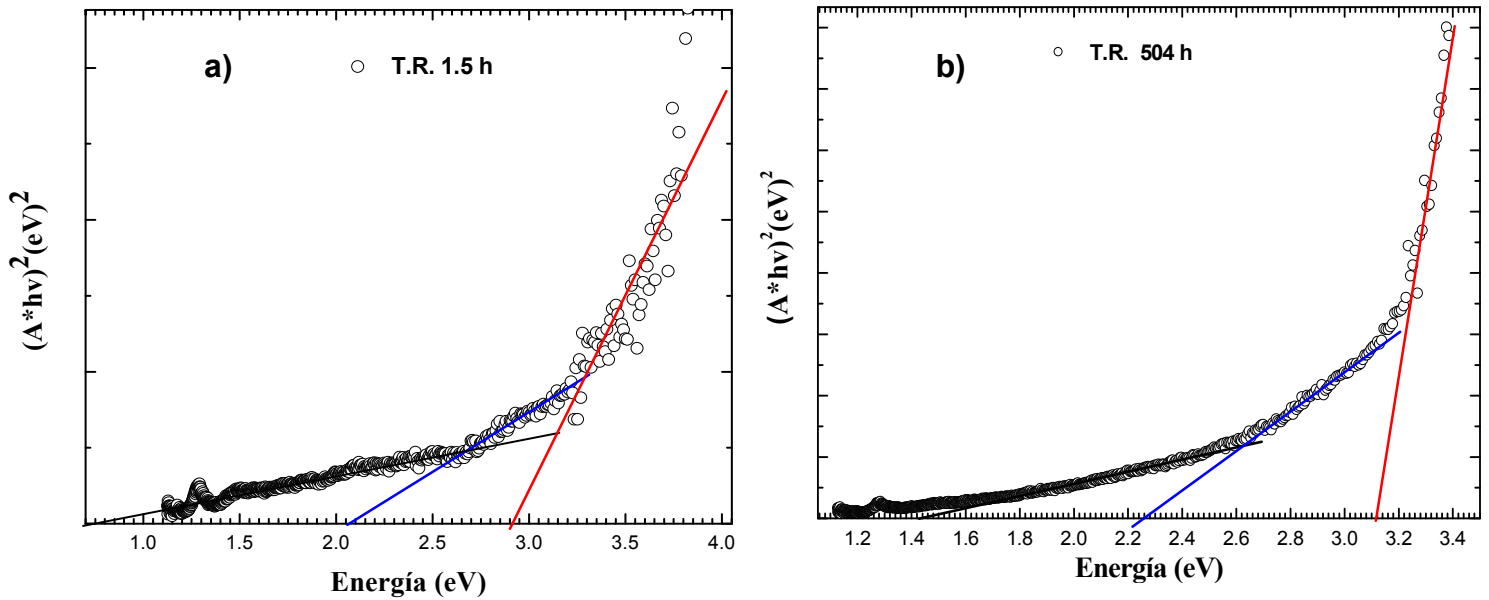


Figura 3.4. Gráficos de $(A*hv)^2$ en función de la energía: a) 1.5 y b) 504 h para las partículas de SnS₂: Cu 12%.

Tabla 3.1. Valores de Energía de banda prohibida para SnS₂.

Tiempo de reacción (h)	Eg ₁ (eV)	Eg ₂ (eV)	Eg ₃ (eV)
1.5	1.87±0.01	2.37±0.01	2.96±0.01
6	1.60±0.01	2.17±0.01	3.24±0.01
8	1.37±0.01	1.58±0.01	3.38±0.01
10	1.41±0.01	1.91±0.01	3.26±0.01
504	1.28±0.01	1.98±0.01	2.95±0.01

Tabla 3.2. Valores de Energía de banda prohibida para SnS₂: Cu 1%.

Tiempo de reacción (h)	Eg ₁ (eV)	Eg ₂ (eV)	Eg ₃ (eV)
1.5	1.36±0.01	1.58±0.01	3.30±0.01
6	1.50±0.01	1.91±0.01	3.11±0.01
8	1.37±0.01	1.76±0.01	2.92±0.01
10	1.98±0.01	2.63±0.01	2.70±0.01
504	1.96±0.01	2.58±0.01	---

Tabla 3.3. Valores de Energía de banda prohibida para SnS₂: Cu 12%.

Tiempo de reacción (h)	Eg ₁ (eV)	Eg ₂ (eV)	Eg ₃ (eV)
1.5	0.75±0.01	2.11±0.01	2.92±0.01
6	0.89±0.01	2.36±0.01	3.39±0.01
8	1.28±0.01	2.30±0.01	3.10±0.01
10	1.14±0.01	2.72±0.01	3.37±0.01
504	1.44±0.01	2.18±0.01	3.10±0.01

3.2 Espectroscopia Raman

Para confirmar los resultados del análisis de absorbancia se realizó un estudio de espectroscopia Raman a fin de identificar los modos de vibración característicos del SnS₂ y SnS, así como para ver los efectos de la incorporación del Cu²⁺. Las figuras 3.5 y 3.6 exhiben los espectros Raman de las nanopartículas de SnS₂, SnS₂:Cu 1% y SnS₂:Cu 12% a diferentes tiempos de reacción. Todos los espectros muestran dos picos característicos que al transcurrir la reacción presentan una competencia en sus intensidades. Esta diferencia en sus intensidades nos proporciona información cualitativa acerca del comportamiento de la cinética de la reacción, es decir, de la velocidad de formación del material, aunque no se determinó este valor debido a que no se midieron las concentraciones finales de las soluciones.

Para determinar la posición y anchura media de cada una de las líneas, se realizó un análisis de deconvolución usando el programa *OriginLab 8*. Los resultados se muestran en la tabla 3.3. Según lo reportado en la literatura [58,59] el modo de vibración A_{1g} característico del SnS₂ en bulto se ubica en 315.0 cm⁻¹. Para el caso de las partículas de SnS₂ se observa un corrimiento de la posición del fonón hacia bajas frecuencias con respecto a la reportada para el bulto, además las anchuras medias de los picos son mayores a las que presenta este modo (7 cm⁻¹). Cuando la reacción ha concluido (504 h) se observa un corrimiento hacia un valor muy cercano al bulto con una posición del pico en 312.0 cm⁻¹, lo que da un indicio del crecimiento de las partículas al finalizar la reacción, este resultado corrobora los valores encontrados por absorción para Eg₂, los cuales disminuyeron conforme se incrementó el tiempo de la reacción, comportamiento esperado cuando el tamaño de las partículas aumenta.

Para las partículas de SnS₂:Cu 1% y 12% en general, se nota un corrimiento importante hacia bajas frecuencias con valores entre 300.0 y 312.3 cm⁻¹ para el modo de vibración del SnS₂ y las anchuras medias de los picos son mayores comparadas

con las de las partículas de SnS₂, lo cual se puede atribuir a los efectos de elongación o tensión de la red ocasionados por la incorporación de los iones Cu²⁺ de forma sustitucional o intersticial. En este caso, al hacer una comparación de los tamaños de los radios iónicos de Cu²⁺ y Sn⁴⁺ (0.72 y 0.74 Å respectivamente) se observa que son similares por lo que puede suponerse que la incorporación es de forma sustitucional y exista un efecto de elongación en la red [60,61]. Para 504 h, en ambas muestras impurificadas, se observan valores de 300.1 y 304.7 cm⁻¹ muy por debajo de lo reportado en la literatura para el material en bulto (315.0 cm⁻¹)

El segundo pico observado en estos espectros de la figura 3.6 (muestras con 504 h) se ubica en 229.6, 223.6 y 227.7 cm⁻¹ para cada muestra. Éste se atribuye a la posición del modo de vibración A_g en la posición de 229.0 cm⁻¹ del SnS en bulto [62]. Como se puede observar este pico aparece también con diferentes intensidades en los espectros correspondientes a las alícuotas, lo cual confirma la presencia del SnS y corrobora la aparición de la primera pendiente en los gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía. En cuanto a las anchuras medias de los picos en esta posición no se observa una variación importante entre sus valores para las muestras sin impurificar y las impurificadas.

Adicionalmente, el corrimiento de los picos se debe a que las partículas presentan tamaños nanométricos, lo cual confirma lo observado en absorción [60,63, 64].

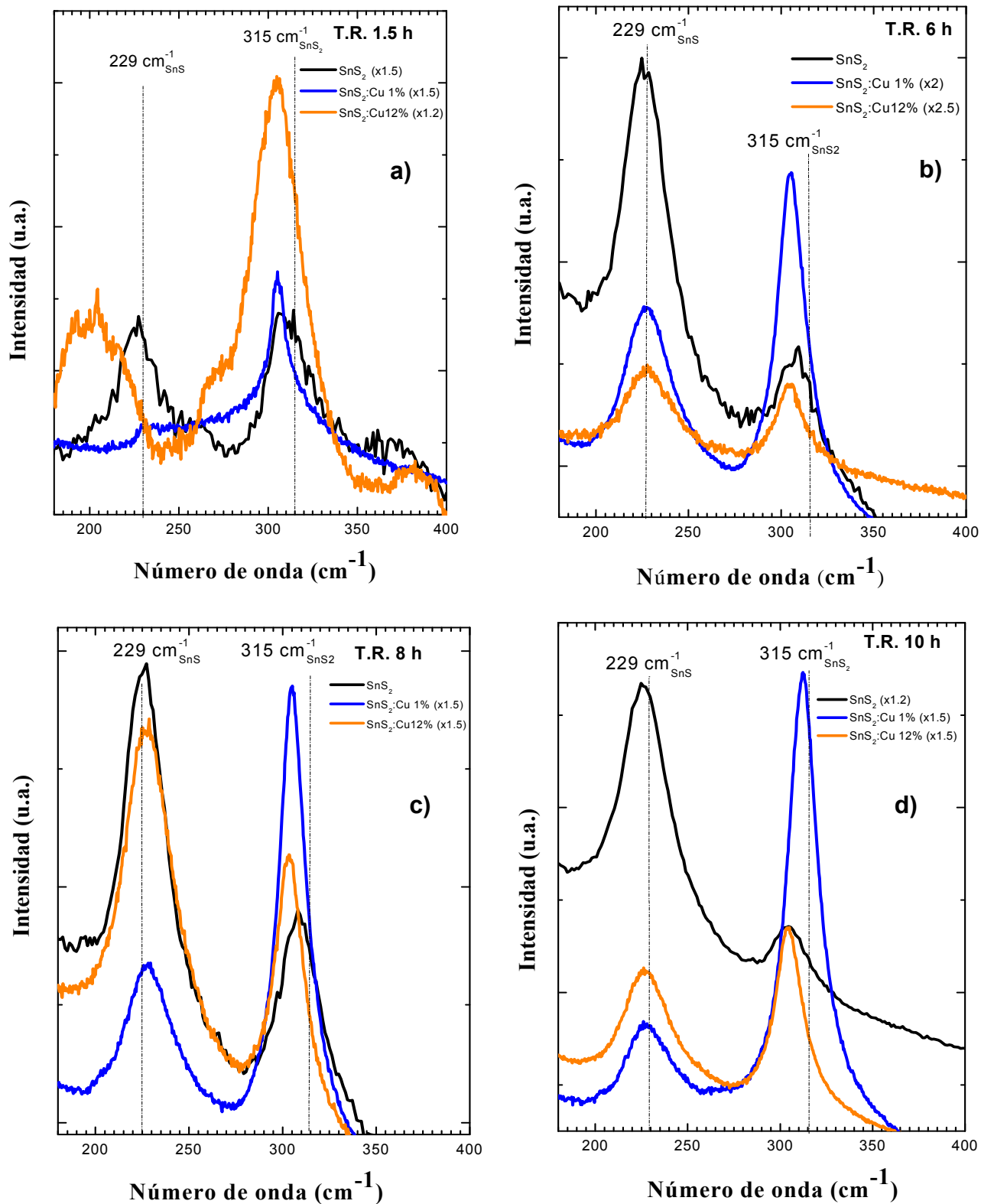


Figura 3.5. Espectros Raman para las partículas SnS₂, SnS₂:Cu 1% y 12% para a) 1.5, b) 6, c) 8 y d) 10 h de reacción.

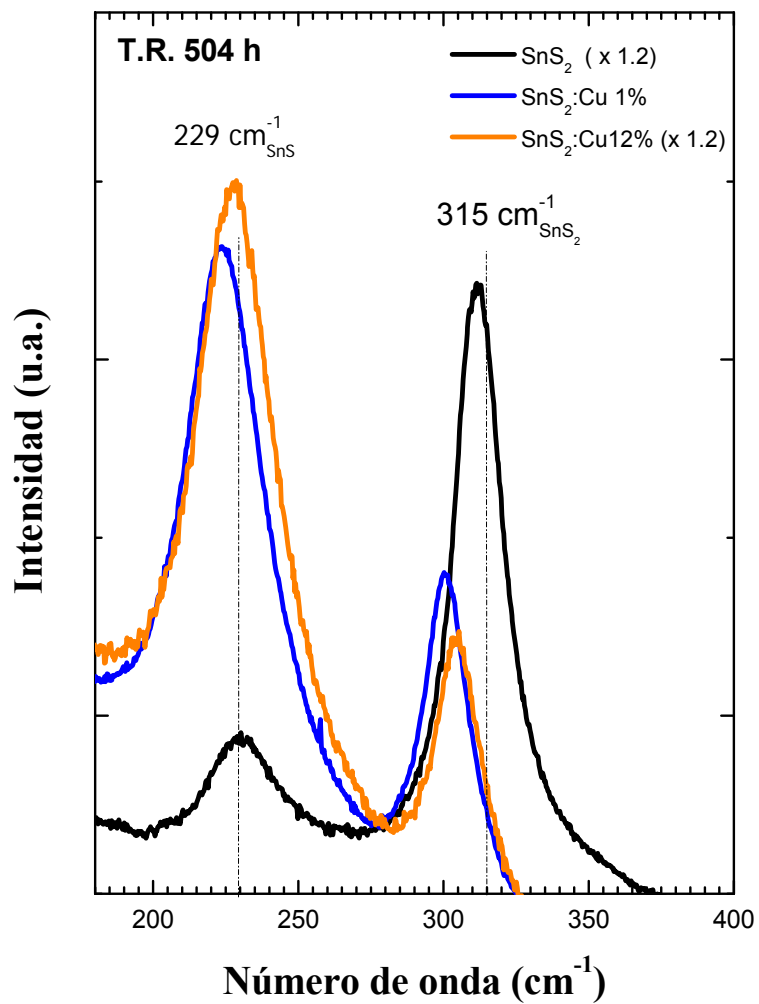


Figura 3.6. Espectro Raman para las partículas SnS_2 , $\text{SnS}_2:\text{Cu}$ 1% y 12% a 504 h de reacción.

Tabla 3.3. Posición de los picos Raman y la anchura media de las partículas de SnS₂ y SnS₂:Cu a diferentes tiempos de reacción.

Anchura media de los picos Raman y Posición del pico (cm ⁻¹) resolución (± 0.5 cm ⁻¹)							
Tiempo de reacción (h)	Fonón asociado a	SnS ₂		SnS ₂ :Cu 1%		SnS ₂ :Cu 12%	
		Anchura	Posición	Anchura	Posición	Anchura	Posición
1.5	SnS	24.8	227.2			29.9	204.0
	SnS ₂	29.3	309.5	10.6	305.2	32.1	305.1
6	SnS	34.0	226.0	32.3	227.2	32.0	227.1
	SnS ₂	16.7	309.4	18.7	304.9	20.7	304.6
8	SnS	28.4	226.0	31.1	227.2	29.4	227.1
	SnS ₂	28.5	308.2	18.0	304.9	17.1	303.4
10	SnS	29.0	226.0	30.8	227.1	30.9	226.9
	SnS ₂	26.0	304.5	19.6	312.3	16.8	304.4
504	SnS	30.5	229.6	31.6	223.6	28.1	227.7
	SnS ₂	18.0	312.0	18.2	300.1	20.1	304.7

3.3 Análisis por Difracción de Rayos-X

Estas mediciones se realizaron únicamente para las muestras de SnS₂, SnS₂:Cu 1% y 12% en polvos a 504 h. En la figura 3.8 se presenta el difractograma para las tres muestras mencionadas, éstas fueron colocadas sobre una placa de cuarzo para su análisis. Para efectos de comparación se pesó la misma cantidad de cada muestra, 11 mg. Como se puede observar los picos son anchos y de baja intensidad, lo que indica que en general las muestras tienen una baja calidad cristalina. Para comparar los espectros con lo reportado en la literatura (Fichas JCPDS), se realizó primeramente una deconvolución, mediante el ajuste de curvas Lorentzianas (ver figura 3.7), en las tres regiones en donde se observaron picos: la primera entre 10 y 20°, la segunda entre 26 y 35° y la tercera entre 47 y 70°. Esto permitió la identificación de los planos (001), (200), (112), y (201) que corresponden a la fase hexagonal del SnS₂-2H de acuerdo a

la ficha no. 23-0677 (líneas verticales en color verde, figura 3.8) y el plano (240) que corresponde al SnS (ficha no. 22-953, líneas verticales en color rosa, figura 3.8). Lo cual comprueba los resultados observados tanto en Raman como en absorción óptica. En la región de 26 a 35° se observan dos bandas anchas que debieran ser el resultado de la superposición de planos. Sin embargo, mediante el proceso de deconvolución antes citado, no fue posible identificar a esos planos.

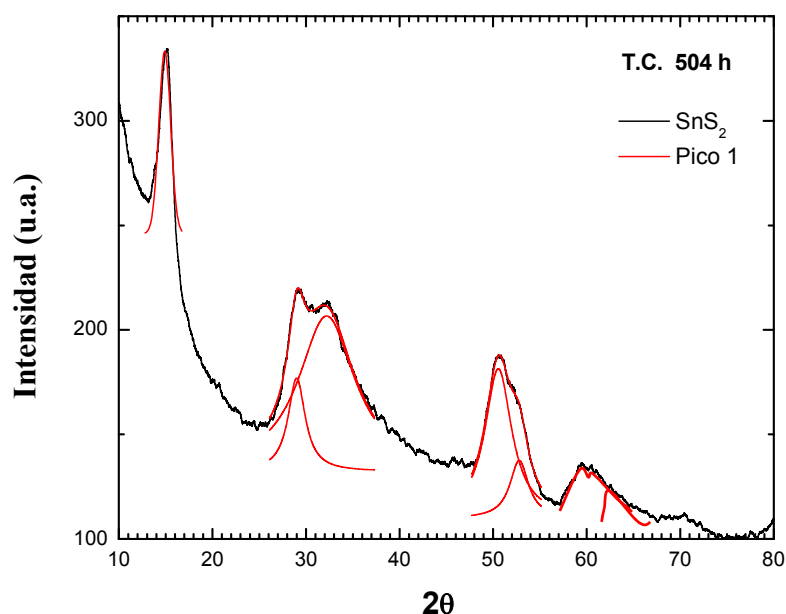


Figura 3.7. Análisis de deconvolución mediante el ajuste de curvas Lorentzianas, para la muestra SnS₂ sin impurificar a 504 h de reacción.

También se determinó la anchura media de los picos (FWHM) obtenidos en la deconvolución. En la tabla 3.4 se presentan los valores correspondientes al pico asociado al plano (001) de las muestras de SnS₂ sin impurificar e impurificadas. Tomando en cuenta que la FWHM reportada para el SnS₂ en bulto es de 0.9° [65], los valores determinados muestran que hay consistencia, ya que en el caso las partículas de SnS₂ no impurificadas deben existir vacancias de azufre y átomos intersticiales de estaño; mientras que para las muestras impurificadas con cobre, éste deformará la red

al sustituir al estaño o al ocupar un lugar intersticial. En ambos casos el resultado es una distorsión de la red por lo que aumentará la FWHM.

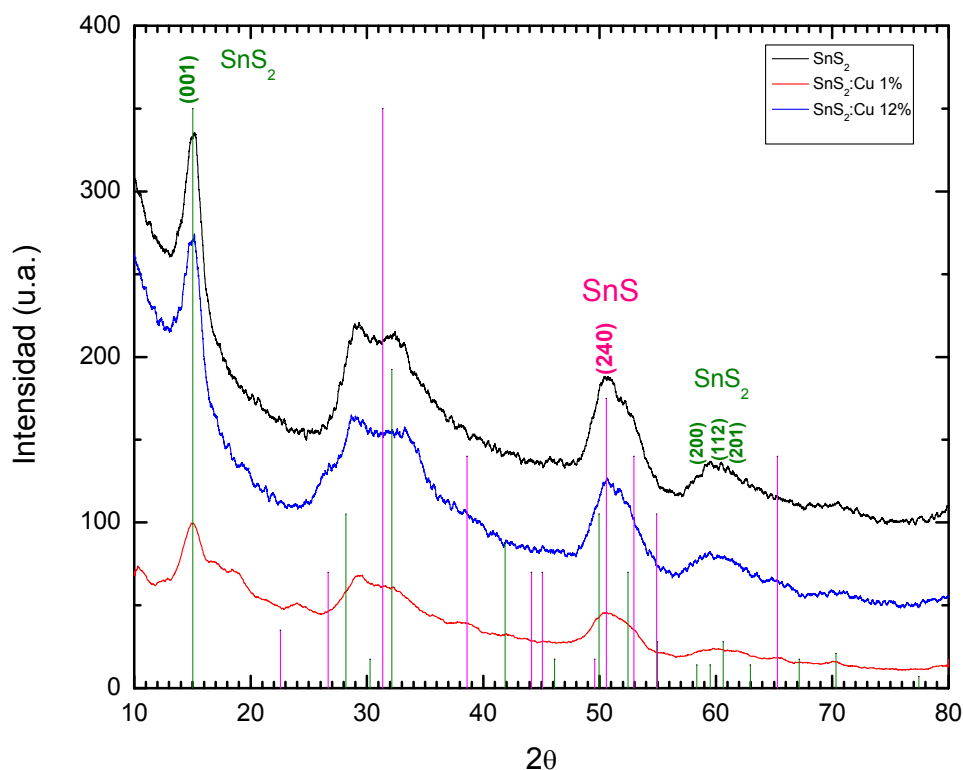


Figura 3.8. Difractograma correspondiente a las partículas de SnS₂, SnS₂:Cu 1% y 12% para 504 h de reacción.

Utilizando la ecuación de Bragg (ecuación 1.8), así como los valores angulares se determinó de manera aproximada la distancia interplanar d . Posteriormente utilizando la ecuación 3.1 para una estructura hexagonal y los planos (001) y (201), se calcularon los parámetros de la red a y c los cuales resultan comparables con los reportados para el SnS₂-2H $a=3.645$ Å y $c= 5.899$ Å [66]. Se observa una ligera modificación tanto en el parámetro a como en el c , debido a la perturbación de la red generada por la diferencia estequiométrica o la impurificación con Cu²⁺. Para determinar si el Cu²⁺ se encuentra reemplazando al Sn⁴⁺ se requiere de otros análisis como XPS [67].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.1)$$

Tabla 3.4. Distancia interplanar determinada con la ecuación de Bragg para las muestras a 504 h de reacción

Muestra	2θ (°) (001)	FWHM (°)	Distancia interplanar (Å)		Parámetro de red (Å)	
			(001)	(201)	a	c
SnS ₂	14.899	1.258	5.946	1.518	3.625	5.946
SnS ₂ :Cu 1%	15.044	1.541	5.889	1.539	3.682	5.889
SnS ₂ :Cu 12%	14.934	1.349	5.932	1.525	3.644	5.932

3.4 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS)

Mediante esta técnica se realizó un análisis de la composición química de las diferentes muestras utilizando una energía para el haz primario de 15 kV. Este análisis se hizo depositando varias gotas, de las muestras en suspensión, sobre obleas de silicio previamente lavadas con acetona en un baño ultrasónico. Para tiempos cortos de reacción se observa una mayor intensidad en los picos que corresponden al C, N y O debido a que estos elementos forman parte de los precursores, estas señales van disminuyendo a medida que transcurre la reacción y se van formando los compuestos de SnS₂ y SnS. Debido a la cinética de la reacción (sección 2.3), la liberación de los iones S²⁻ es un proceso lento en comparación con la liberación de los iones Sn⁴⁺ [68]. Por lo tanto, en los espectros EDS se observó que el pico correspondiente al Sn tenía una intensidad mucho mayor que el de S. La figura 3.9 exhibe los espectros para las muestras sin impurificar e impurificadas a 504 h de reacción. Como puede observarse hay pequeñas señales de los precursores lo que indica que el rendimiento de la reacción no es del 100%. El pico de silicio está asociado a la oblea sobre la cual se

colocó el material. La tabla 3.5 presenta los porcentajes atómicos de las muestras analizadas. Para 504 h la razón atómica S/Sn es de 2.06, 1.76 y 1.54 para cada una de las tres muestras, indicando que no se tiene un compuesto de SnS₂ estequiométrico. Esta razón entre el S y Sn se ve afectada por la presencia del SnS determinada en los análisis anteriores. Palosz y colaboradores [30] realizaron un estudio de los diferentes polítipos de SnS₂ y reportaron que el polítipo 2H no es estequiométrico, debido a que sólo el 79 y 72% de los sitios correspondientes a los iones de estaño y azufre están ocupados.

Hasta el momento no existe un modelo que explique claramente los factores que involucran la formación de los polítipos así como su estabilidad, sin embargo, se han propuesto diversas explicaciones basadas en modelos termodinámicos, geométricos y de interacciones entre átomos con el objetivo de identificar estos factores, los cuales permiten explicar la forma del apilamiento de las estructuras cristalinas [69].

Con respecto al cobre en las muestras se puede observar que se incorporó el 0.79 y 1.0 % al finalizar la reacción química. En el caso de la concentración nominal del 1% y 12% de la sal de cobre, posiblemente la presencia de una mayor concentración de impurezas esté alentando el proceso de reacción reduciendo la liberación de los iones S²⁻ (inicio de la reacción 1%). Y en el caso de la concentración nominal del 12% se observa que existe una baja incorporación del Cu²⁺ por lo podemos suponer que se está en el límite de concentración para incorporar a la estructura. Los iones de cobre que no participan en la incorporación precipitan durante la reacción.

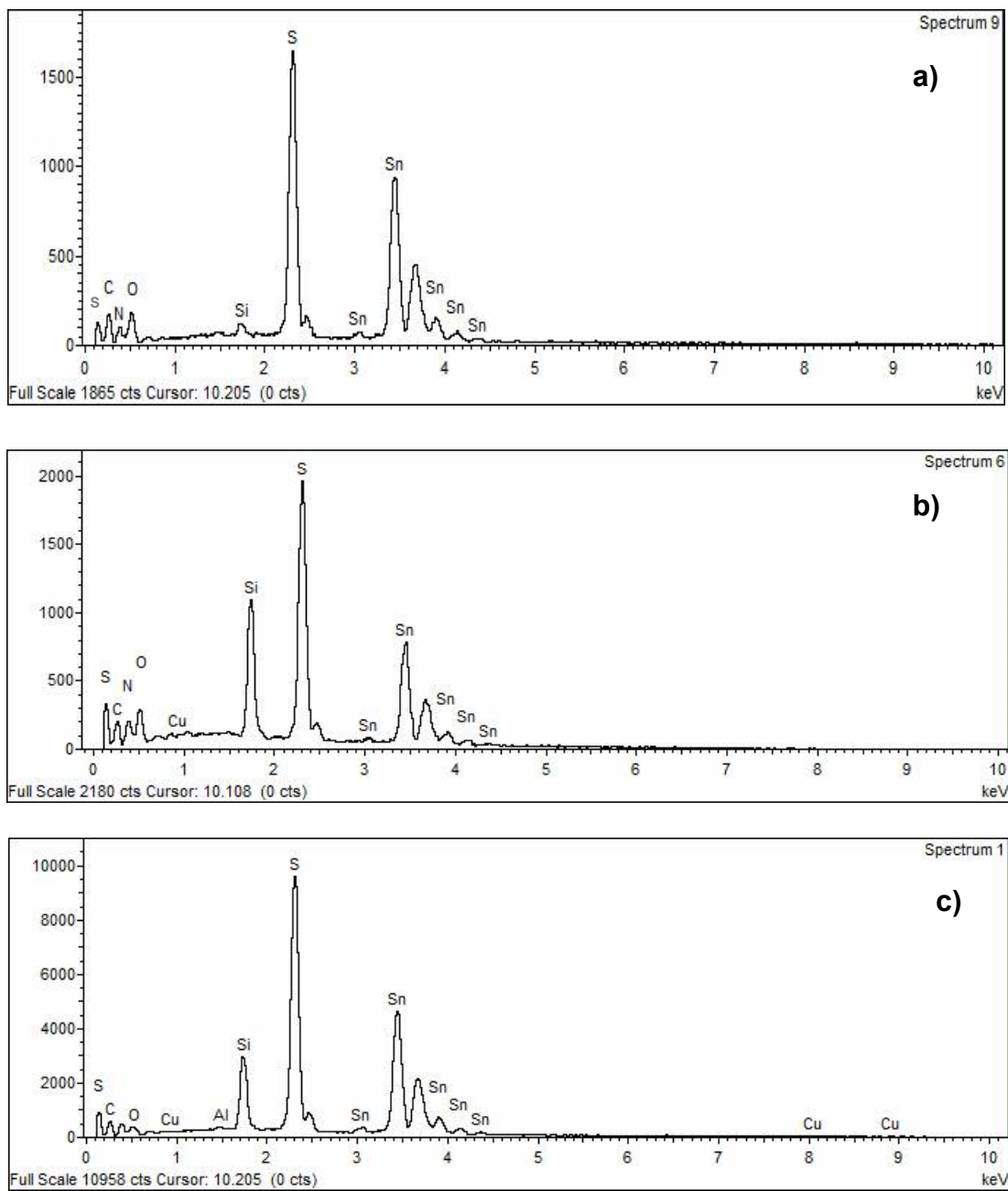


Figura 3.9. Espectros de EDS para las muestras a) SnS₂, b) SnS₂:Cu 1% y c) SnS₂:Cu 12% a 504 h de reacción.

Tabla 3.5. Porcentaje atómico de las muestras de SnS₂, SnS₂:Cu 0.79 y 1%

Tiempo de reacción (h)	SnS ₂			SnS ₂ :Cu 1%			SnS ₂ :Cu 12%		
	% at Sn	% at S	% at Cu	% at Sn	% at S	% at Cu	% at Sn	% at S	% at Cu
1.5	72.85	27.15	--	82.41	8.52	9.06	28.23	50.14	21.63
6	54.40	45.60	--	49.62	49.80	0.57	39.21	56.95	3.83
8	40.67	59.33	--	43.17	56.44	0.39	41.41	56.23	2.36
10	38.79	61.21	--	44.93	54.81	0.26	39.96	59.03	1.00
504	32.65	67.35	--	35.84	63.36	0.79	38.95	60.05	1.00

3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para determinar la morfología de las partículas se realizaron análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), las muestras fueron preparadas sobre rejillas de cobre y obleas de silicio.

La figura 3.10 presenta las micrografías de las partículas de SnS₂ sin impurificar con 1.5 y 504 h tiempo de reacción respectivamente. Como se puede observar en la micrografía a 250,000x (ver figura 3.10a) para tiempos cortos de reacción existe una aglomeración de las partículas y al realizar un análisis más detallado se observa que la morfología de éstas es semiesférica. Se observa una envoltente alrededor de las partículas que se asocia a los compuestos precursores, lo cual refuerza los resultados de los análisis anteriores. En la micrografía 3.10b, que corresponde a 504 h se observa que en algunas regiones las partículas se encuentran menos aglomeradas que en otras (ver inserto). El tamaño promedio para los aglomerados más pequeños es de 40.95 nm con una desviación estándar de 11.01 nm (ver figura 3.13a). Este tamaño de los

aglomerados soporta los resultados obtenidos para el cálculo de la energía de banda prohibida en donde se muestra una reducción de los valores de E_{g2} al transcurrir el tiempo, comportamiento esperado al incrementarse el tamaño de las partículas.

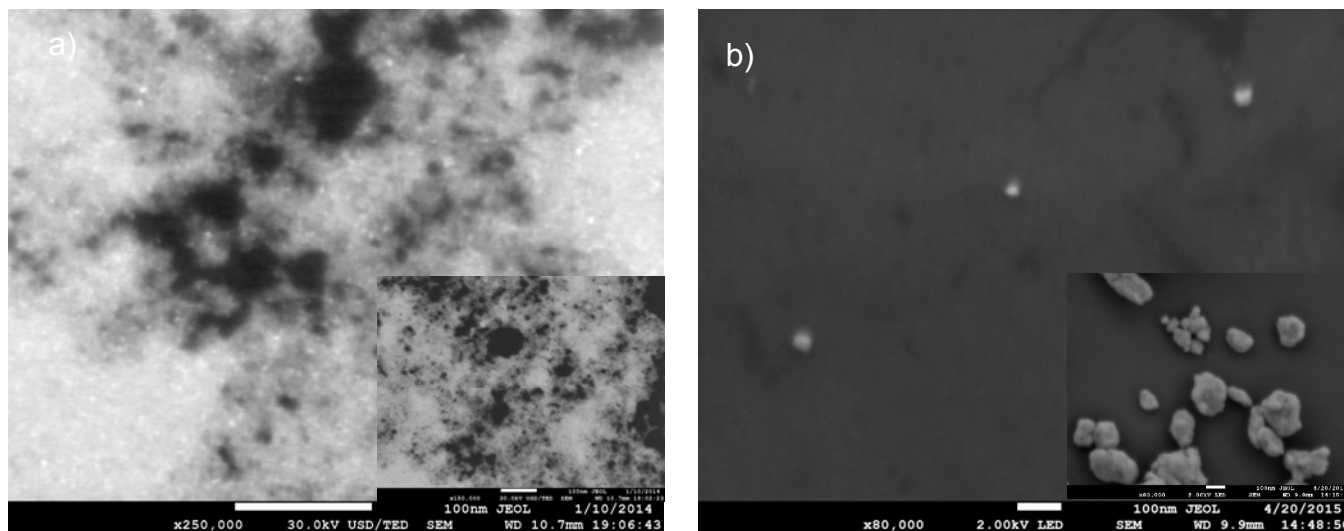


Figura 3.10. Micrografías de las partículas de SnS₂: a) 1.5 y b) 504 h de reacción

Para las partículas impurificadas con cobre se hicieron lavados con etanol, para poder dispersarlas, y se colocó una gota de las muestras sobre obleas de silicio. En la figura 3.11 se muestran las micrografías de las partículas dopadas con 1.0 % de cobre a 1.5 y 504 h de reacción. Para 1.5 h de reacción se observa algo similar al caso de las partículas de SnS₂ sin impurificar, es decir, aglomeraciones de partículas pequeñas y una envolvente asociada a los precursores (ver figura 3.11a). Para 504 h de reacción y 40,000x (ver inserto de figura 3.11b) se puede observar que las partículas aún se encuentran aglomeradas. En las zonas en donde las partículas se encuentran más dispersas (imagen de 80,000x) se realizó la medición para determinar el tamaño promedio de las mismas siendo éste de 42.17 nm con una desviación estándar de 9.84 nm (ver figura 3.13 b). En la figura 3.12 se muestran las micrografías para las partículas de SnS₂:Cu 12% a 1.5 h y 504 h. A 1.5 h se observa la aglomeración y la envolvente muy gruesa asociada a sal de cobre (ver inserto de figura). A 504 h y 80,000x (ver

figura 3.12b) se observa que las partículas se encuentran formando cúmulos de éstas. Esto impidió determinar el tamaño de las mismas.

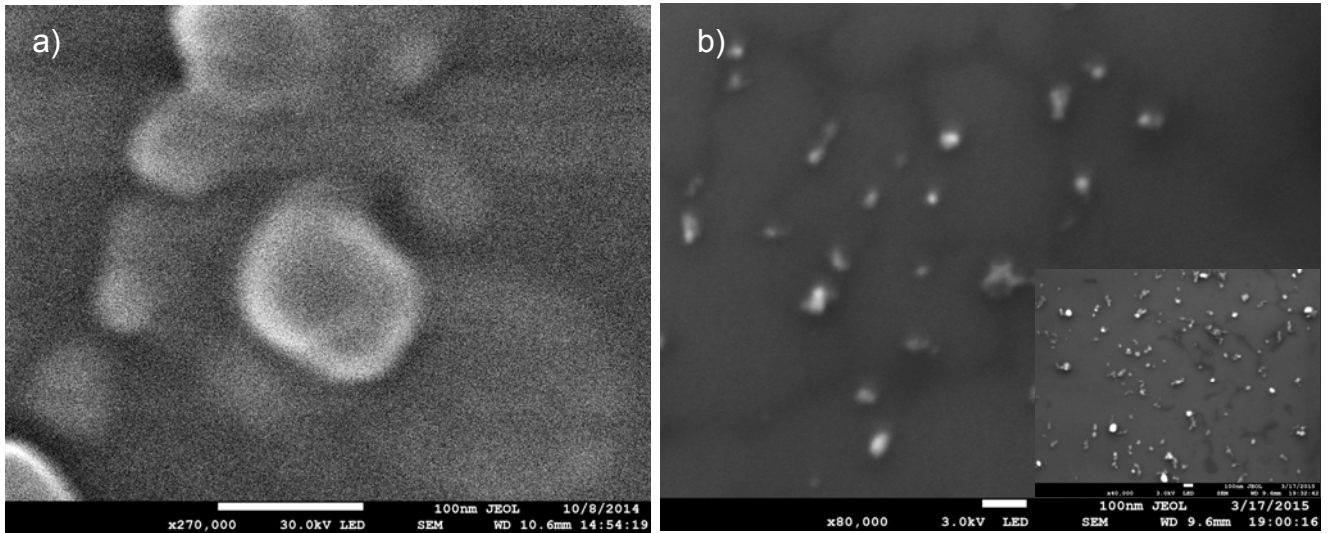


Figura 3.11. Micrografías correspondientes a la muestra SnS₂:Cu 1% a)1.5 h y b) 504 h de reacción.

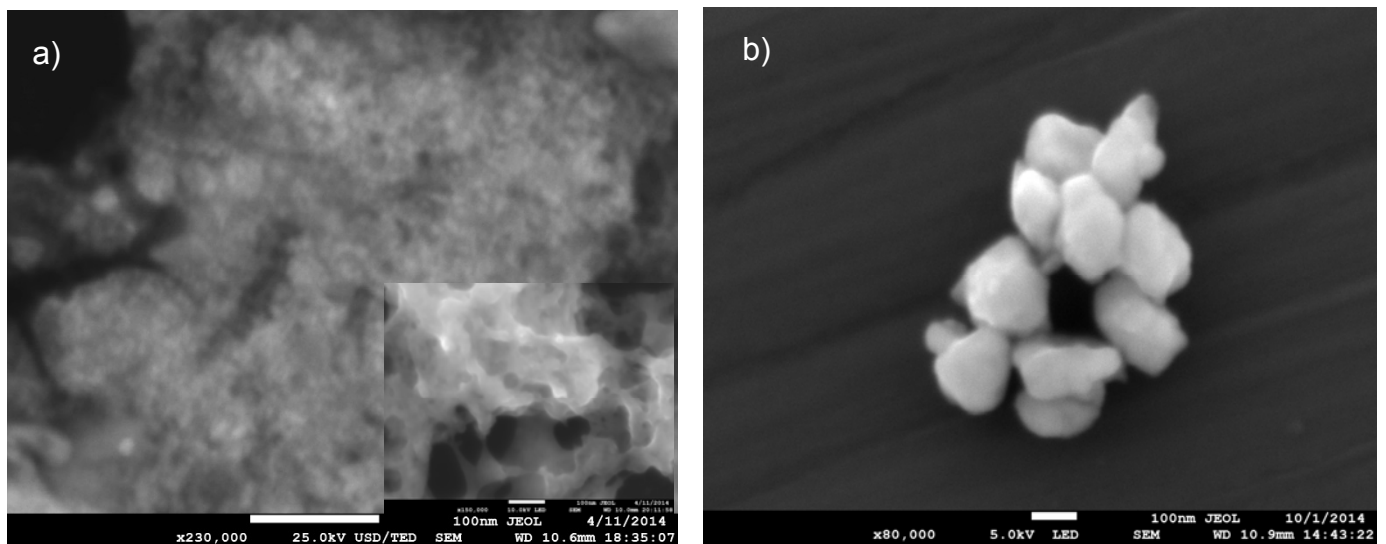


Figura 3.12. Micrografías correspondientes a la muestra SnS₂:Cu 12% a) 1.5 h y b) 504 h de reacción.

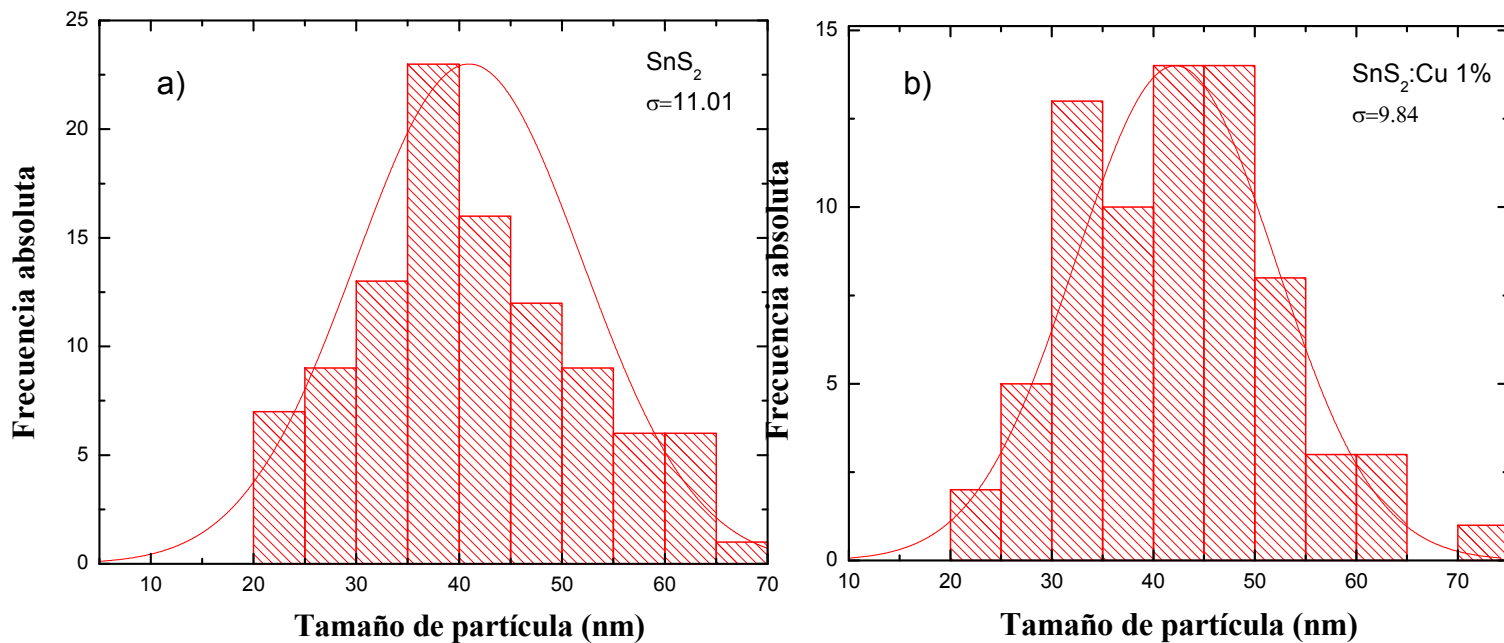


Figura 3.13. Histograma donde se representa la dispersión del tamaño promedio de las partículas para a) SnS₂ y b) SnS₂:Cu 1% para 504 h de reacción.

De acuerdo a estos resultados no se tiene una distribución uniforme del tamaño de las partículas y la impurificación incrementa un poco el tamaño.

Conclusiones

- Se observó que la cinética de reacción del SnS₂ es muy lenta, es decir, la liberación de los iones S²⁻ a partir de la C₂H₅NS es un proceso gradual y por lo tanto el tiempo de la disociación es lento en comparación con la liberación de iones Sn⁴⁺. Esta observación está de acuerdo con lo reportado en la literatura.
- De acuerdo a los resultados de absorbancia para 504 h de tiempo de reacción el material sin impurificar está constituido por SnS y SnS₂ en bulto y nanopartículas de SnS₂. Mientras que para las muestras impurificadas con Cu²⁺ se observan valores de E_g superiores a las del bulto.
- Los espectros Raman muestran la formación de SnS y SnS₂. A medida que aumenta el tiempo de reacción, para las partículas sin impurificar, el corrimiento de las líneas fonónicas hacia las del bulto confirma el crecimiento de las mismas. La impurificación con Cu²⁺ genera corrimiento hacia bajas frecuencias con respecto al modo de vibración característico del SnS₂ en bulto, debido a la contribución del Cu²⁺ en la deformación de la red.
- Las anchuras medias de las líneas de Raman en muestras impurificadas presentan un incremento con respecto a la del material en bulto, lo cual es un indicio de la incorporación del Cu²⁺.
- Los estudios de difracción de rayos-X confirman la obtención de SnS₂ en su fase hexagonal (politipo 2H) y SnS.
- El análisis de EDS muestra que la composición de las partículas no es estequiométrica al final de la reacción.

- Los resultados de SEM muestran que existen aglomerados de partículas de SnS₂ sin impurificar de forma semiesférica con tamaño promedio de 40.95 nm. Para las muestras de SnS₂:Cu 1% el tamaño de los aglomerados fue de 42.17 nm y de forma semiesférica. Debido a la formación de cúmulos grandes de las partículas de SnS₂:Cu 12% no fue posible determinar su tamaño ni morfología.

Bibliografía

-
- [1] K. V: Shalimova, "Semiconductores", en *Física de los semiconductores*, Edit. Mir, Moscú, Capítulo 1, 6-10, **1984**.
- [2] C.P. Poole Jr., F.J. Owens, "Semiconductores" en *Introducción a la Nanotecnología*, Edit. Reverté, España, Capítulo 2, 22-29, **2007**.
- [3] J.P. McKelvey. "Teoría Cuántica de los electrones en redes periódicas" en *Física del estado sólido y de semiconductores*, Edit. Reverté, Capítulo 8, 269-275, **1976**.
- [4] G. H. Tariq, K. Hutchings, D. W. Lane, K.D. Rogers, M.A. Rehman, "Annealing effects on the microstructural properties of complex sulfosalt (SnS)_x-(Bi₂S₃)_{1-x} gradient thin films", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 46, 1-7, **2013**.
- [5] C.P. Poole Jr., F.J. Owens, "Propiedades de las nanopartículas individuales" en *Introducción a la Nanotecnología*, Edit. Reverté, España, Capítulo 4, 98-102, **2007**.
- [6] M.C. Daniel, D. Astruc, "Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis and nanotechnology" *Chem. Soc. Rev.*, 104, 293-346, **2004**.
- [7] K.Grieve, P. Mulvaney, F. Grieses, "Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles/quantum dots". *Curr. Opin. Colloid In.*, 5, 168-172, **2000**.
- [8] A.H. Lu, E.L. Salabas, F. Schuth, "Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and applications". *Angew. Chem. Int. Edit.*, 46, 1222-1244, **2007**.
- [9] L. A. Burton, d. Colombara, R. D. Abellon, F. C. Grozema, L. M. Peter, T. J. Savenije, G. Denler, A. Walsh, "Synthesis, characterization and electronic structure of single-crystal SnS, Sn₂S₃, and SnS₂". *Chem. Mater.*, 25, 4908-4916, **2013**.
- [10] J. Ma, D. Lei, L. Mei, X. Duan, Q. Li, T. Wang, W. Zheng, "Plate-like SnS₂ nanostructures: Hydrothermal preparation, growth mechanism and excellent electrochemical properties", *Cryst. Eng. Comm.*, 14, 832-836, **2012**.
- [11] J. Li, Z. Yang, Y. Yang, S. Yu, Q. Xu, Q. Qu, X. Hu, "Tin disulfide nanoflakes decorated with gold nanoparticles for direct electrochemistry of glucose oxidase and glucose biosensing", *Microchim Acta*, 179, 265-272, **2012**.
- [12] S. Young Hong, R. Popovitz-Biro, Y. Prior, R. Tenne, "Synthesis of SnS₂/SnS Fullerene-like nanoparticles: a superlattice with polyhedral shape", *J. Am. Chem. Soc.* 125, 10470-10474, **2003**.
- [13] J. M. Ma, L. Chang, J.B. Lian, Z. Huang, X. C. Duan, X. D. Liu, P. Peng, T.I. Kim, *Chem. Commun.*, 46, 5006-5008, **2010**.

-
- [14] T. S. Sreepasad, T. Pradeep, "Reversible assembly and disassembly of gold nanorods induced by EDTA and its application in SERS tuning", *Langmuir*, 27, 3381-3390, **2011**.
- [15] D. J. Norris, A. L. Efros, S. C. Erwin, "Doped Nanocrystals", *Science*, 139,1776-1780, **2008**.
- [16] Y. Huang, E. Sutter, J. Sadowski, M. Cotlet, O. L.A. Monti, D. Racke, M. R. Neupane, D.Wickramaratne. "Tin disulfide- An emerging layered metal dichalcogenide semiconductor: materials proprieties and device characteristics" *ACS NANO*, 8, 10743-10755, **2014**.
- [17] S. Agrawal, S. Srivastava, S. Kumar, S. S. Sharma, B. Tripathi, M. Singh, Y. K. Vijay, "Swift heavy ion irradiation effect on Cu-doped CdS nanocrystals embedded in PMMA", *Bull. Mater. Sci.* 32, 569-575, **2009**.
- [18] W. Jaegermann, F.S. Ohuchi, B.A. Parkinson, "Interaction of Cu, Ag and Au with Van der Waals faces of WS₂ and SnS₂", *Surf. Sci.*, 201, 211-227, **1988**.
- [19] F.S. Ohuchi, W. Jaegermann, B.A. Parkinson, "XPS investigation of the reaction of SnS₂ (0001) with Cu", *Surf. Sci.*, 194, L69-L76, **1988**.
- [20] B. R. Sankapal, R.S. Mane, C.D. Lokhande, *Mat. Res. Bull.*, 35, 2027, **2000**.
- [21] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. Liz-Marzán, P. Mulvaney, "Gold nanorods:Synthesis, characterization and applications". *Coordin. Chem. Rev.*, 249, 1870-1901, **2005**.
- [22] M. A. Popescu, "The Chalcogens and their combinations" en *Non-Crystalline Chalcogenides*, Kluwer Academic Publishers, Capítulo 1, 39-45, **2000**.
- [23] Web Mineral, Mineralogy Data Base. Berndtite Mineral Data, disponible en línea.
<http://webmineral.com/data/Berndtite.shtml#VMZ8Kv6G9z>
- [24] Ning, M. Kangkang, X. Guanjun, L. Wang, D. Quauqin, B. Zou, B. Liu, "Facile synthesis of IV-VI SnS nanocrystals with shape and size control: Nanoparticles, nanoflowers and amorphous nanosheets", *Nanoscale*, 2, 1699-1703, **2010**.
- [25] A. N. Utyush, Y. A. Timofeev, G.N. Stepanov, "Effect of pressure on Raman spectra of SnS₂ single crystals", *Phys. Solid State*, 52, 352-356, **2010**.
- [26] L.L. Cheng, M.H. Liu, S.C. Wang, M. X. Wang, G.D. Wang, Q. Y. Zhou, Z. Q. Chen, "Nano-flower and nano-wall SnS₂ films fabricated with controllable shape and size by the PECVD method", *Semicond. Sci. Tech.*, 28, 1-8, **2013**.
- [27] D. L. Greenaway, R. Nitsche, "Preparation and optical properties of group IV-VI₂ chalcogenides having the CdI₂ structure", *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 1445-1458, **1965**.
- [28] Sharp, D. Soltz B. Parkinson, "Growth and Characterization of tin disulfide single crystals", *Cryst. Growth Des*, 6, 1523-1527, **2006**.
- [29] J. Robertson, "Electronic structure of SnS₂, SnSe₂, CdI₂ and PbI₂", *J. Phys C: Solid State Phys.*, 12, 4753, **1979**.
- [30] B. Palosz, "Refinement of SnS₂ Polytypes 2H, 4H and 18 R", *Acta Cryst.*, 46, 449-455, **1990**.

-
- [31] Moh, G.H., F. Berndt, "Two new natural tin sulfides, Sn₂S₃ and SnS₂", *Neues Jb. Miner., Monat*, 94–95, **1964**.
- [32] A. Domínguez García, "Efecto del procesamiento mecánico en la estructura y propiedades térmicas de carburo de silicio empleado en la aleación de hierro gris para discos de freno" Tesis de Maestría, Instituto de Física-BUAP, **2014**.
- [33] D.I. Bletskan, V. V. Frolova, K.E. Glukhov, "Electronic Structure of 18R-SnS₂ crystal" *J. Optoelectron Adv. M.*, 12, 2236-2241, **2010**.
- [34] C. Altavilla, E. Ciliberto. "Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives", CRC Press, España, 104-110, **2007**
- [35] E. D. Olsen, "Espectrofotometría ultravioleta y visible" en *Métodos de análisis ópticos*, Edit. Reverté, Barcelona, Capítulo 2, 87-103, **1990**
- [36] H.F. Walton, J. Reyes, "Absorción de radiación" en *Análisis químico e instrumental moderno*, Edit. Reverté, Barcelona, Capítulo 5, 146-156, **2005**.
- [37] E. D. Olsen, "Espectroscopía Raman" en *Métodos de análisis Ópticos*, Edit. Reverté, Barcelona, Capítulo 6, 333-343, **1990**.
- [38] J.P. McKelvey. "Teoría Cuántica de los electrones en redes periódicas" en *Física del estado sólido y de semiconductores*, Edit. Reverté, Capítulo 2, 31-38, **1976**.
- [39] F. D. Bloss, *Crystallography and crystal chemistry. An Introduction*. Holt, Rinehart and Winston, Inc., Capítulo 13, 454-464, **1971**.
- [40] W. Zhou, R. P. Apkarian, Z. L. Wang, D. Joy. "Fundamentals of Scanning Electron Microscopy", Springer, 1-10, **2007**.
- [41] S. J. Pennycook, P. D. Nellist, "Scanning transmission electron microscopy", Springer, New York, 247-289, **2011**.
- [42] D. B. Williams, C. B. Carter, "Inelastic Scattering and Beam Damage" en *Transmission Electron Microscopy. A textbook for materials science*, Plenum Press, New York, Capítulo 4, 51-65, **1996**.
- [43] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael X-Ray Spectral "Measurement:EDS and WDS" en *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer Link, 3a. edición, Capítulo 6, 297-353, **2003**.
- [44] G. de Jesús Varela, "Efecto de la temperatura de crecimiento y del tensoactivo sobre las propiedades ópticas y morfológicas de nanopartículas de disulfuro de estaño" Tesis de Maestría, IFUAP-BUAP, **2014**.
- [45] N. Gerasymenko, "Fotodegradación de azul de metileno mediante compositos de TiO₂-SnS₂" Tesis de Maestría, IFUAP-BUAP, **2014**.

-
- [46] E. J. Slowinski, W.L. Masterton "The properties of the cations in group II-Cu²⁺, Bi³⁺, Hg²⁺, Sn²⁺ and Sn⁴⁺ and Sb⁵⁺" en *Qualitative Analysis and the properties of ions in aqueous solutions*, Saunders College Publishing, Capítulo 2, 48-49, **1990**.
- [47] T. L. Brown, H. E. Bursten. "Química. La Ciencia central", Pearson Educación, México, décimo primera edición, Capítulo 13, 527-540, **2009**.
- [48] O.M. Peeters, C. J. de Ranter, "Pathways in thioacetamide hydrolysis in aqueous acid: detection by kinetic analysis" *J.C.S Perkin*, 4, 1832-1835, **1974**.
- [49] D. Rosenthal, T. I. Taylor, "A study of mechanism and kinetics of the thioacetamide hydrolysis reaction", *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2684-2690, **1957**.
- [50] D. Ma, H. Zhou, J. Zhang, Y. Quian, "Controlled synthesis and possible formation mechanism of leaf-shaped SnS₂ nanocrystals", *Mat. Chem. Phys.* 111, 391-395, **2008**.
- [51] W. Shi, L. Huo, H. Wang, H. Zhang, J. Yang, P. Wel, "Hydrothermal growth and gas sensing property of flower-shaped SnS₂ nanostructures", *Nanotechnology*, 17, 2918-2924, **2006**.
- [52] D. A. Skoog, J. Holler, T. A. Nieman. "Principios de Análisis Instrumental", Mc Graw Hill, México, 5ta. Edición, Capítulo 13, 322-353, **1992**.
- [53] Y. T. Lin, J. B. Shi, Y.C.Chen, C.J. Chen, P.F. Wu, "Synthesis and characterization of tin disulfide (SnS₂) nanowires, *Nanoscale Res. Lett.*,4, 694-698, 2009.
- [54] F. Tan, S. Qu, X. Zeng, C. Zhang, M. Shi, Z. Wang, L. Jin, Y. Bi, J. Cao, Z. Wang, Y. Hou, F. Teng, "Photovoltaic effect of tin disulfide with nanocrystalline/ amorphous blended phases, *Solid State Commun.*, 150, 58-61, **2010**.
- [55] S.K. Panda, A. Antonakos, E. Liarokapis, S.Bhattacharya, S. Chaudhuri, "Optical properties of nanocrystalline SnS₂ thin films", *Mater. Res. Bull.*, 42, 576-583, **2007**.
- [56] M. Jothibas, C. Manoharan, S. Ramalingam, S. Dhanapandian, M. Bououdina, "Spectroscopic analysis, structural, microstructural, optical and electrical properties of Zn-doped In₂O₃ thin films" *Spectrochim. Acta A.*, 122, 171-178, **2014**.
- [57] P. Yu, M. Cardona, "Electronic Properties of Defects" en *Fundamentals of Semiconductors. Physics and Materials properties*, Springer, Capítulo 3, 159-202, **2010**.
- [58] C. Mondal, M. Ganguly, J. Pal, A. Roy, J. Jana, T. Pal, "Morphology controlled synthesis of SnS₂ nanomaterial for promoting photocatalytic reduction of aqueous Cr (VI) under visible light", *Langmuir*, 30, 4157-4164, **2014**.
- [59] K. Knorr, L. Ehm, M. Hytha, B. Winkler, W. Depemeier, "The High Pressure Behaviour of SnS₂ X-Ray powder diffraction and quantum mechanical calculations up to 10 GPa" *Phys. Stat. Sol. B*, 223, 435-440, **2001**.

-
- [60] P. Maddahi, N. Shahtammasebi, A. Kompany, M. Mashereghi, S. Safaee, F. Roozban, "Effect of doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles: study of antibacterial properties", *Mater. Sci.-Poland*, 32, 130-135, **2014**.
- [61] S. Chaki, M. D. Chaudhary, M.P. Deshpande, "Effect of indium and antimony doping in SnS single crystals", *Mater. Res. Bull.*, 63, 173-180, **2015**.
- [62] X. L. Gou, J. Chen, P. W. Shen, "Synthesis, characterization and application of SnS_x (x=1,2) nanoparticles", *Mater. Chem. Phys.*, 93, 557-566, **2005**.
- [63] http://shodhganga.inflibnet.ac.in:8080/jspui/bitstream/10603/10475/12/12_chapter3.pdf. Libro disponible en línea.
- [64] L. Abello, B.Bochu, A. Gaskov, S. Koudryavtseva, G. Lucazeau, M. Roumyantseva, "Structural characterization of nanocrystalline SnO₂ by X-Ray and Raman Spectroscopy" *J. Solid State Chem.*, 135,78-85, **1998**.
- [65]M. Behrens, G. Lolli, N. Muratova, I. Kasatkin, M. Hävecker, "The effect of Al-doping on ZnO nanoparticles applied as catalyst support", *Phys. Chem., Chem. Phys.*, 15, 1374-1381, **2013**.
- [66] Band structure, energy gaps of tin disulfide (SnS₂), Subvolume C: Non Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I, Landolt Börnstein Data Base, Springer Linker.
- [67] J. Liquiang, F. Honggang, W. Baiqui, W. Dejun, X. Baifu, L. Shudan, S. Jiazhong, "Effects of Sn dopant on the photoinduced charge property and photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles" *Appl. Catal. B-Environmental*, 62, 282-291, **2006**.
- [68] N.G. Deshpande, A.A. Sagade, Y.G. Gudage, C.D. Lokhande, T. Sharma, "Growth and characterization of tin disulfide (SnS₂) thin film deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique", *J. Alloy Compd.*, 436, 421-426, **2007**.
- [69] B.B. Zvyagin. "Polymorphism of crystal structures" *Comput. Math. Applic.*, 16, 569-591, **1988**.



BUAP

MEMORANDUM

Para: Dra. María Eugenia Mendoza Álvarez. (Presidenta)
Dra. Ana Lilia González Ronquillo.
Dr. Luis Octavio Meza Espinoza
Dr. Nicolás Rutilo Silva González. (Asesor)

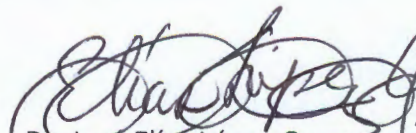
De: Dr. José Elías López Cruz, Secretario Académico.

Asunto: Se cita al Examen de Grado de Maestría de la I.Q. Giovanna Angélica Vázquez Hernández (MCM)

Fecha: Miércoles 05 de agosto de 2015

CC: Expediente.

Me permito informarles que el Comité Académico del IFUAP, los ha designado integrantes del Comité para el Examen de Grado de Maestría en Ciencias (en la especialidad de Ciencia de Materiales) de la I.Q. **Giovanna Angélica Vázquez Hernández**, con su tesis cuyo título es: "Estudio de las propiedades ópticas y morfológicas de nanopartículas de SnS_2 impurificadas con Cu", el día miércoles 12 de agosto de 2015 a las 12:00hrs. en el auditorio del IFUAP.


Dr. José Elías López Cruz
Secretario Académico



/LAEmhr