

UNIVERSIDAD DE SONORA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA



NANOPARTÍCULAS DE Pb Y PbSe EN ZEOLITA NATURAL

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)**

PRESENTA

PMC. JOSÉ MANUEL CORTEZ VALADEZ

DIRECTOR

Dr. Mario Flores Acosta

CODIRECTOR

Dr. Humberto Arizpe Chávez

Hermosillo, Sonora Junio de 2009

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



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

AGRADECIMIENTOS:

A dios:

Por iluminar mí camino y acompañarme en todo momento.

A mi Esposa e hijo:

Por comprenderme, comprender mí trabajo, por querer compartir este breve instante que es la vida, serán siempre mi inspiración para alcanzar mis metas y por ser mi mayor tesoro, nunca pensé que de tan pequeño cuerpecito emanara tanta fuerza y entusiasmo para sacar adelante a alguien. Eres el orgullo de mi vida hijo. A la mujer, que dispuso su cuerpo para entregarme este angelito a los nueve meses, también este triunfo es tuyo, gracias mi amor te amo.

A mis padres:

Para poder llegar hasta este logro, que definitivamente no hubiese podido ser realidad sin ustedes, por enseñarme que no hay que dejar de luchar y que al final esta la recompensa.

A mis maestros:

Al Dr. Mario Flores Acosta por ser más que un asesor un verdadero amigo y ejemplo a seguir como persona, por su valioso apoyo y magistral orientación. Dios lo bendiga maestro.

A los Drs. Humberto Arizpe, Dra. María Elena Zayas y Dr. Santos Jesús Castillo por sus valiosas sugerencias y acertados aportes durante el desarrollo de este trabajo

A mis amigos

Adrian, risk, nata, luis, damian, rosas por brindarme su apoyo incondicional.

José Manuel Cortez Valadez

NANOPARTÍCULAS DE Pb Y PbSe EN ZEOLITA NATURAL

1.- Antecedentes y Objetivos	1
2.- Introducción	4
3.- Caracterización Experimental	18
3.1 Difracción de rayos X	18
3.2 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)	19
3.3 Absorción Óptica por reflectancia difusa	21
3.4 Microscopia electrónica de barrido	24
3.4 Microscopia electrónica de transmisión	28
4.- Materiales y Proceso de Síntesis	34
4.1 Descripción general	34
4.2 Reactivos	34
5.- Resultados y discusión	40
5.1 Sistema zeolita-H ⁺	40
5.2 Volumen de plomo	41
5.3 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)	42
5.4 Difracción de rayos X	44
5.5 Absorción Óptica por reflectancia difusa	49
5.6 Nanopartículas metálicas Pb	58
6.- Conclusiones	61
6.1.- Trabajo futuro	62

Capítulo 1.- Antecedentes y Objetivos

1.1.-Antecedentes

La ciencia de la nanotecnología ($1 \text{ nm} = 10^{-9}\text{m}$) presenta diversas posibilidades futuras, como pueden serlo los nano-robots, con capacidades más allá de nuestra imaginación. De hecho, nanopartículas de varios tipos se encuentran en productos usuales como bronceadores, y algunas clases pinturas. También es posible encontrar tratamientos médicos novedosos para detección de células dañadas, mediante nanopartículas que identifiquen y aniquilen dichas células. Los artesanos medievales llegaron sin saberlo a la nanotecnología, al fabricar vidrio coloreado de rojo, mezclando AuCl en el vidrio fundido: las nanopartículas de oro reflejan la luz dando un enriquecido color rubí al vidrio. En general, las nanopartículas metálicas tienen propiedades diferentes según su tamaño. Esta característica crea una nueva manera de controlar las propiedades de los materiales. Por ejemplo, para iluminar ciertas proteínas, las tinturas utilizadas actualmente se destiñen muy rápidamente, mientras que los puntos cuánticos pueden fabricarse en color fluorescente específico y su duración (o estabilidad química) puede durar días enteros.

Una de las características físicas notables de las nanopartículas metálicas es el llamado "Plasmón de superficie". En un material metálico en volumen, los electrones (cuasilibres) pueden oscilar colectivamente con respecto a los iones fijos a la frecuencia de plasma, ω_p y los paquetes de energía asociados se llaman "*plasmones*". Estos plasmones absorben un valor de energía característico para cada clase de metal, y cuando el material se encuentra en forma de nanopartícula, este valor de absorción se desplaza hacia menores longitudes de onda (mayor energía)

La resonancia del plasmón de superficie en partículas metálicas de tamaño nanométrico es un fenómeno que ha sido utilizado para aplicarse en sensores moleculares[001], controladores[002], microscopía de campo cercano[003], y fotónica [004].

Estas aplicaciones son posibles gracias al intenso campo electromagnético que se produce en la superficie de las partículas, y la dependencia de la energía de resonancia del tamaño de la partícula, de la forma y de la conductividad del material del entorno [005]

En nanociencia, la Universidad de Sonora, cuenta con un alto potencial en esta área de investigación, y existen reportes de resultados teóricos: J. L. Marin, R. Riera and S. A. Santacruz *Confinement of exciton in spherical quantum dots J. Phys. Condens. Matter 10(1998)* y experimentales: Orozco Terán R.A. y Quevedo López M.A. *Tesis profesional UNISON 1996*, Mérida Sotelo Lerma, *tesis doctoral CICESE (1998)*,

Además, la UNISON cuenta con el equipo suficiente para el desarrollo de la investigación y la caracterización de las muestras obtenidas. Entre los equipos disponibles, se cuenta con un sistema de Baño Químico en el Departamento de Investigación en Física, un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM2010F, en el Departamento de Física y un Difractómetro marca BRUKER AXS modelo D8 ADVANCE en el Departamento de Geología.

1.2.-Planteamiento de la presente Tesis

Frente a los procesos de síntesis de diversos materiales en tamaños nanométricos, que involucran costos exorbitantes, procesos complicados, y costosos equipos de producción, en este trabajo se presenta una descripción del uso de la zeolita, como alternativa para sintetizar en sus micro-cavidades cierta clase de nanopartículas, en este caso metálicas y semiconductoras, a costos muy por debajo de la alta tecnología, y mediante equipos sencillos, accesibles a cualquier laboratorio de una institución con escasos recursos.

1.3.-Objetivos

El objetivo general del presente trabajo es

“Obtener partículas metálicas de Plomo y partículas semiconductoras de Selenuro de Plomo, de tamaño nanométrico, sintetizadas en las cavidades de dos clases de zeolitas naturales denominadas Heulandita y Chabazita.

Para alcanzar este objetivo, se han diseñado los objetivos particulares siguientes:

1.3.1 Objetivos Particulares

- i).-Seleccionar reactivos y materiales adecuados al proceso.
- ii).-Diseñar una secuencia de procesamiento
- iii).-Obtener Pb iónico (Pb^{2+} y Pb^{4+}) en forma estable, mediante el intercambio químico de ciertos cationes en la estructura de la zeolita natural.
- iv).-Sintetizar, mediante reacción con una fuente de selenio, PbSe nanoestructurado.
- v).-Neutralizar el ión plomo en las cavidades de la zeolita natural, para obtener Pb^0 de tamaño nanométrico.

BIBLIOGRAFÍA CAP. 1

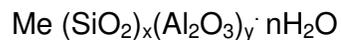
- [001].-S.M. Nie, S. R. Emery, *Science* **275**, 1102 (1997)
- [002].-T. A. Taton, C. A. Mirkin, R. L. Letzinger, *Science* **289** 1757 (2000).
- [003].-T. Kalbrenner, M. Ramstein, J. Mlynek, V. Sandoghdar, *J. Microsc.* **202** 72 (2001).
- [004].-H. Ditlbacher, J. R. Krenn, G. Schider, A. Leitner, F. R. Aussenegg, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1762 (2002).
- [005].-D. M. Schaadt, B. Feng, E. T. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **86** 063106 (2005)

Capítulo 2.- Introducción

2.1.-Zeolitas

Se denominan aluminosilicatos a cierto grupo de materiales de muy diversa estructura cristalina, que pueden encontrarse en forma natural, o bien pueden sintetizarse químicamente y que, como su nombre lo indica, están compuestos básicamente de aluminio, silicio y oxígeno. Entre estos se encuentran las arcillas y las zeolitas. Mientras que las arcillas son rocas sedimentarias, de estructura laminar, que se utilizan principalmente en la industria de la construcción, las zeolitas son compuestos moleculares cuya principal característica es poseer una estructura porosa geoméricamente ordenada, y que les permite su aplicación como tamices moleculares. El nombre de zeolita deriva del griego λιθος, piedra y ζζειν, hervir, y se debe a la propiedad de eliminar reversiblemente el agua mediante calentamiento. Su estructura ordenada, junto con la elevada área superficial interna disponible para adsorción selectiva de moléculas, les da propiedades de aplicación en diversas industrias como purificadores, filtros, catalizadores, desecadores, emulsionantes, etc.

Las zeolitas constituyen un vasto grupo de aluminosilicatos hidratados, con componentes de Na y Ca principalmente, y cuya fórmula general es:



con Me un metal alcalino (Na, K) o bien alcalinotérreo (Mg, Ca), siendo las variaciones entre la sílice y la alúmina las que determinan la estructura ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$).

El arreglo molecular de estos materiales incluye cavidades microestructuradas, que, junto con la clase de átomos que componen la estructura, permiten sintetizar en estas cavidades algunos materiales de tamaño nanométrico, como metales y semiconductores. Las unidades básicas de su armazón son tetraedros TO_4 (T = Si, ó Al) los cuales se disponen en distintas combinaciones

formando anillos. Los oxígenos ocupan los vértices y son compartidos por dos tetraedros.

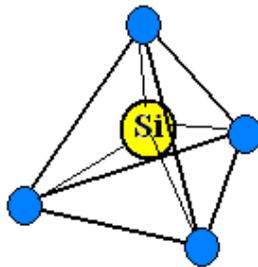


Fig. 2.1 Estructura tetraédrica de un silicato

En la figura 2.1, el átomo central es de Silicio, el cual posee 4 cargas eléctricas positivas, mientras que el Oxígeno posee 2 cargas negativas. Esto permite la formación de cadenas de tetraedros que se unen por los vértices. Puede también el átomo central ser sustituido por otro de aluminio, el cual posee 3 cargas positivas, dejando una carga negativa “extra” en la estructura. Este desequilibrio puede ser compensado por un catión en uno de los vértices, que puede ser el sodio (Na) o bien el potasio (K), y que neutraliza la carga de la estructura. Esta propiedad de atraer otros cationes para compensar la carga, permite a las zeolitas el intercambio iónico requerido en las reacciones catalíticas, en los filtros moleculares, en detergentes, como ablandadores de agua, etc. En este trabajo, dicha propiedad es aprovechada para crecer cúmulos de partículas de tamaño nanométrico.

Las zeolitas naturales han sido descritas en trabajos que datan de mediados del siglo XVIII [001]. La primera clasificación de las zeolitas, basada en consideraciones de tamaños moleculares se realizó hacia 1945[002]. Entre 1945 y 1959, se descubrieron diversas zeolitas sintéticas, de elevado valor comercial, como son las zeolitas A, X y Y, muy ricas en aluminio, y que fueron las primeras que se introdujeron como catalizadores y adsorbentes. La zeolita X se utilizó como catalizador de craqueo (en petróleo) por primera vez en 1962. Llamamos “*celda unitaria*” al menor grupo de átomos de la zeolita que presenta las mismas propiedades físicas y químicas del volumen (“bulk”). También se llama “jaula”. Las diferentes clases de zeolitas se distinguen por las diferencias estructurales de esta “jaula”. La permeabilidad de determinada estructura, al actuar como tamiz molecular, dependerá de la estrechez de los canales, así

como de la clase de cationes del interior. En la figura 2.2 se representa una estructura tipo zeolita. La “jaula” elemental se puede interconectar a través de canales, formando anillos y “superjaulas”.

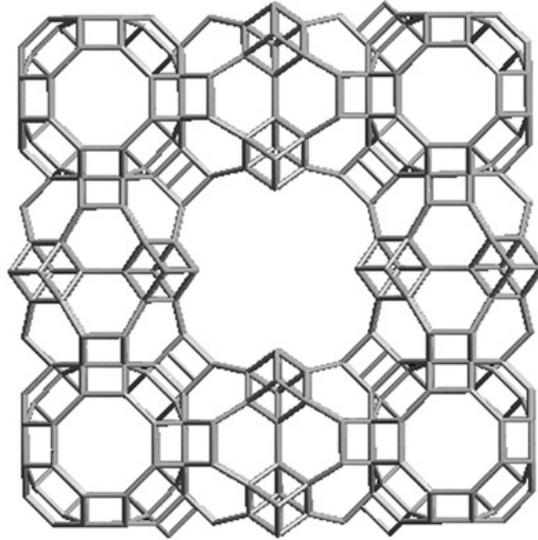


FIG. 2.2. Estructura de la zeolita, mostrando anillos, canales y jaulas. Cada vértice representa un tetraedro (AlO_4 o bien SiO_4)

Otra condicionante de la estabilidad del material, aparte de la carga eléctrica, es el pH: en disoluciones fuertemente ácidas, se descompone la alúmina, generando la destrucción del cristal, mientras que en disoluciones altamente alcalinas se degrada la sílice, transformando la estructura en otra que puede resultar amorfa.

Existen diferentes formas de clasificar a las zeolitas. Una de ellas es considerar su estructura porosa. La estructura final de una celda unitaria (jaula) es un entramado de poros y cavidades de varias dimensiones. Se consideran “poco porosas” a las zeolitas con 6, 8, 9 jaulas en cada anillo, mientras que la “porosidad media” se considera a la estructura con anillos de 10 elementos. La estructura altamente porosa se considera a la que posee anillos con 12 elementos. En la Tabla 1 se muestra una clasificación de algunas de las zeolitas más conocidas.[003]

Tabla 1.- Clasificación de algunas zeolitas de acuerdo con el tamaño de poro

	Clase	Nombre	Elementos en un anillo	Diámetro del Poro (Å)
Poro ultragrande	FAU	<i>Cloverita</i>	20	6.0 x 13.2
		<i>VPI-5</i>	18	12.1
		<i>AlPO₄-8</i>	14	7.9 x 8.7
		<i>Faujasita</i>	12	7.4
Poro grande	FAU	<i>AlPO₄-5</i>	12	7.3
		<i>ZSM-12</i>	12	5.5 x 5.9
		<i>ZSM-48</i>	10	5.3 x 5.6
Poro medio	MFI	<i>ZSM-5</i>	10	5.3 x 5.6
				5.1 x 5.5
Poro pequeño	LTA	<i>CaA</i>	8	4.2
	AFT	<i>SAPO-42</i>		4.1
		<i>AlPO-52</i>		2.8 x 4.4

En la figura 2.3 se muestran algunos diámetros de canales en zeolitas tipo A4, F9-NaX y una clase de zeolita natural llamada “Clinoptilolita”

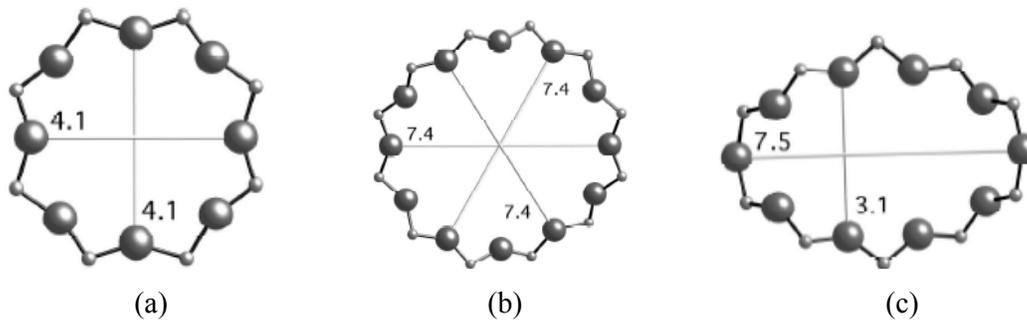


Fig. 2.3 Dimensiones (en Å) de canales en zeolita: a) A4, b) F9NaX y c) clinoptilolita

Las zeolitas naturales poseen una gran diversidad de iones dentro de su estructura, algunos de ellos de gran tamaño, como es el caso del ión K (1.33 Å)[004] que se encuentra en Heulandita extraída del yacimiento en San Pedro, municipio de Ures, y en Chabazita extraída del yacimiento en Divisaderos, ambos en el estado de Sonora.

Estas zeolitas poseen fórmulas químicas $(\text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe})[(\text{SiO}_2)_{28}(\text{AlO}_2)_6] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ para la Heulandita y $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ para la Chabazita.

La Heulandita es un tectosilicato en donde cada oxígeno está conectado a un silicio o bien a un aluminio en una razón $(\text{Al} + \text{Si})/\text{O} = 1/6$. Su estructura es similar a la Clinoptilolita, con menor volumen de Potasio y Silicio, aunque entre sus componentes químicos se conoce el Sodio, Bario, Hierro, Estroncio, Potasio y Magnesio [004]. La estructura cristalina es del tipo monoclinico. Esta estructura se muestra en la Fig. 2.4

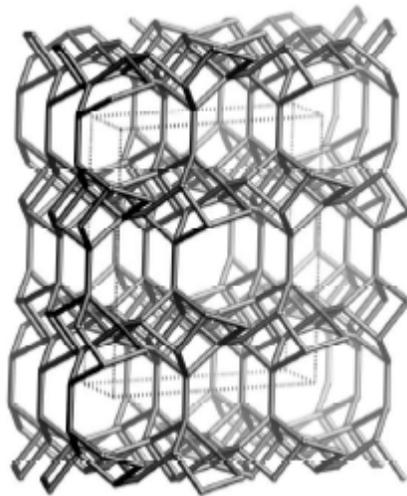


Fig. 2.4 Estructura de la Heulandita, mostrando el tipo monoclinico del cristal

Las dimensiones de la celda unitaria dependen de la clase de iones presentes en la estructura. Por ejemplo, para el caso del Potasio, los parámetros de la celda unitaria en la Heulandita son $a = 17.46 \text{ \AA}$, $b = 17.84 \text{ \AA}$, $c = 7.4 \text{ \AA}$. Existen tres clases de canales definidos por los anillos tetraédricos: Los dos primeros se extienden a lo largo del eje c , con dimensiones 7.6×3 (10 anillos) y $4.6 \times 3.3 \text{ \AA}$ (8 anillos). El tercer canal corre a lo largo del eje a , con dimensiones $2.9 \times 4.7 \text{ \AA}$ (8 anillos) [005, 006].

La estructura cristalina de la Chabazita es triclinica, con parámetros $a = 9.45 \text{ \AA}$, $b = 9.44 \text{ \AA}$ y $c = 9.4 \text{ \AA}$, aunque estas medidas varían ligeramente dependiendo de los iones del interior. Los canales de la chabazita tienen un diámetro de 3.8 \AA [005]. Esta estructura se muestra en la figura 2.5:

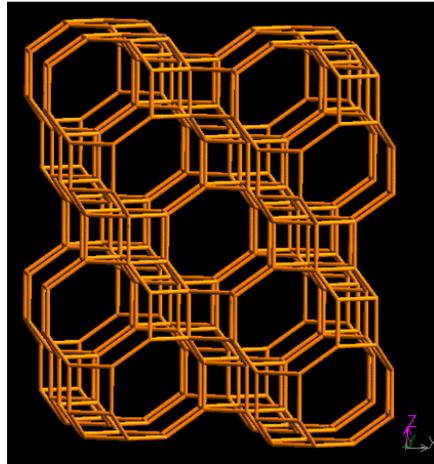


Fig. 2.5 Armazón estructural de la Chabazita

Estas fueron las zeolitas utilizadas en el presente trabajo.

2.2.-Confinamiento cuántico.

A pesar de que el fenómeno del confinamiento cuántico es una idea implícita en el principio de incertidumbre de Heisenberg, no se le dio la debida importancia. Fue en diciembre de 1959 cuando R. Feynman dictó su famosa conferencia “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” [007] en el marco del encuentro anual de la “*American Physical Society*” realizado en el California Institute of Technology” (CALTECH). Sin embargo, fue hasta el año de 1982 que aparece el primer modelo teórico [008] que relaciona el ancho de banda prohibida en función del tamaño de partícula y por lo tanto la posibilidad de modificar sus propiedades intrínsecas en función del tamaño de grano. Este modelo, aunque es el menos preciso, tiene su valor histórico y nos permite hacer una estimación sobre el tamaño de la nanopartícula en función del ancho de banda prohibida. Posterior a este modelo aparecen otros, más precisos y más complejos, entre ellos; Kayanuma [009] J. L. Marín [010]

El estudio de los sistemas de baja dimensión se puede decir que dio inicio en los años 70’s cuando los laboratorios Bell e IBM reportaron los primeros pozos cuánticos producidos en el laboratorio. Los científicos habían descubierto la

posibilidad de fabricar sistemas artificiales cuya pequeñez modifica ciertas propiedades electrónicas básicas. Desde entonces a la fecha, los avances tecnológicos han permitido a la industria de la microfabricación reducir los tamaños a escalas sin precedente en la historia. La industria de la microelectrónica, por ejemplo, utiliza como material base los semiconductores. Sin embargo, se han fabricado también materiales metálicos y orgánicos de dimensiones nanométricas. Algunos de los métodos utilizados para producir estas “nanoestructuras” son la depositación química y el crecimiento epitaxial en atmósfera controlada. Sin embargo, ciertos problemas como el creciente costo de fabricación, han sido insuperables en algunos casos, cuando las dimensiones del dispositivo se reducen a lo que se denomina un “*punto cuántico*”. Los puntos cuánticos son nanoestructuras confinadas en tres dimensiones. El confinamiento se produce mediante el aislamiento de la estructura por una zona o frontera de alto potencial, que impide escapar a los portadores de carga (“huecos” y electrones). La búsqueda de alternativas de fabricación han llevado en los últimos años al desarrollo de técnicas de preparación como el Sol-Gel y el crecimiento en las cavidades de la zeolita. El medio aislante alrededor de una nanoestructura se denomina “matriz”. Una matriz adecuada debe ser transparente a la radiación que permita el estudio del comportamiento electrónico del material nanoestructurado. Uno de los cambios visibles más importantes en la naturaleza de estos “puntos cuánticos” de material semiconductor, es el cambio en el valor de energía de absorción fundamental, con respecto al material en volumen (“bulk”), el cual se ha encontrado que se produce cuando el tamaño de la estructura es igual o menor que el radio de Bohr del excitón del material. En la figura 2.6 se representa un esquema de “excitón”:

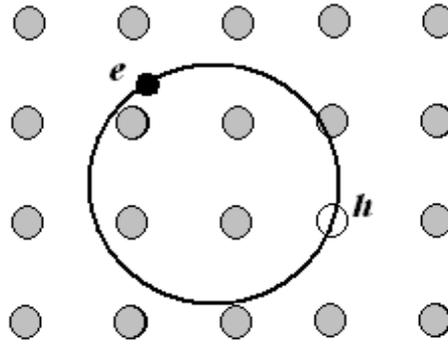


Fig. 2.6.-Excitón de Wannier dentro de un material cristalino: un electrón se ha “liberado” del átomo al que pertenece. El excitón puede moverse dentro del cristal, sin perder la neutralidad de la carga.

En la siguiente figura 2.7 se representa una nanoestructura: es decir, una porción del material cristalino de tamaño igual o menor al radio de Bohr, que está rodeada por un material distinto, con lo cual se logra el aislamiento:

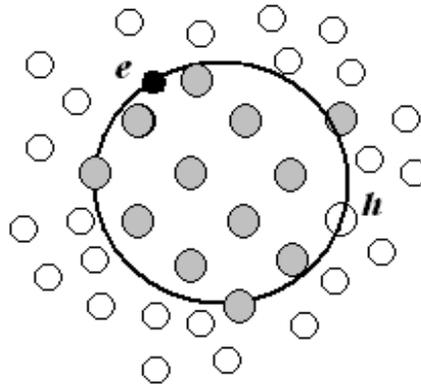


Fig. 2.7.- Nanoestructura, y excitón de Wannier: sus tamaños son comparables.

En un material de la clase representada en la Fig. 2.7, la energía de absorción fundamental (del nanocristal) interactúa con la energía de las “paredes” del material aislante, lo que impide al electrón escapar (efectuar una transición) con el valor original de la energía para el “bulk”: ahora se requiere de una energía mayor. El efecto se mide como un “desplazamiento en la energía” y su valor experimental permite, mediante algunos modelos, estimar el tamaño de la nanopartícula. Se llama “confinamiento” fuerte a las nanoestructuras cuyo tamaño es más pequeño que el diámetro de Bohr. El desplazamiento en la

energía de absorción disminuye cuando la nanoestructura empieza a crecer por arriba del diámetro de Bohr. La energía total es ahora

$$E_n = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - \frac{R^*}{n^2}$$

Donde K es el vector de onda, $M = m_e + m_h$, se denomina masa traslacional o masa excitónica, $n = 1, 2, 3, \dots$ y R^* es la energía de Rydberg: $R^* = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \kappa^2}$ (κ es la constante dieléctrica y μ es la masa efectiva)

Al. L. Efros [008] encontró una expresión simplificada para la energía de absorción en los dos casos límite, que tienen que ver con la clase de confinamiento de la nanoestructura, y que a su vez dependen del tamaño de la misma:

Confinamiento fuerte: $R/r_B \ll 1$: $E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2}$

Confinamiento débil: $R/r_B \gg 1$: $E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2}$

Nótese que la diferencia estriba en considerar la masa efectiva $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$, o bien la masa traslacional del excitón. En ambos casos, la medida experimental de la energía de absorción, nos permite calcular (rudimentariamente al menos) R , el radio de la nanopartícula.

Kayanuma [009], considerando un potencial aislador de barrera infinita, encontró una forma asintótica para la energía de absorción, en un régimen intermedio entre $R/r_B \ll 1$ y $R/r_B \gg 1$:

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1.786 \frac{e^2}{\kappa R} - 0.248 R^*$$

Mediante un algoritmo sencillo, J. L. Marín ⁽⁺⁾ *et al* [010] consideraron la solución de la parte radial de la Ecuación de Schroedinger, agregando el efecto de un potencial finito en las paredes del cristal:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(V_0 + E + \frac{e^2}{\kappa r} - \frac{\hbar^2 L^2}{2\mu r^2} \right) R = 0$$

Como condición de frontera se utiliza el hecho de que las masas efectivas en la frontera de la barrera, dentro y fuera de la nanopartícula, deben ser iguales. Wang et al, [011] utilizaron un modelo llamado “de bandas hiperbólicas”, según el cual, la energía de absorción es:

$$E^2(R) = E_g^2 + 2\hbar^2 \frac{E_g}{m_e^*} \left(\frac{\phi}{R} \right)^2$$

En este caso, debe conocerse la relación m_e^*/m_e , la cual está parametrizada en muchos casos.

Las manifestaciones del confinamiento cuántico, son perceptibles a partir de que el radio de la partícula empieza a ser menor al radio del excitón de Bohr para el semiconductor. Para el caso particular del PbSe, el radio del excitón de Bohr es de 40 nm, el cual consideramos un valor relativamente grande y fácil de obtener, comparado con otros semiconductores, por ejemplo 6 nm para el CdSe. [012] Para el caso particular de PbSe se tiene; $E_g = 0.26$ eV (300 K), $m_e = 0.07m_0$, $m_h = 0.06m_0$, [013] al sustituir estos valores en el modelo de Efros y Efros, obtenemos la gráfica mostrada en la figura 2.8, que representa la relación del radio de la partícula (nanómetros) contra la energía de absorción (eV). Se muestran las curvas correspondientes a: a) régimen de confinamiento fuerte y b) régimen de confinamiento débil. En esta figura podemos apreciar que para partículas con un radio mayor a 23 nm, la energía es una constante (0.26 eV) y a medida que este radio disminuye la energía se incrementa.

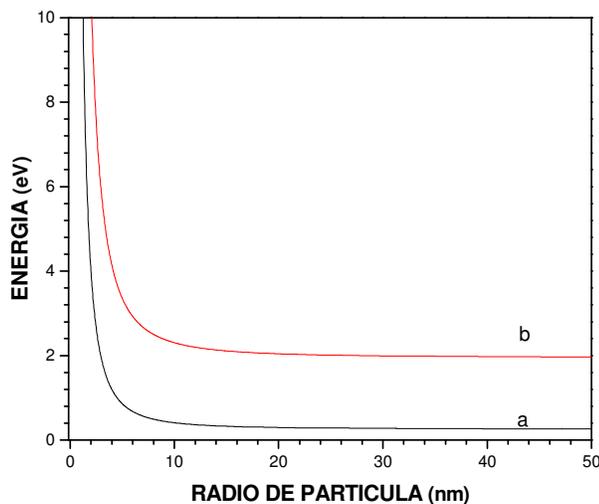


Fig. 2.8 Radio de partícula (nm) contra energía (eV), para el PbSe según el modelo de A. I. L. Efros y A. L. Efros. a) confinamiento fuerte. b) confinamiento débil

2.3.-Plomo

El plomo es un metal dúctil, de color gris claro, muy resistente a la corrosión, y conocido en las civilizaciones antiguas. Algunos tubos fabricados en la época romana aún pueden usarse. Se utiliza para almacenar líquidos corrosivos, en forma laminar y como dióxido de plomo, se usa en baterías. También ha sido utilizado como agente “anti-choque” en las gasolinas, aunque está en desuso por la contaminación. Es un protector efectivo contra la radiación de reactores nucleares y de Rayos X. Sus efectos tóxicos son acumulativos. Se disuelve en ácido nítrico y no es buen conductor de la electricidad. Es raro encontrarlo en la naturaleza en forma aislada. Es común encontrarlo en forma de compuesto metálico con zinc, plata y cobre, siendo su forma principal la llamada “Galena” (sal de roca), aunque también se conoce en las formas “cerrusita” y “anglesita”. Australia produce el 19 % del plomo que se utiliza en el mundo, seguida de USA, China, Perú, Canadá, México y Alemania.

Los electrones en una partícula metálica, así como los núcleos positivos, forman un estado llamado “*plasma*”. Cuando se aplica un campo electromagnético externo, los electrones se reacomodan, para neutralizar la “perturbación” eléctrica, de modo que se mueven alejándose y acercándose a los núcleos con la frecuencia del campo externo aplicado. Este movimiento colectivo se llama “*oscilación del plasma*”. El valor de la energía para el cual ocurre este fenómeno se denomina “Plasmón metálico”. Las oscilaciones del plasma, cerca de la superficie del metal se llaman “Resonancia del Plasmón de Superficie” (SPR). Los electrones confinados en una nanopartícula oscilan con frecuencias llamadas “modos de resonancia”, y tienen valores de absorción característicos que dependen del tamaño de la partícula, así como de su forma geométrica y de la conductividad del entorno. [014]

El Plomo en forma de partículas produce una fuerte absorción entre 5 eV (248 nm) y 6 eV (206 nm), pero en ciertos reportes se han observado valores de absorción en la región UV alrededor de 7.6 eV (163 nm), atribuidas a enlaces del Pb^{2+} con átomos de oxígeno [015].

2.4.-PbSe (Selenuro de Plomo)

El PbSe es un material cristalino, semiconductor, del grupo IV-VI, con un ancho de banda de energía prohibida pequeño: 4770 nm (0.26 eV) a temperatura ambiente y en volumen (“bulk”) [013] con constante de red de 6.124 Å. Esta anchura de banda le permite al material ser excitado con energía en la región IR, por lo que su utilización inmediata es como detector de calor. La radiación IR se extiende aproximadamente desde 800 nm (NIR) hasta 10^5 nm. Esta banda también le permite al semiconductor su aplicación como “*ventana atmosférica*”, ya que la transmisión de radiación IR proveniente del sol no es absorbida por los gases presentes en la atmósfera. La tecnología de detección infrarroja ha ido evolucionando en el transcurso de los años. Desde sistemas militares muy caros y de alta precisión, hasta llegar a ser una técnica muy accesible y de amplio uso en aplicaciones distintas a las militares. En los hechos, uno de los problemas ha sido el calentamiento y degradación del detector, lo que ha implicado la utilización de sistemas refrigerantes, por lo que elevar la temperatura de funcionamiento ha sido uno de los objetivos de la investigación. Se han logrado producir sistemas de bajo costo no refrigerados para automóviles, control de procesos, etc. El PbSe policristalino se ha utilizado ya como detector no refrigerado y sensible en la zona de ventana atmosférica. Este material presenta las ventajas (sobre otros) de la alta velocidad de respuesta, durabilidad y bajo costo. La industria microelectrónica relacionada con estos procesos, requiere actualmente la disminución del tamaño de estos materiales, ya sea en forma de película delgada, o bien en forma de nanopartículas ordenadas. En comparación con otros materiales en forma de nanocrystal, como CdSe o el CdS, el PbSe nanocrystalino presenta un fuerte régimen de confinamiento debido a que el radio del excitón de Bohr (40 nm) es mucho más grande que los diámetros obtenidos en nanocrystalinos de este material [016]. Se han reportado puntos cuánticos de PbSe con anchura de banda prohibida entre 0.5 y 1.6 eV (2480 – 775 nm) de tamaños entre 9 y 3 nm [017]. También han sido reportados nanocrystalinos de PbSe dispersos en varias clases de matrices como polímeros conductores, que mejoran substancialmente la eficiencia de excitación [018].

Bibliografía Capítulo 2

- [001].- A. F. Cronsted, *Akad. Handl. Stockholm*, 17 (1756) pp 120.
- [002].-R. M. Barrer, *J. Soc. Chem. Ind.* 64 (1945) pp 130.
- [003].-IUPAC Manual of Symbols and Terminology; *Pure Appl. Chem.* (1978) pp 31.
- [004] <http://mineral.galleries.com/minerals/silicate/heulandi/heulandi.htm>
- [005] P. Yang, J. Stoltz, T. Armbruster, M. Gunter, *American Mineralogist*, **82**, (1997) pp 517-525.
- [006] W. Mortier, J. R. Pearce, *American Mineralogist*, **66**, (1981) pp 309-314.
- [007] <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>
- [008] Al. L. Efros and A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* **16** (7), pp 772 (1982).
- [009] Y. Kayanuma, *Phys. Rev. B* **38**, 14 (1998)
- [010] J. L. Marín, R. Riera, S. A. Cruz, *J. Phys: Condensed Mat.* **10**, 1349 (1998).
- [011] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kawoski, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 7315.
- [012] A. Olkhovets, R.C.Hsu, A.Lipovskii and F.W.Wise. Size-Dependent Temperature Variation of the Energy Gap in Lead-Salt Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* 81,16 (1998)
- [013] Jacques I. Pankove *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, Inc. New York 1971.
- [014].-D. M. Schaadt, B. Feng, E. T. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **86** 063106 (2005).
- [015].-J. S. Stroud, E. Lell, *J. Of the Am. Ceram. Soc.* **54**, 11 554-555 (1971).
- [016] S. Gorer, A. Albu-Yaron, G. Hodes, *J. Phys. Chem.* **99**, 16442 (1995).
- [017] R. D. Schaller, V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* 92, 186601 (2004)
- [018] D. Qi, M. Fischbein, M. Drndic, S. Selmic, *Appl. Phys. Lett.* 86, 093103 (2005)
-

Capítulo 3

Caracterización experimental

La caracterización de un material, es la medición experimental de los parámetros físicos asociados al mismo. De esta medición se deducen tanto posibles aplicaciones, como mejoras en la secuencia de fabricación. Dos son los tipos o clases de caracterización importantes en este caso: estructurales y ópticas, aunque unas y otras son fuertemente dependientes. En los párrafos siguientes se describen las principales técnicas de caracterización empleadas en este trabajo.

3.1.- Difracción de rayos X

En las postrimerías del siglo XIX los Rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Roentgen.[001] Sus longitudes de onda fueron medidas a principios del siglo XX con cierto grado de precisión, estimando que éstas deberían de ser del orden de 10^{-8} cm distancia similar a los espacios interplanares en un cristal.

La ley de Bragg establece una relación entre el ángulo de difracción y las distancias interplanares en un cristal:

$$2d\sin\theta = m\lambda$$

En donde m es un entero, y λ es la longitud de onda de los rayos X. De acuerdo con esta expresión, para tener una interferencia constructiva en el haz difractado por toda la familia de planos en la dirección θ , los rayos que provienen de los diversos planos deben estar en fase.

Fue el físico alemán Max Von Laue a quien se le ocurrió primero, en 1912 [002] que un sólido cristalino, formado por una estructura regular de átomos, bien podría formar una red de difracción tridimensional natural para Rayos X.

El experimento lo realizó Friederich Knipping, comprobando al mismo tiempo la hipótesis de que los Rayos X eran ondas o que se comportaban como tales en algunas de sus propiedades y que los átomos de un cristal están dispuestos de un modo regular. Ésto marcó la pauta para que desde entonces, el fenómeno de la difracción de los Rayos X por un cristal se haya convertido en

un instrumento de valor inapreciable tanto para medir las longitudes de onda de los Rayos X como para estudiar la estructura de los cristales.

Los Rayos X se producen cuando electrones de gran velocidad, acelerados mediante diferencias de potencial entre 10^3 y 10^6 V, golpean sobre una superficie metálica. Tienen igual naturaleza que la luz o cualquier otra onda electromagnética y, como las ondas luminosas, están regidas por relaciones cuánticas en su interacción con la materia. Podemos entonces hablar de fotones o cuantos de Rayos X, la energía de estos fotones es $E = h\nu$. Las longitudes de onda de los Rayos X están comprendidas aproximadamente entre 0.001 y 1 nm (10^{-12} y 10^{-9} m). Estas longitudes de onda pueden ser medidas con bastante precisión con las técnicas de difracción en cristales ya mencionadas [003].

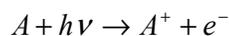
Los difractogramas presentados en este trabajo, fueron obtenidos en el Departamento de Geología de la Universidad de Sonora. en un Difractómetro marca BRUKER AXS modelo D8 ADVANCE operado a 35 kV y 25 mA, con velocidad de barrido 4° por minuto.

3.2.-Espectroscopía de fotoelectrones dispersados (XPS)

Esta técnica fue desarrollada en los años 60's por K. Siegbahn. El fenómeno se basa en el efecto fotoeléctrico, descrito por Einstein en 1905, en donde el concepto de fotón se utilizó para describir la emisión de electrones por un material sólido cuando los fotones inciden sobre su superficie.

Experimentalmente se utiliza una fuente de radiación monocromática, que se hace incidir en la muestra. Cada fotón incidente es absorbido por un átomo del material, que se ioniza y emite un electrón de las capas centrales del átomo. La distribución de las energías cinéticas de estos electrones emitidos puede ser medida, obteniéndose un espectro del número de electrones emitidos en función de la energía cinética.

Este proceso puede sintetizarse de la siguiente manera:



Donde A es la energía de los electrones en el átomo, y $h\nu$ es la energía de los fotones incidentes. Si conocemos la energía cinética de los electrones emitidos, la conservación de energía requiere que

$$KE = h\nu - (E(A^+) - E(A))$$

Donde KE es la energía cinética de los electrones emitidos, mientras que el término entre paréntesis representa la diferencia en energía entre los átomos ionizados y los átomos neutros. Se denomina “Energía de enlace” (“*binding energy*”) del electrón. Esta última expresión generalmente se escribe como:

$$KE = h\nu - BE$$

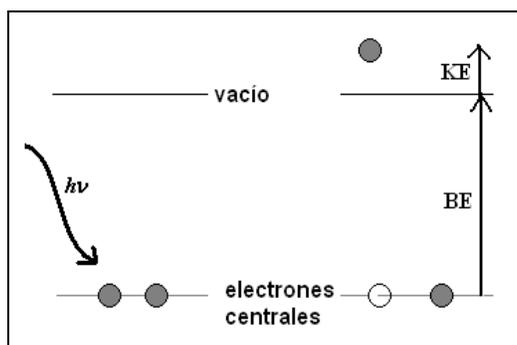


Fig 3.1 Energía del fotoelectrón dispersado

La energía BE de los picos de un espectro particular, es característica para cada elemento. Las áreas de los picos del espectro pueden usarse (con apropiados factores de sensibilidad) para determinar la composición de los materiales en la superficie. Asimismo, el estado de oxidación del átomo afecta el espectro, produciéndose desplazamientos en las posiciones de los picos, los cuales en muchos casos, se encuentran tabulados.

El análisis con Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS), se realizaron en un equipo marca RIBER modelo CAMAC-3, del Centro en Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM en Ensenada B.C.

3.3.- Absorción Óptica por reflectancia difusa

El criterio para definir si el material que se está sintetizando tiene la configuración de nanopartícula es la absorción óptica, en nuestro caso se midió absorción óptica por reflectancia difusa, de acuerdo al modelo de Kubelka-Munk [004-006]

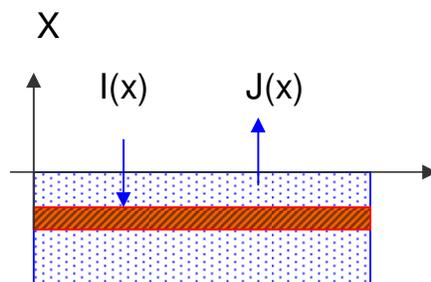
Cuando hacemos incidir luz a una muestra tenemos:



Y es posible que ocurra uno, dos o los tres fenómenos simultáneamente.

Este modelo considera que la muestra es opaca y está formada por un material homogéneo. Al ir penetrando la luz en el material, parte de la luz es absorbida, otra parte es dispersada por la superficie, de manera aleatoria en todas direcciones.

Consideremos el flujo neto de luz que sigue la dirección del haz incidente, y la del flujo neto de luz que se dirige hacia afuera de la muestra.



I = Intensidad del haz incidente

J = Intensidad de la reflectancia difusa

Además:

K = coeficiente de absorción

S = coeficiente dispersor de luz (depende del tamaño de partícula)

-(K I) luz absorbida por el material

-(S I) luz dispersada por el material

(S J) luz dispersada por el material

$$-\frac{dI}{dx} = -K \cdot I - S \cdot I + S \cdot J = -K \cdot I - S(I - J)$$

$$\text{definimos } \dots a = 1 + \frac{K}{S}$$

$$-\frac{dI}{dx} = -S(aI - J)$$

Planteemos las ecuaciones de balance de flujo de energía óptica considerando que el material es absorbedor de la luz, con un coeficiente de absorción óptica K, y dispersor de luz, caracterizado por el parámetro S. En la dirección hacia dentro de la muestra, el cambio de la intensidad incidente con la penetración -x (negativa porque se mide a partir de la superficie de la muestra) deberá disminuir por efecto de la luz absorbida por la muestra (K*I) y por la luz dispersada (S*I), y deberá incrementarse por efecto de la luz dispersada (J) que es dispersada por los granos de polvo en la dirección hacia adentro (S*J).

La luz que penetra en el material va disminuyendo en (K*J), y en (S*J), y aumentara por efecto de la luz que siguiendo la dirección I es dispersada (S*I).

$$\frac{dJ}{dx} = -K \cdot J - S \cdot J + S \cdot I = -K \cdot J - S(J - I)$$

$$\frac{dJ}{dx} = S(-aJ + I)$$

La reflectancia difusa se define como el cociente entre el total de la luz reflejada y el total de la luz incidente.

$$\frac{d}{dx} Rd = \frac{d}{dx} \frac{J}{I} = \frac{I \frac{dJ}{dx} - J \frac{dI}{dx}}{I^2} = \frac{I.S(-a.J + I) - J.S(a.I - J)}{I^2}$$

$$\frac{d}{dx} Rd = S \left(-a \frac{J}{I} + 1 \right) + a \frac{J}{I} + \left(\frac{J}{I} \right)^2$$

$$\frac{d}{dx} Rd = S \left(Rd^2 - 2aRd + 1 \right)$$

Esta ecuación es de la forma:

$$\frac{d}{dx} y = R(x)y^2 + Q(x)y + P(x)$$

Llamada Ecuación de Ricatti.

La luz que penetra en el material va disminuyendo en (K*J), y en (S*J), y aumentara por efecto de la luz que siguiendo la dirección I es dispersada (S*I).

$$Rd = a - \sqrt{(a^2 - 1)}$$

$$(a^2 - 1) = (a - Rd)^2$$

$$2aRd = 1 + Rd^2$$

$$a = \frac{1 + Rd^2}{2Rd}$$

$$\text{pero } a = 1 + \frac{K}{S}$$

$$1 + \frac{K}{S} = \frac{1 + Rd^2}{2Rd}$$

$$\frac{K}{S} = \frac{1 + Rd^2 - 2Rd}{2Rd} = \frac{(1 - Rd)^2}{2Rd} = F(Rd)$$

$F(Rd)$ es proporcional a la absorbancia de un espectro de absorción óptica.

Esta prueba se realizó en espectrofotómetro, Marca: VARIAN, Modelo: Cary-5e del Centro en Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM en Ensenada B.C.

3.4 Microscopia electrónico de barrido (SEM)

“Scanning electron microscope” por sus siglas en inglés, es un tipo de microscopio electrónico que produce imágenes mediante el enfoque de un flujo de electrones de alta energía sobre la superficie de una muestra. Tales imágenes se crean por la interacción de los electrones incidentes con los átomos de la superficie. El tipo de señales es variado, y puede incluir electrones secundarios, rayos X característicos del material, y electrones “retrodispersados”. Estas imágenes nos permiten caracterizar tridimensionalmente la forma de la superficie. La resolución espacial de estas imágenes depende del tamaño del punto focal de los electrones incidentes. A su vez, el área de enfoque, junto con el volumen de interacción son grandes en comparación con las distancias interatómicas, por lo que la resolución final de la imagen SEM no es suficiente para observar átomos individuales. Dependiendo del instrumento, la resolución está entre 1 y 20 nm. En general, estas imágenes son más fáciles de interpretar que las de TEM.

En un SEM típico, los electrones son termoiónicamente emitidos desde un cátodo de tungsteno, o de hexaboruro de lantano, y son acelerados hacia el ánodo. La energía de estos electrones anda entre 100 eV hasta 100 keV. Dichos electrones se enfocan mediante uno o dos lentes (condensadores) en un punto de 0.4 a 5 nm de extensión.

Una columna de electrones constituye la parte principal de un microscopio electrónico de barrido, la cual lleva alojados los elementos siguientes:

- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un microscopio óptico.

- Un sistema de lentes electromagnéticas que se encarga de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones por la superficie de la muestra una vez focalizado.
- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.

En la figura 3.2 se esquematiza lo anteriormente expuesto donde se muestra como es producido el haz de electrones en el filamento. Cuando este haz entra a la columna se dispersa y las lentes electromagnéticas o lentes condensadas son las encargadas de reducir su diámetro.

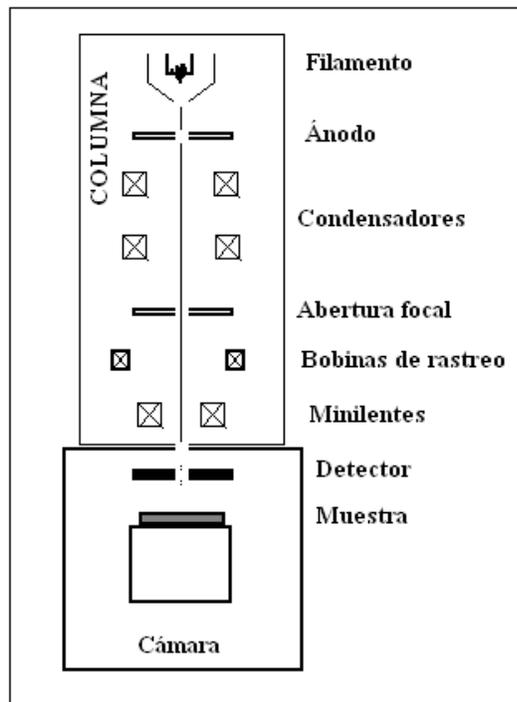


Fig 3.2 Diagrama esquemático de un equipo SEM, mostrando la columna y las partes principales. No se muestran las conexiones con el equipo de cómputo.

Existen varias señales, que se producen cuando el haz incidente de electrones interacciona con la muestra. Una de ellas corresponde a los electrones secundarios, cuyo nombre se deriva del hecho de que son los electrones que pertenecen a la muestra que se quiere analizar y a la vez poder distinguirlos de los primarios, los cuales son los que provienen del haz de electrones incidente, con el que la muestra es bombardeada inicialmente. Otra señal se refiere a los Rayos X, los cuales capturan la señal producida cuando un electrón es arrancado de una capa electrónica interna, por efecto de la interacción con el haz incidente de electrones. El ion producido cede energía para volver a su estado fundamental, la cual se manifiesta en forma de Rayos X, así que tanto los espectros de líneas características como el espectro continuo de Rayos X son producidos y emitidos desde la superficie de la muestra. Esta radiación es el fundamento de la microsonda de electrones, obteniéndose así un espectro de elementos, es decir un análisis químico de la muestra.

Para poder distinguir si un electrón proviene de la muestra o procede del haz de electrones primario y ha sido retrodispersado por la muestra, se considera que es un electrón secundario si emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a los 50 eV, y un electrón retrodispersado el que lo hace con una energía mayor. Estos electrones retrodispersados proceden en su mayoría del haz incidente que después de diferentes interacciones con el material rebota. Debido a que en las interacciones electrón-electrón la transferencia de energía es pequeña, es adecuado convenir que los electrones retrodispersados son aquellos de energía superiores a 50 eV. La señal de electrones retrodispersados no solo procede de las inmediaciones de la superficie sino también de capas atómicas bastante debajo de ella, por ello es que la profundidad, con respecto a la superficie de la muestra, de la que proceden los electrones retrodispersados es sensiblemente mayor que la de electrones secundarios los cuales se pueden producir a una profundidad de 50 a 500 ángstrom.

Para una cierta energía del haz incidente de electrones, la intensidad de la señal de los electrones retrodispersados va a depender del número atómico del material, a mayor número atómico mayor intensidad. Este hecho permite distinguir las fases de un material de diferente composición química, donde las

zonas con menor número atómico se verán más oscuras que las de mayor número atómico. Es ésta la principal aplicación de la señal de los electrones retrodispersados.

El proceso físico mediante el cual se producen las tres señales anteriores, en un átomo de la muestra, es el siguiente: un electrón *a* del haz primario choca con un electrón *b* de una capa interna del átomo y expulsa a éste de dicho átomo. El átomo queda entonces en un estado excitado ya que el electrón *b* deja una vacante en el nivel energético del que procede. Para volver a su estado fundamental, el átomo desplaza a un electrón *c* de un orbital más energético a la vacante dejada por el electrón *b*. Para que tenga lugar este proceso, el electrón *c* se tiene que liberar de una cierta cantidad de energía, igual a la diferencia de los dos niveles energéticos involucrados en el proceso. Esta energía es liberada en forma de Rayos X, así que la vacante dejada por el electrón *c* será posteriormente ocupada por otro electrón de otro nivel más energético, produciéndose otro fotón de Rayos X, y así sucesivamente se repite el proceso. El electrón *b* es el electrón secundario y el electrón *a* que procede del haz primario, es el electrón retrodispersado.

La composición química de las muestras es una técnica no destructiva en la mayoría de los casos y la muestra no requiere una preparación especial.

Existen dos tipos de técnicas para medir la composición química:

- Espectrometría de longitudes de onda (WDS), en la cual, la emisión de Rayos X se descompone por la difracción de una serie de cristales analizadores. Esta técnica hace el análisis elemento por elemento lo que la hace un poco lenta.
- Espectrometría de Rayos X por dispersión de energía. Tiene la ventaja de obtener simultáneamente todo el espectro de elementos con muy buena velocidad y flexibilidad. Tiene la desventaja de que tal vez algunos picos pueden aparecer traslapados.

En conclusión podemos afirmar que la microscopia electrónica de barrido es una herramienta muy versátil en la caracterización y composición química de las muestras.

Las imágenes de este trabajo, fueron obtenidas en un Microscopio Electrónico de Barrido, marca: Phillips, modelo: XL-30 ESEM del Centro de Investigación y Estudios Avanzados, del I. P. N. Unidad Querétaro.

3.5.- Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

Aunque el primer prototipo del Microscopio Electrónico de Transmisión (MET), se construyó en 1932 por los ingenieros alemanes Ernst Ruska and Max Knoll. Estaba basado en ideas de Louis de Broglie. Aunque era primitivo y de poco uso práctico, era capaz de aumentar el tamaño hasta 400 veces. Siemens produjo el primer TEM comercial en 1939, pero el primer microscopio práctico, realmente se fabricó en la Universidad de Toronto en 1938, por Eli Franklin Burton y algunos de sus estudiantes. [007] En las últimas 4 décadas éste ha presentado un gran desarrollo comercial, debido al desarrollo de nuevos materiales que han permitido la maquinación de piezas (bobinas, piezas-polares, filamentos, etc.), que a su vez han hecho posible alcanzar resoluciones que en la práctica eran imposible alcanzar en los primeros equipos fabricados. A la fecha los modernos equipos TEM pueden aumentar las imágenes hasta 2 millones de veces, pero siguen basados en el prototipo original de Ruska

La microscopía electrónica de transmisión es hoy en día la herramienta más utilizada en la ciencia de materiales, física y biología. En la ciencia de materiales su uso es principalmente en la caracterización de materiales a escala nanométrica.

El microscopio electrónico se desarrolló debido a los límites de la resolución de la imagen que presenta el microscopio óptico, la cual es impuesta por la longitud de onda de la luz visible. Y no fue hasta después de desarrollar el MET, que se encontró que el uso de los electrones proporcionaba otras señales adicionales, es decir, proporciona imágenes.

La distancia mínima de separación entre dos partículas, para que las podamos ver, como dos partículas separadas, con nuestros ojos es alrededor de 0.1-0.2 mm, es decir, la resolución de nuestros ojos es, dependiendo de la vista de la persona, de alrededor de 0.1-0.2 mm. Por lo tanto, cualquier aparato que revele detalles más finos de 0.1 mm se puede considerar un microscopio, y

la más alta magnificación alcanzada por el aparato, está gobernada por su resolución.

En este sentido el uso de electrones, como fuente de iluminación, que son más pequeños que los átomos, hace posible, cuando menos teóricamente construir microscopios, con los cuales es posible “ver” detalles subatómicos.

Hay que aclarar que los límites de resolución impuestos, por la longitud de onda de la radiación empleada, no han sido alcanzados, debido a que no es posible construir lentes electromagnéticas perfectas con la tecnología actual. Pero los progresos han sido enormes, desde que Ruska y Knoll desarrollaron el primer MET hasta la fecha. Y hoy en día los MET comerciales son capaces de revelar átomos individuales de un cristal, creando el campo de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, HRTEM, por sus siglas en inglés.

En la figura 3.3 se muestran las partes principales de un equipo TEM como el utilizado en el presente trabajo.

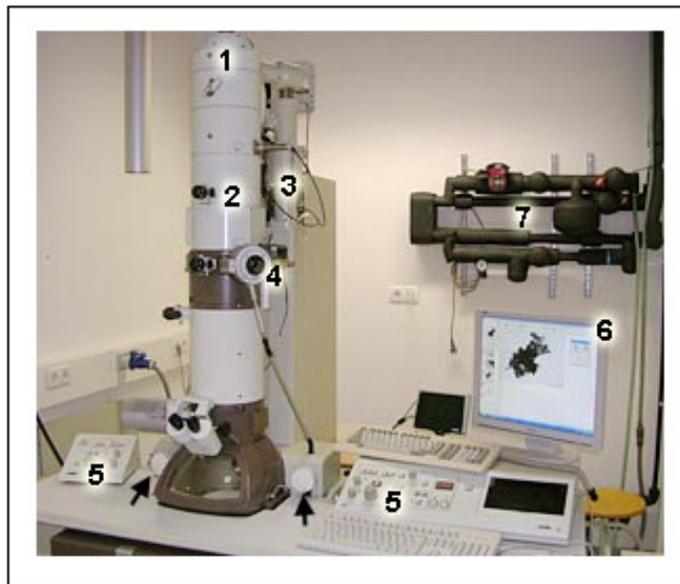


Fig 3.3 Fotografía de un equipo TEM, mostrando: 1.-el cañón de electrones en la parte alta de la columna; 2.-lentes electromagnéticas que dirigen y enfocan el flujo de electrones; 3.Bombas de vacío del sistema; 4.-Abertura para insertar las muestras; 5.- Paneles de operación (para alineación y enfoque); 6.-Pantalla; 7.-Bomba de agua para enfriamiento

El haz de electrones es un tipo de “radiación ionizante,” el cual es un término general dado a la radiación que es capaz de remover electrones de las capas más internas del átomo. Una de las ventajas de utilizar radiación ionizante, es que esta produce una amplia cantidad de señales secundarias al interactuar con la muestra, las cuales se muestran en la figura 3.4

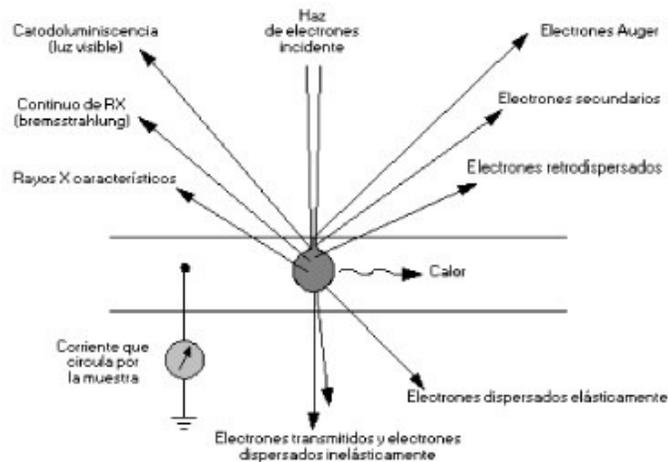


Fig 3.4 Diagrama esquemático de un equipo TEM, mostrando los diversos tipos de señales susceptibles de análisis.

Los electrones son emitidos por el cañón de electrones instalado en la parte mas alta del MET, los electrones emitidos son acelerados en el tubo de aceleración y luego pasan a través del sistema de lentes condensadoras, entonces, se hacen incidir sobre el espécimen. Para esto, toda la columna se mantiene a alto vacío, para evitar que los electrones sean desviados por las moléculas de aire en su trayectoria a través de la columna. Después de que los electrones son transmitidos (atravesan el espécimen), éstos forman la imagen mediante la apropiada acción del sistema de lentes objetivas.

La magnificación de la imagen es llevada a cabo por el sistema de lentes “de formación de imagen” (lentes intermedias y lentes proyectoras). La imagen final es desplegada sobre la pantalla fluorescente colocada en la cámara de observación, en la parte más baja de la columna. Y, finalmente, las imágenes

pueden ser registradas mediante una cámara digital (conocida como cámara CCD), o en su defecto sobre una película fotográfica colocada en la cámara fotográfica de acción mecánica. En la Figura 3.5 se muestra el equipo utilizado en este trabajo



Fig 3.5 Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM2010F. Del Departamento de Física de la Universidad de Sonora

BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 3

- [001].-B. E. Barren, X-RAY DIFFRACTION, Dover Publications Inc. (1990).
- [002].- Joaquín Bermúdez-Polonio, Métodos de DIFRACCION DE RAYOS X Principios y aplicaciones Ed. Ediciones Pirámide, S.A. Madrid 1981.
- [003].- Francisco J. Fabregat G. *EL ESTUDIO DE UN CRISTAL*. Editorial Helio México, S.A. 1964.
- [004].- Nuri N. Mohsenin *Electromagnetic Radiation Properties of Foods and Agricultural Products* Gordon and Breach Science Publishers, Inc. New York 1990
- [005] .- PERKIN-ELMER (1987) Diffuse Reflectance, Accessory Instructions
- [006].-Reflectance Phenomenology and Modeling Tutorial
<http://www.erim.org/on-line-doca/GUIDE/guide.frm.html>.
- [007] .- http://en.wikipedia.org/wiki/Electron_microscope

Capítulo 4.- Materiales y Proceso de Síntesis

4.1.- Descripción general

La síntesis química de las nanopartículas tanto metálicas, como semiconductoras, se realiza en soluciones acuosas, controlando variables macroscópicas como volumen, temperatura, tiempo y concentración. Se requiere de tres etapas principales, que se esquematizan en la figura 4.1.

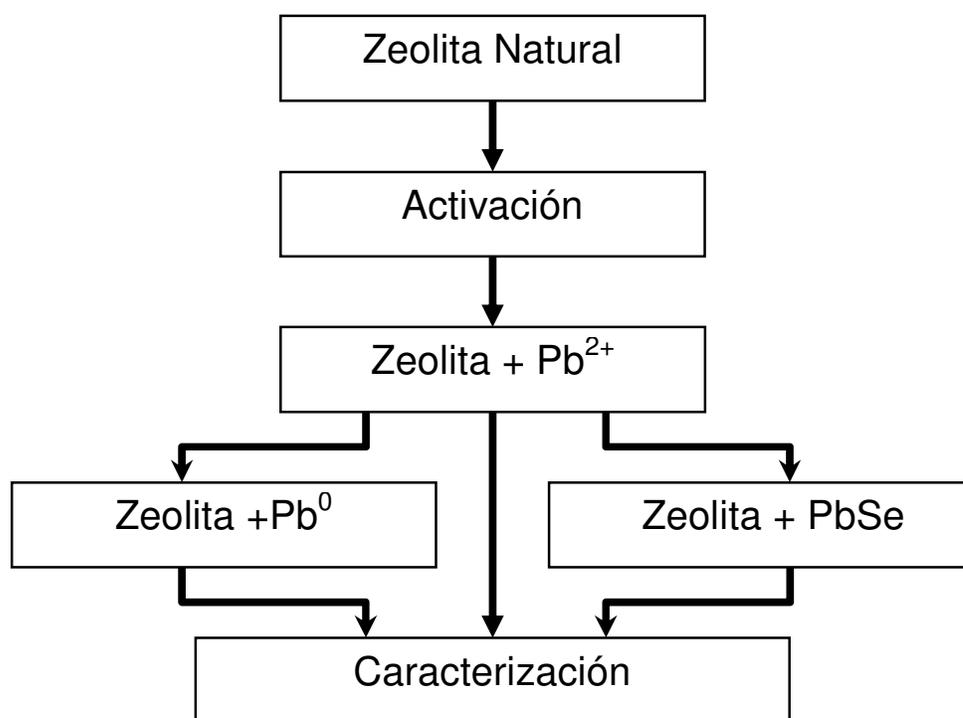


Fig. 4.1 Esquema de los pasos para la síntesis química

4.2.- Reactivos

En la tabla 4.1 se describen los reactivos utilizados en las soluciones

Tabla 4.1 *Reactivos utilizados en la etapa de síntesis del semiconductor.*

	Nombre	CAS	Marca
NH ₄ Cl	Cloruro de Amonio	12125-02-9	J. T. Baker
Pb (CH ₃ OOC) ₂	Acetato de Plomo	6080-56-4	Productos Quím. Monterrey
Na ₂ SO ₃	Sulfito de Sodio	7757-83-7	Productos Quím. Monterrey
NaSeSO ₃	Selenosulfato de Sodio	Preparado en el Laboratorio	

4.3.- Síntesis

La síntesis de materiales se hace por el método de reacción química en una solución acuosa, controlando: temperatura, molaridad y tiempo de reacción. La nucleación de Nanopartículas dentro de la zeolita se realiza en tres etapas principales [001]:

- i.*-Activación de la zeolita,
- ii.*- Intercambio del ion metálico (Pb) y la
- iii.*-síntesis del semiconductor (PbSe).

Etapas I. Activación de la zeolita.

Esta tarea consiste en propiciar el intercambio iónico con el fin de liberar espacio dentro de la cavidad de la zeolita entre los iones que la zeolita posee de forma natural, por otros de igual o diferente tamaño y carga que, considerando sus características físicas y químicas, propicien la formación del compuesto que se desea obtener. En esta etapa se realiza un intercambio entre el ion de la unidad sodalita y el ion NH_4^{1+} , mediante un procedimiento que consiste en colocar inicialmente la zeolita a reflujo en una solución de NH_4Cl al 0.5M durante 0.5 horas con agitación mecánica (400 Rev/min). El NH_4Cl excedente se elimina por filtración. A continuación se lava la zeolita en un recipiente con agua desionizada (0.5 litro por cada 20 gramos de zeolita) y agitación magnética durante 10 minutos. Finalmente se separa la zeolita del agua por filtrado en un embudo buchner colocado en un matraz kitazato al que se le hace un vacío primario. Con esto conseguimos el sistema: zeolita- NH_4^+ . A su vez, el ión NH_4^{1+} se descompone en NH_3 (gas) y H^{1+} . El gas se evapora de forma natural, dando lugar al sistema zeolita- H^+ . Después de esta etapa decimos que tenemos una zeolita activada.

Por esta razón es absolutamente indispensable el proceso de activación. En la Figura 4.1 se muestra el equipo utilizado en el laboratorio de semiconductores, para activación de la zeolita:

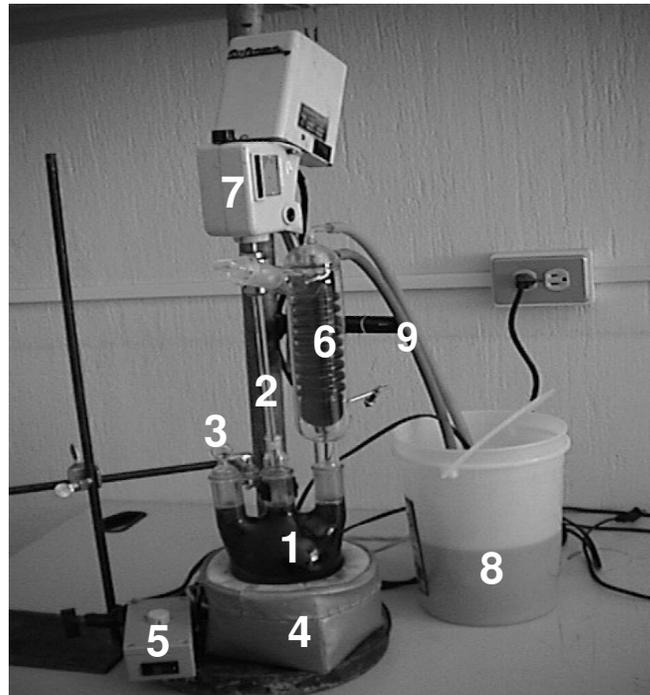


Fig 4.2 Equipo para activar zeolita1.- Matraz de 3 bocas, de 1000 ml con boca 24/40; 2.- Varilla de vidrio ; 3.- tapones 24/40; 4.- Funda o nido para matraz de 1000 ml; 5.- Fuente de voltaje variable; 6.- Refrigerante c/ boca 24/40; 7.- Agitador mecánico ; 8.- Bomba para pecera (inmersa); 9.-Mangueras

En la figura 4.3 se muestra el equipo utilizado en el laboratorio de semiconductores para filtrar las muestras:

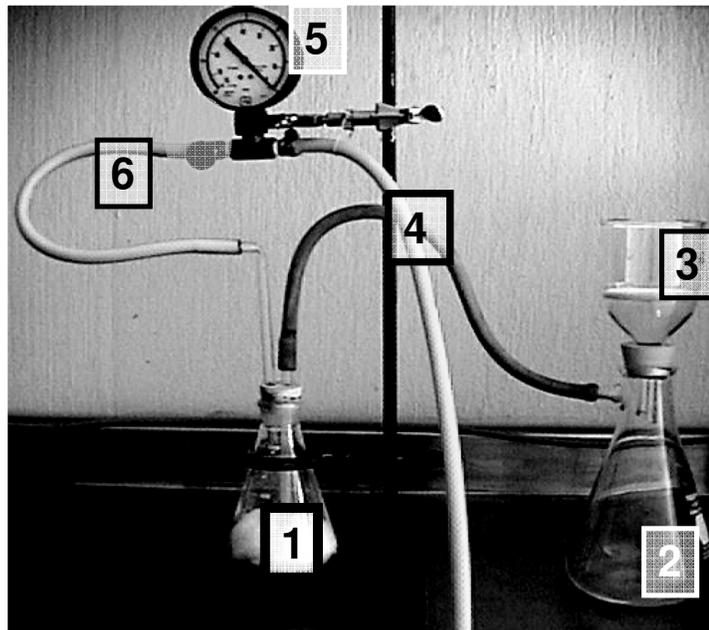


Fig 4.3 Equipo de recuperación de muestra por filtración 1.- Matraz 500 ml; 2.- Matraz Kitazato de 1000 ml; 3.- Filtro Buchner 350 ml 4.- Manguera a la bomba de vacío; 5.- Medidor de presión (no indispensable) 6.- Válvula de paso.

Etapa II. Intercambio iónico.

En esta etapa se sustituye el ión del sistema zeolita- H^+ , por un ión plomo. Para esta tarea se utiliza el equipo de baño químico mostrado en la Figura 4.4. Se coloca la zeolita en una solución de $Pb(CH_3COO)_2$ (fuente de del ion metálico), en una proporción de 20 ml por gramo de zeolita, a una temperatura entre $25^{\circ}C$, con agitación magnética durante 30 minutos. A continuación, el producto se lava exhaustivamente con agua desionizada con el fin de eliminar los iones no enlazados a la zeolita y que se encuentran en forma residual fuera de las cavidades. En esta etapa se obtiene el sistema zeolita- Pb^{2+} .

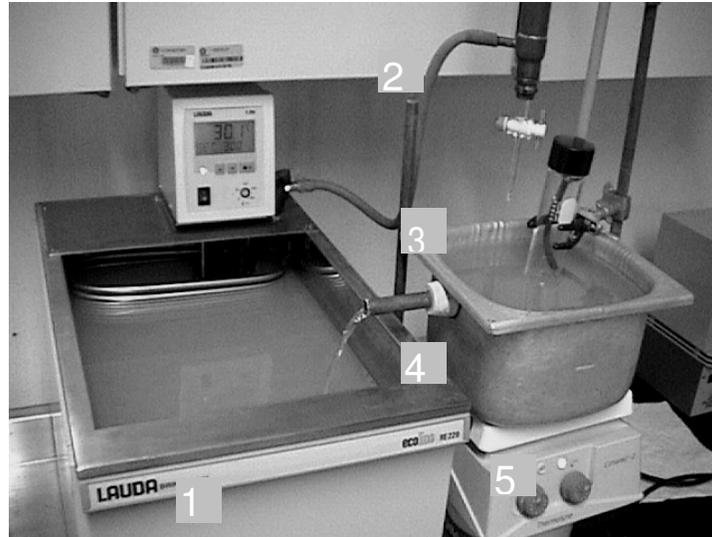


Fig 4.4 Baño químico Marca: LAUDA, Modelo RE-220 1.- Baño Químico; 2.- Deposito para la fuente del ion no metálico; 3.- Tubo de vidrio Conteniendo la Zeolita; 4- Deposito de agua a temp. de Baño Quím. 5.- Agitador magnético

Etapa III. Reacción del ion no metálico, con el ion metálico.

Se coloca el sistema zeolita-Pb⁺ en una solución fuente de del ion no metálico, a una temperatura constante por un tiempo aproximado de 25 minutos con agitación magnética. Durante el proceso, al baño químico se agrega un aditamento que hace posible que la mezcla de la zeolita y la solución fuente del ion no metálico se realice cuando los dos componentes se encuentren a la misma temperatura (elemento 2 de la figura 4.4). A la vez, se realiza agitación magnética durante el tiempo que la muestra se encuentra en proceso de reacción (elemento 4 de la figura 4.4). Después del tiempo de síntesis, la muestra se lava exhaustivamente con agua desionizada para eliminar residuos que pudieran localizarse fuera de las cavidades de la zeolita. Finalmente la muestra es colocada a una temperatura aproximada de 50°C en el interior de una campana de vacío primario de 30 cm de Hg aproximadamente. Para esta tarea se utilizó el dispositivo mostrado en la figura 4.5

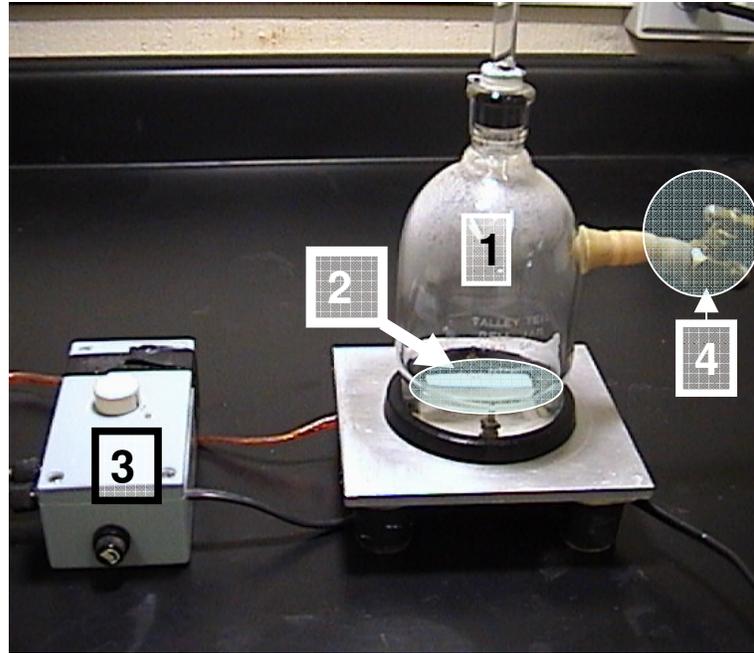


Fig 4.5 Equipo para el secado de muestras al vacío y a temperatura ambiente 1.- Campana de vacío; 2.- Fuente de calor (Resistencia); 3.- Fuente de voltaje variable; 4.- Válvula de paso

BIBLIOGRAFÍA

[001]: J.F. Román Zamorano. Tesis de Maestría, UNISON 2006

Capítulo 5.- Resultados y discusión

5.1.- Sistema zeolita-H⁺

En trabajos anteriores [01] se han estudiado y establecido condiciones para la activación de la zeolita. La etapa 1 del proceso se describió en el capítulo 4, y consiste en la inmersión de la zeolita en baño químico de una solución de NH₄Cl. El resultado es el sistema zeolita-H⁺. El comportamiento de estos iones en el tiempo, en el caso de la zeolita natural, se observa en la figura 5.1. En esta gráfica, se presentan tres muestras, tratadas con molaridades diferentes de NH₄Cl.

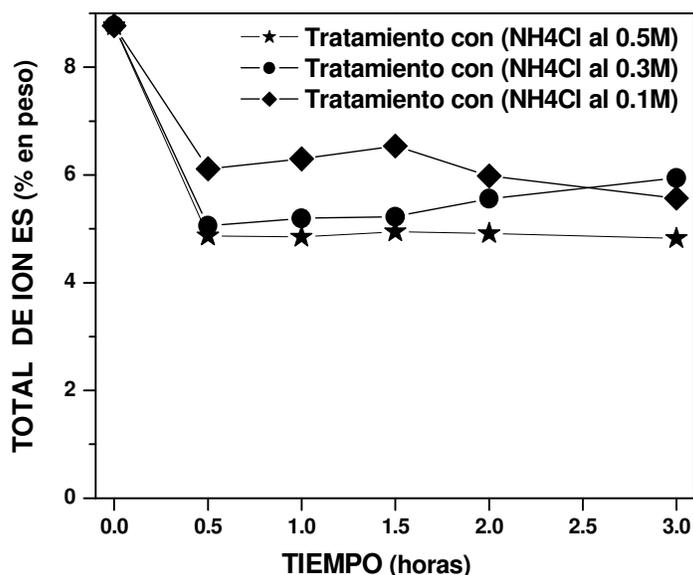


Fig. 5.1.-Total de iones (%) presentes en la zeolita natural en función del tiempo de inmersión en el baño químico. Se usaron tres molaridades diferentes con NH₄Cl al 0.1M, 0.3M y 0.5M[01]

En esta figura se puede apreciar que para un tiempo del orden de 30 minutos, el peso total de iones inmersos en el material, se encuentra entre 5 y 6 por ciento. La zeolita tratada con la solución de mayor molaridad (0.5 M), mantiene constante la cantidad de iones atrapados durante tiempos largos, mientras que la zeolita tratada con la solución de menor molaridad, tiende a disminuir el porcentaje de iones con el tiempo. El comportamiento de las tres muestras es muy similar a tiempos menores de 30 minutos: muy rápidamente

disminuye la cantidad de iones presentes en la zeolita. Este efecto puede deberse a una alta movilidad de dichos iones dentro de la estructura del material, lo que da lugar a una alta velocidad de neutralización de la carga eléctrica.

De estos resultados seleccionamos la muestra que presentó mayor estabilidad en el tiempo, de modo que la zeolita fue activada usando una solución de NH_4Cl al 0.5 M a temperatura de reflujo durante 30 minutos. Posteriormente lavada y colectada por filtración.

5.2.- Volumen de plomo.

En la Figura 5.2 se muestra la concentración de plomo en muestras de heulandita (a) y chabazita (b) inmediatamente después de ser tratadas con acetato de plomo de la etapa 2 (intercambio de H^+ por un ión plomo), descrita en el capítulo 4. Ambas muestras fueron tratadas a 50°C , en una solución de 20 ml de acetato de plomo por gramo de zeolita, variando la molaridad de la solución de plomo. Observamos que el contenido de plomo es de aproximadamente 0.5% (en peso) para molaridades pequeñas, mientras que para la mayor molaridad, la heulandita contiene aproximadamente 12% (en peso) y para la chabazita observamos que la muestra con mayor concentración contiene aproximadamente 17% (en peso).

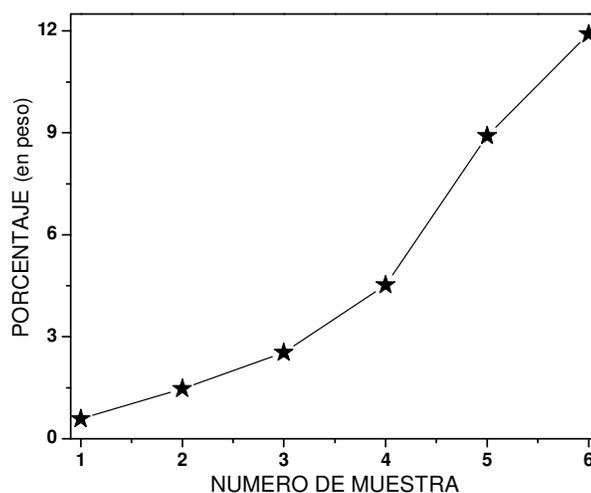


Fig. 5.2. (a) Concentración de plomo en heulandita.

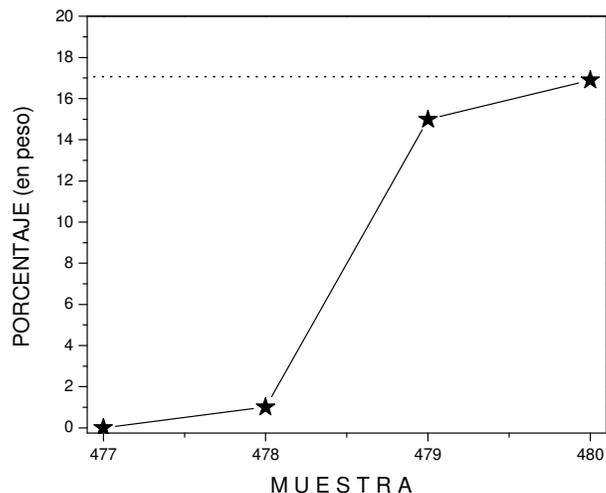


Fig. 5.2 (b) Concentración de plomo en chabazita

5.3.- Espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS)

Esta caracterización permite conocer el estado de oxidación de los contenidos de plomo dentro de las zeolitas. La configuración electrónica del Plomo es (82 electrones):

CAPA	1			2			3			4				5				6			
NIVEL	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	f			
ELECTRONES	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2					

El nivel 4 se encuentra completo, por lo que sus electrones se encuentran fuertemente ligados al núcleo. Las energías de enlace para el plomo en forma natural, de las capas 4 y 5 se muestran a continuación: [02]

Elemento	N ₄ 4d _{3/2}	N ₅ 4d _{5/2}	N ₆ 4f _{5/2}	N ₇ 4f _{7/2}	O ₁ 5s	O ₂ 5p _{1/2}	O ₃ 5p _{3/2}	O ₄ 5d _{3/2}	O ₅ 5d ₅
82 Pb	434.3†	412.2†	141.7†	136.9†	147*b	106.4†	83.3†	20.7†	18.1†

Como puede observarse, en forma natural, el plomo tiene energías de enlace en un rango de 136.9-141.7 eV para el nivel 4f.

En las Figuras 5.3(a) y 5.3 (b) se muestra un espectro de alta resolución de XPS en la región 4f del plomo, para heulandita y chabazita respectivamente

para las muestras con la máxima concentración de plomo (12% para la heulandita y 17% para la chabazita). La descomposición gaussiana de las curvas en esta región muestra que el Pb presenta dos estados de oxidación. El primero correspondiente a Pb^{4+} se localiza en 137.5-137.8 eV, mientras que el segundo, correspondiente a Pb^{2+} se localiza en 139.6 eV [03] Este resultado es indicativo de la coexistencia de estos dos estados de oxidación del Pb en la zeolita.

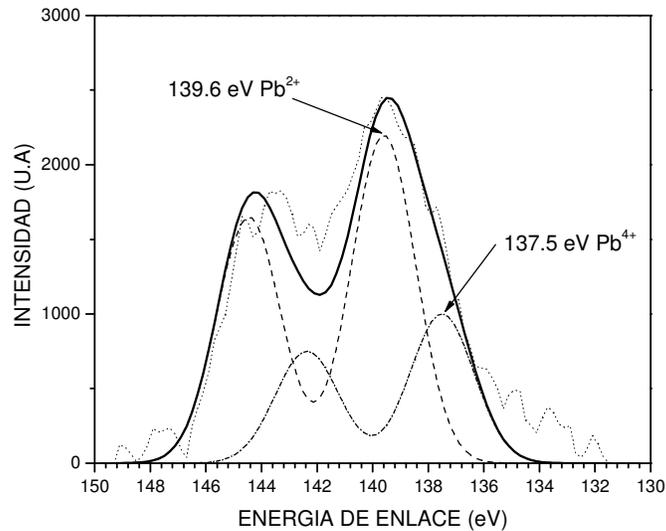


Fig 5.3(a) Espectro de XPS para la muestra heulandita.

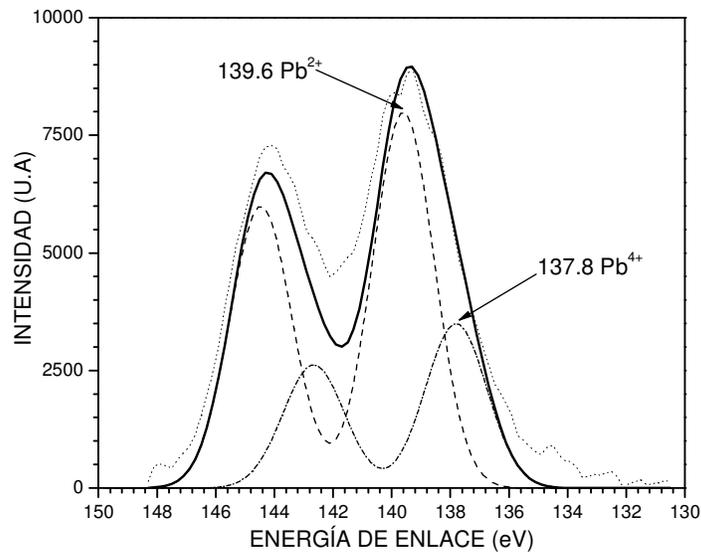


Fig 5.3 (b) Espectro de XPS para la muestra chabazita

5. 4.- Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica económica y sumamente útil, en el análisis de nuestras muestras en este equipo, no se observan picos de difracción correspondiente al material que estamos obteniendo ya que este se encuentra en una concentración menor al 4% en peso, y el difractómetro de rayos X tiene una resolución de aproximadamente 4% [04] razón por la cual solamente aparecen los picos de difracción correspondientes a la zeolita, sin embargo observamos una deformación de la red cristalina de la zeolita, la cual se interpreta como la presencia de un nuevo material presente e interaccionando con la zeolita.

Los difractogramas presentados en este trabajo, fueron obtenidos en el Departamento de Geología de la Universidad de Sonora, en un Difractómetro marca BRUKER AXS modelo D8 ADVANCE operado a 35 kV y 25 mA, con velocidad de 2° por minuto.

La siguiente serie consta de 7 muestras, son polvos, tienen un aspecto característico de la zeolita natural (heulandita) pura, tal y como se esperaban. La gráfica de la figura 5.4 muestra el espectro de difracción de rayos X, correspondiente a una serie de muestras de zeolita natural (heulandita). En el eje horizontal tenemos la variación de 2θ en grados la cual fue barrida de 5 a 40 y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado las gráficas, arbitrariamente en sentido vertical. La figura 5.4a corresponde a difractogramas de la zeolita alojando en sus cavidades iones plomo. El análisis espectroscópico mostrado en la figura 5.4 permite apreciar que no existen picos de difracción correspondientes al plomo, muy probablemente debido al bajo volumen en peso de éste (< 4%), y solamente aparecen los picos de difracción identificados con la zeolita. Esto se observa claramente, al comparar el espectro de la zeolita natural (*h*) con los demás: las posiciones de los picos no cambian. Sin embargo observamos una deformación de la red cristalina de la zeolita, que se aprecia como una disminución progresiva en la intensidad de los picos de difracción, como una función inversa de la concentración de plomo presente en la zeolita lo que se interpreta como la presencia de un nuevo material en la zeolita, el cual esta produciendo una tensión entre los átomos de la estructura

cristalina de la zeolita. Estas modificaciones, muy probablemente sean ocasionadas por la tensión producida por la interacción del ion metálico (Pb^{2+}) con la estructura cristalina de la zeolita, al unirse a uno de los oxígenos de dos moléculas de AlO_2 . Se ha reportado que el ion metálico, al interactuar con la estructura de la zeolita, puede deformar sus anillos [05] y como consecuencia modificar sus planos cristalinos.

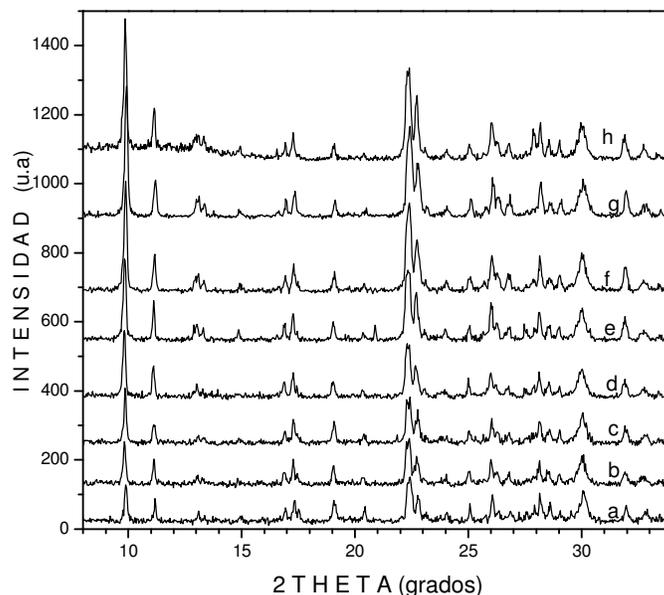


Fig. 5.4 Difractograma de rayos X del sistema Zeolita natural- Pb^+ . La concentración de la solución fuente del ion Pb es: a) 0.1 M, b) 0.03 M, c) 0.01 M, d) 0.005 M, e) 0.003 M, f) 0.001 M, g) zeolita activada, h) zeolita sin activar

La figura 5.5b muestra el espectrograma de difracción de rayos X, correspondiente a una serie de muestras de heulandita alojando en sus cavidades nanopartículas de $PbSe_2$. Se observa que la cristalinidad de la zeolita no se ha destruido como consecuencia del proceso de síntesis y no aparecen picos de difracción correspondientes al $PbSe_2$, ni a otro material que pudiera haberse formado como consecuencia del proceso de síntesis. En todos los patrones se observan los picos menos intensos con respecto a la de la zeolita natural y algunos casi desaparecieron.

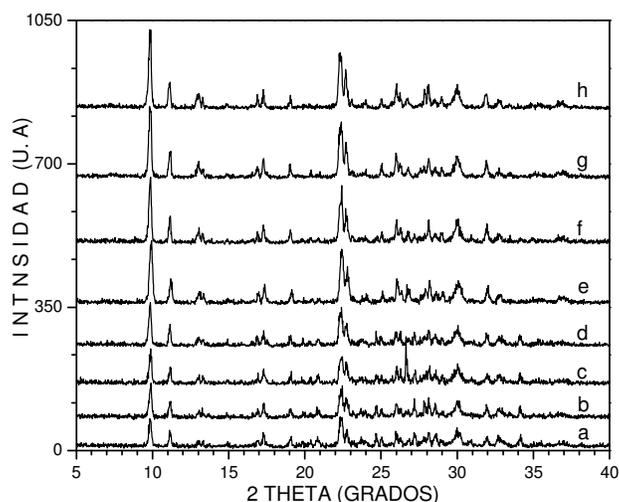


Fig. 5.5 *Difractograma de rayos X de heulandita alojando PbSe. La concentración de la solución fuente Pb es: a) 0.1 M, b) 0.03 M, c) 0.01 M, d) 0.005 M, e) 0.003 M, f) 0.001 M, g) zeolita activada, h) zeolita sin activar*

La siguiente serie consta de 4 muestras en forma de polvos, los cuales tienen el aspecto característico de la zeolita natural (Chabazita). La gráfica de la figura 5.6 muestra el espectro de difracción de rayos X de estas muestras. En el eje horizontal tenemos la variación en 2θ en grados y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado las gráficas arbitrariamente en sentido vertical. En los espectrogramas mostrados en la figura 5.6a, al igual que en los mostrados en la figura 5.5a, podemos apreciar una modificación en la intensidad de los picos de difracción de la zeolita, ocasionados por la presencia del plomo alojado en sus cavidades.

La figura 5.6b presenta el espectrograma de difracción de rayos X, correspondiente a la serie mostrada en la figura 5.6a después de ponerse en contacto con una solución de selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3) al 1M es decir, la zeolita se encuentra alojando en sus cavidades nanopartículas de PbSe_2 . Se observa que la cristalinidad de la zeolita no se ha destruido como consecuencia del proceso de síntesis y no aparecen picos de difracción correspondientes al PbSe_2 , ni a otro material que pudiera haberse formado como consecuencia del proceso de síntesis. En todos los patrones se observan los picos menos intensos con respecto a la referencia (difractograma e), y

algunos casi desaparecieron, por ejemplo, pico ubicado en aproximadamente $2\theta = 13^\circ$.

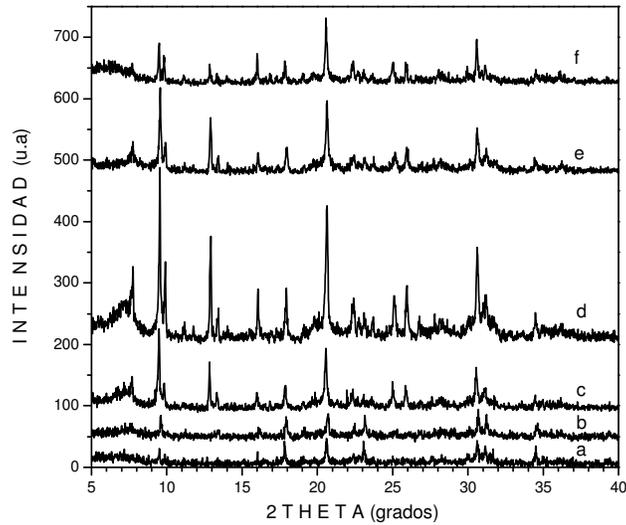


Fig. 5.6a Difractograma de rayos X de chabazita alojando Pb. La concentración de la solución fuente del ion Pb es: a) 0.1 M, b) 0.03 M, c) 0.01 M, d) 0.005 M e) zeolita activada, f) zeolita sin activar

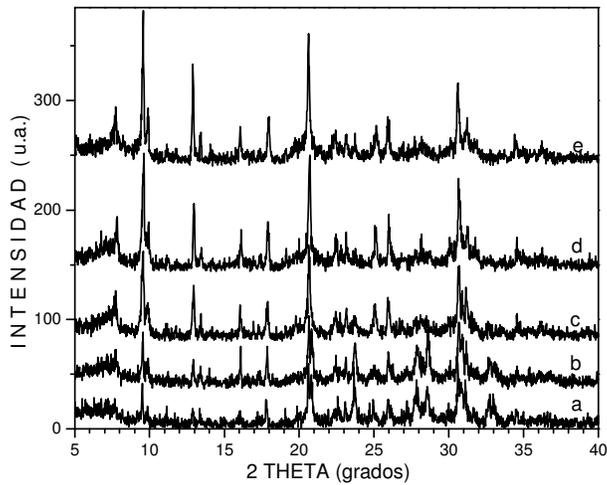


Fig. 5.6b Difractograma de rayos X de chabazita alojando nanopartículas de $PbSe_2$. La concentración de la solución fuente del ion Pb es: a) 0.1 M, b) 0.03 M, c) 0.01 M, d) 0.005 M e) zeolita activada,

En la figuras 5.7 se muestra los difractogramas de una serie en la cual la zeolita se le ha tratado con la solución de mínima concentración de plomo, es decir 0.005M. Se observa una modificación en la intensidad de los picos de

difracción correspondiente a la zeolita alojando iones plomo b) con respecto a la zeolita activada a). Todos los picos han experimentado un incremento en la intensidad, asimismo podemos apreciar que la intensidad decrece hasta un valor comparable con el de la zeolita activada cuando en las cavidades de la zeolita se ha formado el PbSe. Este fenómeno lo podemos observar en el difractograma c) de la misma figura 5.7

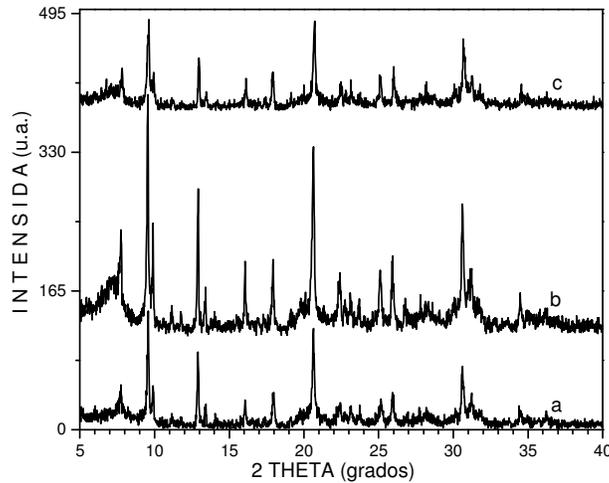


Fig. 5.7 Difractograma de rayos X: a) chabazita activada b) alojando del iones plomo y c) alojando nanopartículas de PbSe₂. Con Pb (CH₃OOC)₂ 0.005 M

En la figuras 5.8 se muestra los difractogramas de una serie en la cual la zeolita se le ha tratado con la solución de máxima concentración de plomo, es decir 0.1M. Se observa una fuerte modificación en la intensidad de los picos de difracción correspondiente a la zeolita alojando iones plomo b) con respecto a la zeolita activada a).

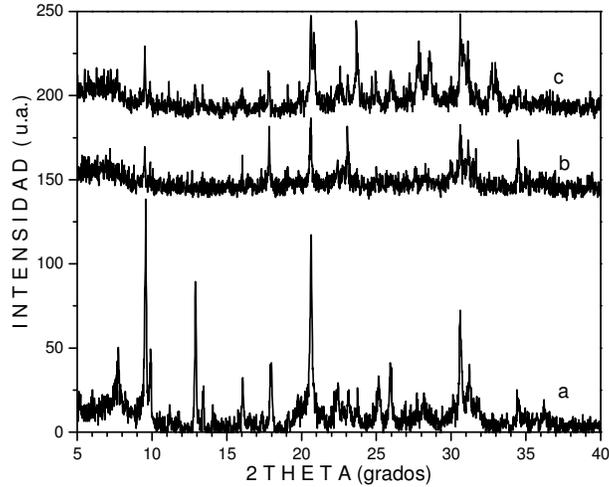


Fig. 5.8 Difractograma de rayos X: a) chabazita activada b) alojando del iones plomo y c) alojando nanopartículas de PbSe. Con Pb (CH₃OOC)₂, 0.1 M

Todos los picos han experimentado un decremento en la intensidad, asimismo podemos apreciar que la intensidad se recupera con respecto a la zeolita activada cuando en las cavidades de la zeolita se ha formado el PbSe₂. Este fenomeno lo podemos observar en el difractograma c) de la misma figura 5.8. La intensidad de los picos de difracción está dada por: $I = |F|^2 = |\sum f_n \exp(i\phi)|^2$, donde; f_n es el factor atómico de difusión de cada uno de los átomos y ϕ el factor de estructura, dado por $\phi = 2\pi(hx + ky + lz)$ Donde $h k l$ son los índices de Miller y x, y, z las posiciones de los átomos. El factor atómico de difusión, en este caso no cambia ya que los átomos que forman los planos cristalinos, siguen siendo los mismos y los iones que se intercambian no forman parte de la red cristalina de la zeolita, esto hace pensar que la parte responsable del cambio es el factor de estructura, el cual se compone de dos factores: a).- los índices de miller y b).- las posiciones de los átomos.

Dado que picos de difracción aparecen en la misma posición, nos permite asegurar que no hay variación en este punto. De tal manera que podemos atribuir el cambio en la intensidad de los picos de difracción, a la modificación de la posición de los átomos que forman los planos cristalinos de la zeolita.

5.5.- Absorción Óptica por Reflectancia Difusa

Por definición, una nanopartícula sería una partícula de dimensiones nanométricas, es decir, menor o igual a 999 nm. (Menor a una micra). En nuestro caso, esta es una definición poco útil, aun cuando el tamaño de partícula sea mucho menor a una micra, por ejemplo, de 10 nm, en este caso, si la partícula es de CdS o CdSe, (con radio del excitón de Bohr de 8 y 6 nm respectivamente) su comportamiento es el del material en volumen, pero si la partícula es de PbS, (con radio del excitón de Bohr de 18 nm) su comportamiento es diferente al del material en volumen, se observan los efectos del confinamiento cuántico. Es por ello que la caracterización por la técnica de absorción óptica por reflectancia difusa es la prueba crítica para definir si el material que se ha obtenido tiene la configuración de nanopartícula.

La figura 5.9 muestra los espectros de absorción óptica correspondientes a iones plomo alojados en las cavidades de la zeolita natural (heulandita), en el eje horizontal tenemos la variación en longitud de onda, en nanómetros, la cual fue barrida de 200 a 300 nm y en el eje vertical tenemos $(1-R)^2/2R$, en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk es una medida de la absorbancia del material [06, 08].

Las muestras se obtienen al tratar a la zeolita con una solución de acetato de plomo, en donde para cada muestra se usó una molaridad diferente con el propósito de obtener diferentes cantidades de plomo presente en las cavidades de la zeolita. Los resultados mostrados en la esta figura nos revelan la absorción óptica del sistema zeolita-iones plomo alojadas en las cavidades de la zeolita, en a) podemos observar una banda de absorción aun cuando la molaridad de la solución fuente de iones Pb^{2+} es relativamente baja (0.001M).

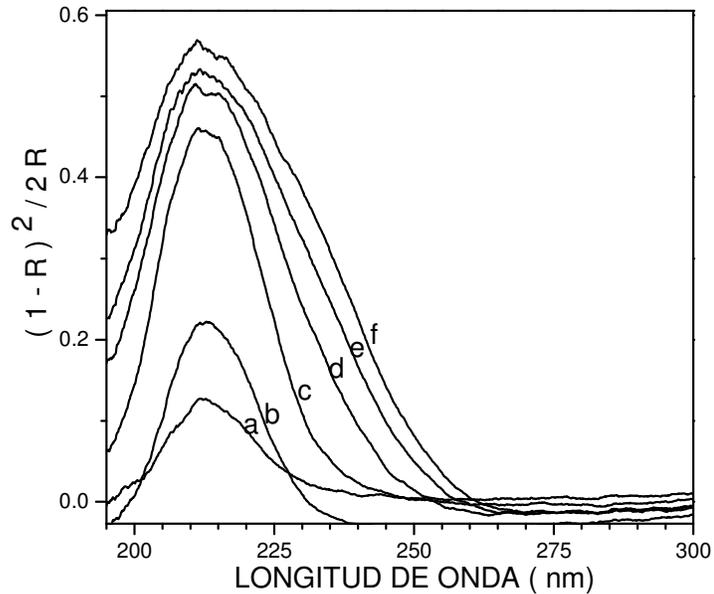


Fig. 5.9 Absorción óptica de Pb^{2+} alojado en las cavidades de zeolita natural (heulandita).
 La concentración de la solución fuente del ion Pb es: a) 0.001M, b) 0.003M,
 c) 0.005M, d) 0.01M y e) 0.03M f) 0.1M.

La figura 5.10 muestra los espectros de absorción óptica correspondientes a iones plomo alojados en las cavidades de la zeolita natural (chabazita), en el eje horizontal tenemos la variación en longitud de onda, en nanómetros, la cual fue barrida de 200 a 350 nm y en el eje vertical tenemos $(1-R)^2/2R$, en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk es una medida de la absorbancia del material [06, 08]. Al igual que en figura 5.10, las muestras se obtienen al tratar a la zeolita con una solución de acetato de plomo, en donde para cada muestra se usó una molaridad diferente con el propósito de obtener diferentes cantidades de plomo alojado en las cavidades de la zeolita.

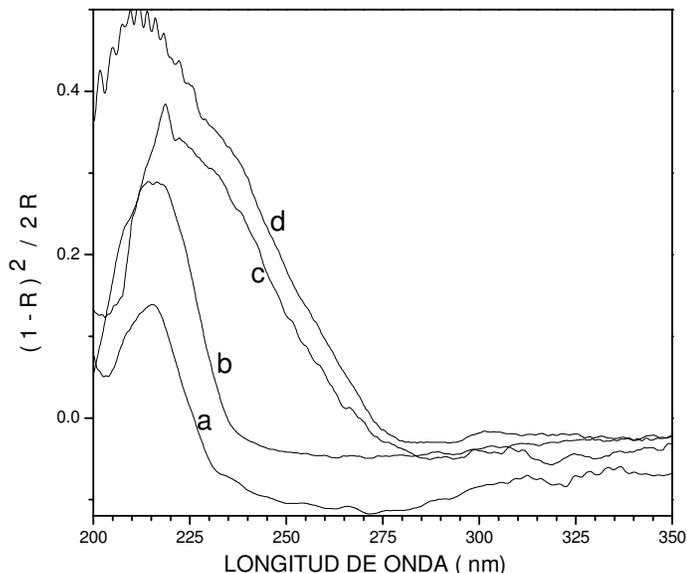


Fig. 5.10 Absorción óptica de Pb^{2+} alojado en las cavidades de zeolita natural (chabazita). La concentración de la solución fuente del ion Pb es: a) 0.001M, b) 0.003M, c) 0.07M, y d) 0.1M

En ambos casos, los mostrados en la figura 5.9 y los mostrados en la figura 5.10 observamos bandas de absorción bien definidas, las cuales se encuentran centradas en aproximadamente 215 nm.

La figura 5.11 muestra los espectros de absorción óptica correspondientes a nanopartículas de $PbSe_2$ alojadas en las cavidades de zeolita natural; (heulandita), en el eje horizontal tenemos la variación de la longitud de onda, en nanómetros, el cual fue barrido de 200 a 800 nm y en el eje vertical tenemos $(1-R)^2/2R$, en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk es una medida de la absorbancia del material [06, 08]. Las muestras se obtienen al poner en contacto a la zeolita con una solución de acetato de plomo ($Pb(CH_3OOC)_2$), en donde para cada muestra se usó una molaridad diferente con el propósito de obtener diferentes cantidades de plomo presente en la zeolita, y posteriormente se pone en contacto a la zeolita-plomo con una solución de selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3).

Los resultados mostrados en las siguientes dos figuras, nos revelan la absorción óptica de nanopartículas de $PbSe_2$ alojadas en las cavidades de dos zeolita naturales diferentes; heulandita y chabazita. La figura 5.11a) muestra la absorción óptica de nanopartículas de $PbSe_2$ en una matriz de heulandita y la

figura 5.11 b) muestra la absorción óptica de nanopartículas de PbSe_2 en una matriz de chabazita.

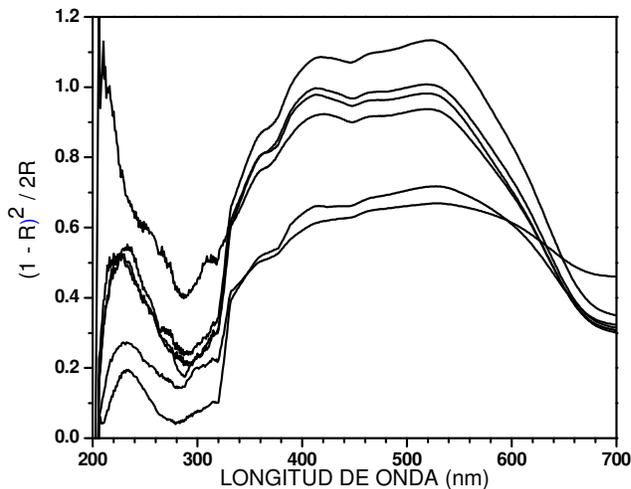


Fig 5.11a Absorción óptica de nanopartículas de PbSe_2 en zeolita natural:

En las curvas de la figura 5.11a) se observan claramente tres bandas de absorción en valores de longitud de onda de 215, 258 y 515 nm aproximadamente, con bordes de absorción en 230, 276 y 643 nm respectivamente. Estas transiciones quedan mejor definidas en los espectros de la derivada del espectro de absorción, de una de las curvas mostradas (la de mayor concentración), graficados en la figura 5.12 a) donde aparecen los bordes de absorción bien definidos.

En los espectros de absorción mostrados en la figura 5.11b) se observan claramente bandas de absorción en valores de longitud de onda de 220, 260 y 550 nm aproximadamente, con bordes de absorción en 235, 277 y 634 nm respectivamente. Estas transiciones quedan mejor definidas en los espectros de la derivada del espectro de absorción, de una de las curvas mostradas (la de mayor concentración), graficados en la figura 5.12 b) donde aparecen los bordes de absorción bien definidos. El borde de absorción fundamental del PbSe en volumen está en aproximadamente 4769 nm [09]. Por lo tanto, en estos espectros observamos un fuerte corrimiento hacia el azul en el borde de absorción del PbSe sintetizado en los cristales de la zeolita. Este fenómeno está relacionado con la disminución en el tamaño de grano del PbSe a

dimensiones nanométricas. Por lo tanto, estos resultados muestran que el PbSe se encuentra en forma de nanopartículas en la matriz de zeolita.

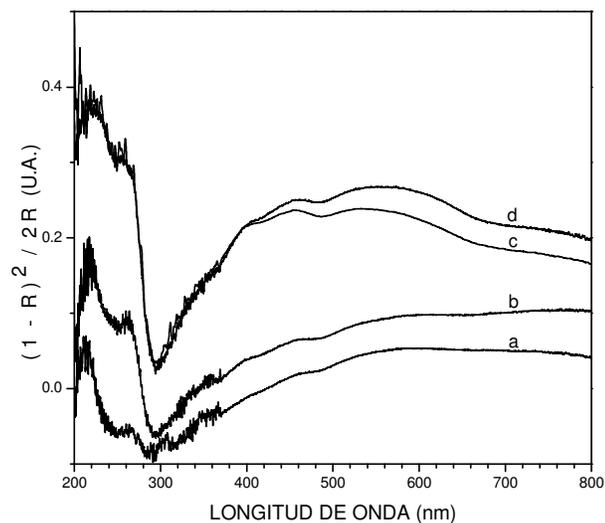


Fig 5.11b Absorción óptica de nanopartículas de $PbSe_2$ en chabazita

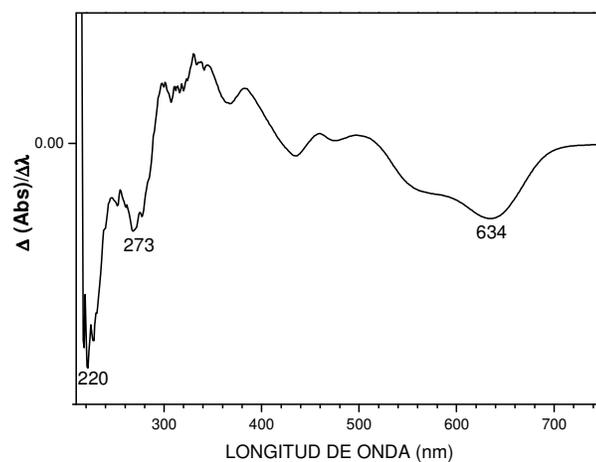


Fig 5.12a Derivada de absorción óptica con respecto a la longitud de onda, de nanopartículas de $PbSe_2$ alojadas en heulandita

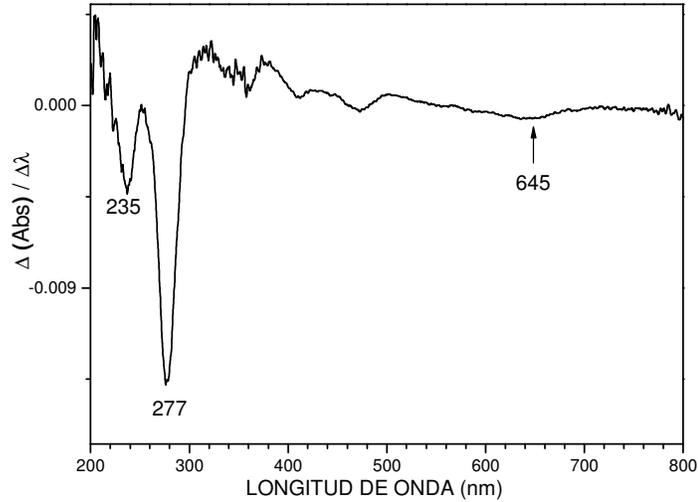


Fig 5.12b Derivada de absorción óptica con respecto a la longitud de onda, de nanopartículas de $PbSe_2$ alojadas en chabazita

La figura 5.13 muestra la imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido correspondiente a un cristal de heulandita, en la figura 5.13a), se muestra la imagen de un cristal de zeolita sin tratamiento alguno. En la figura 5.13b) podemos observar cristales de zeolita natural, tomada en el mismo equipo, correspondiente a la muestra que se ha sintetizado $PbSe_2$ usando $Pb(CH_3OOC)_2$ al 0.1M y Na_2SeSO_3 al 0.1M, a 25°C. Por la resolución del microscopio electrónico de barrido, no es posible ver en estas imágenes a las nanopartículas de $PbSe_2$.

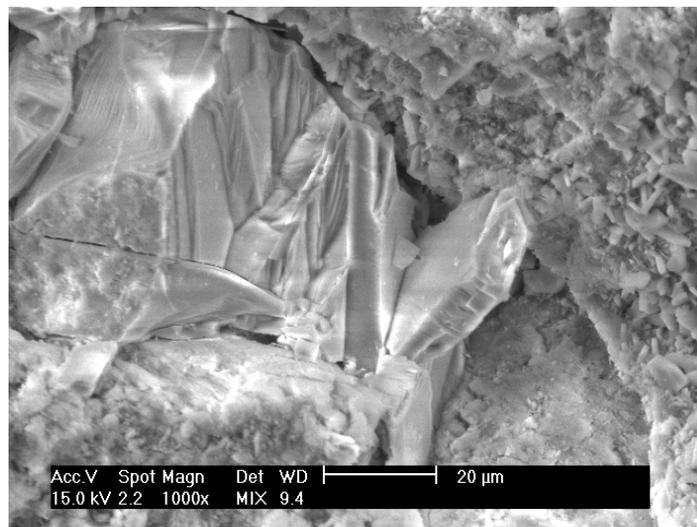


Fig 5.13a Imagen SEM de clinoptilolita

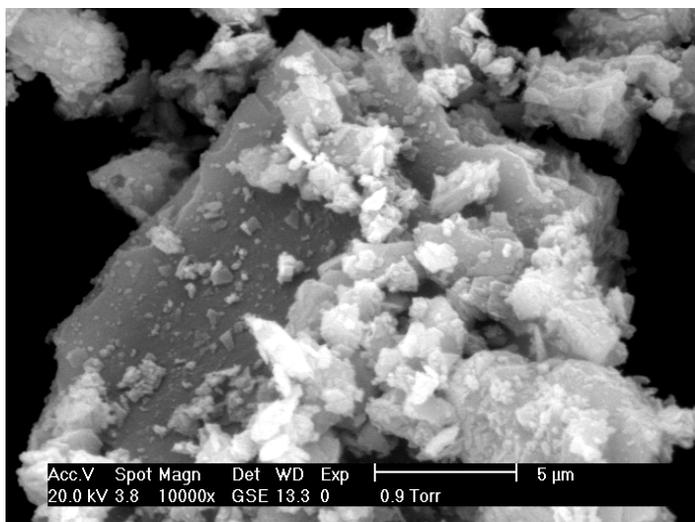
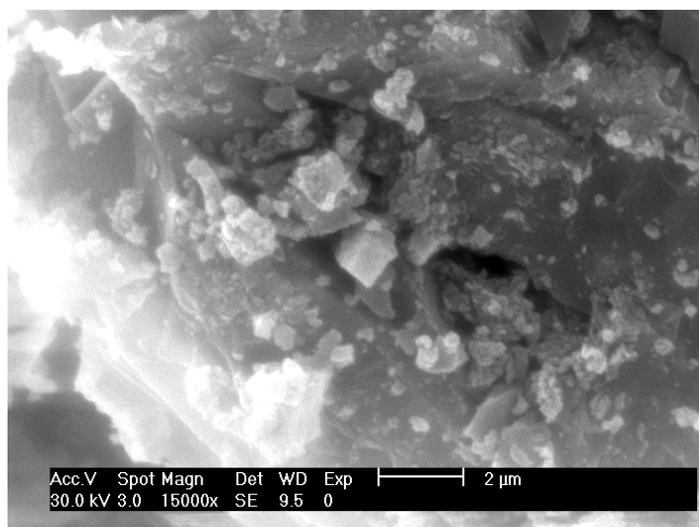


Fig 5.13b Imagen SEM de clinoptilolita alojando PbSe₂

La figura 5.14 muestra la imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido correspondiente a un cristal de chabazita, en figura 5.14b) podemos observar cristales de chabazita, correspondiente a la muestra que se ha sintetizado PbSe₂ usando Pb(CH₃OOC)₂ al 0.1M y Na₂SeSO₃ al 0.1M, a 25°C, y compararla con la imagen de la figura 5.13a), la cual corresponde a un cristal del mismo tipo de zeolita, tomada en el mismo equipo, y sin realizar alguna síntesis en ella. En estas figuras no es posible ver las nanopartículas de PbSe₂ por la misma razón que en la figura 5.13b)



5.14a Imagen SEM de chabazita

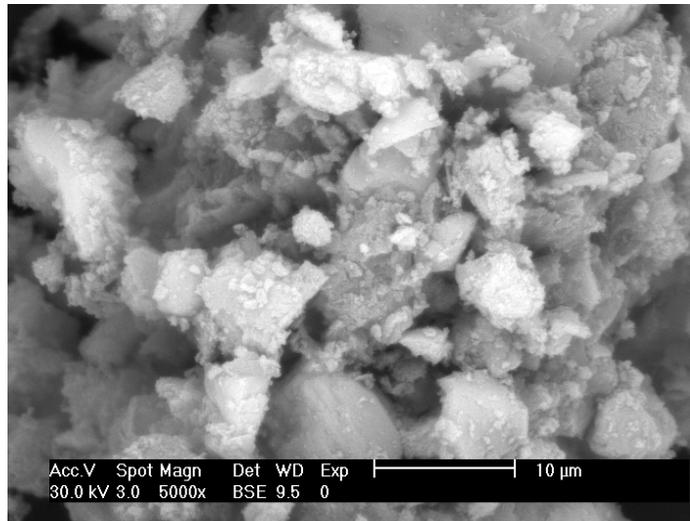


Fig 5.14b Imagen SEM de chabazita alojando $PbSe_2$

La figura 5.15 a) y b) muestra la imagen de un cristal de zeolita obtenida por microscopía electrónica de transmisión, en la imagen podemos apreciar claramente a las nanopartículas embebidas y emergiendo del cristal de zeolita.

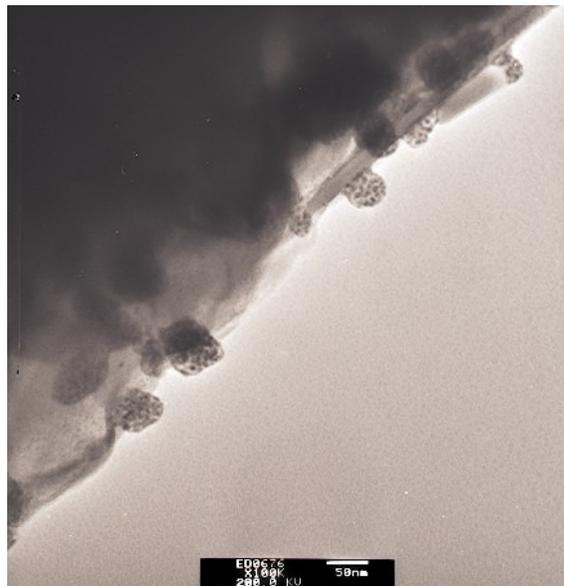


Fig 5.15 Imagen TEM de nanopartículas de $PbSe_2$

Los planos cristalinos y La identificación del $PbSe$, se hace analizando el patrón de laue [10] obtenido en el Microscopio Electrónico de Transmisión, equipo: JEOL JEM2010F del Departamento de Física de la Universidad de Sonora. Mediante la relación $Rd = \lambda L$, donde

λ = longitud de onda de los electrones difractados (0.0251 Å)

L = Distancia entre el cristal y la pantalla (100 cm)

R = distancia del centro del patrón al punto de difracción

d = distancia interplanar



Fig. 5.16 patrones de difracción de Laue producido por nanopartículas de PbSe₂ en heulandita

De acuerdo a la referencia citada y al patrón obtenido podemos asegurar que corresponde a un material con estructura tetragonal, además podemos calcular las siguientes distancias interplanares y compararlas con las contenidas en la tarjeta JCPDS-20-0593, para poder concluir que las nanopartículas que se han obtenido corresponden al PbSe₂ con estructura tetragonal.

Tabla 5.1 distancias interplanares calculadas a partir del patrón de difracción de Laue, comparadas con las distancias interplanares reportadas en tarjeta JCPDS- 20-0593

Dist. interplanar Calculada (Å)	Dist. interplanar PbSe₂ (Å) JCPDF:20-0593	Plano del PbSe₂ Tetragonal
3.58	3.86	1 1 1
2.20	2.27	2 1 2
1.85	1.79	3 1 2
1.61	1.65	2 0 4
1.47	1.47	3 3 1
1.32	1.34	4 0 3
1.19	1.26	1 0 6

5.4.- Nanopartículas metálicas Pb

En la presente sección, se hace un estudio sobre la cantidad de plomo que puede absorber la zeolita. Esta cantidad es de aproximadamente 12% en peso, en forma natural. Mediante un proceso sencillo es posible aumentar esta capacidad de hasta el 21% en peso, y muy probablemente más. La presencia y cantidad de plomo presentes en la zeolita, se determina mediante un análisis de composición química como el que se muestra en la figura 5.17.

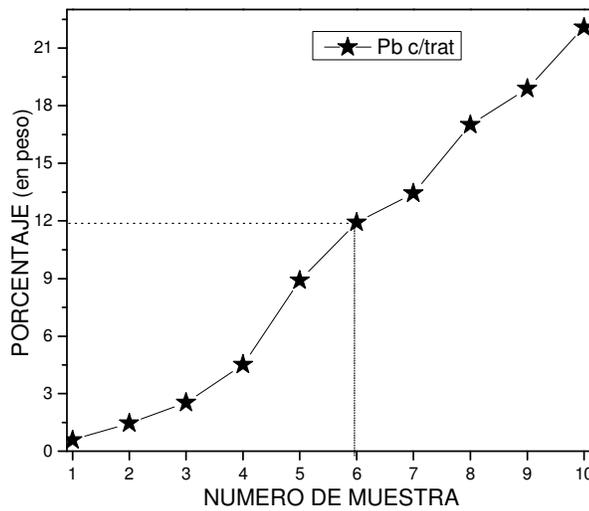


Fig 5.17 Cantidad de plomo presente en la zeolita

Los primeros 6 datos corresponden muestras en las que se fue aumentando la concentración de la solución fuente de plomo hasta conseguir una saturación en la zeolita, es decir, al poner la zeolita en contacto con soluciones de mayor molaridad, esta ya no atrapaba más plomo. Las siguientes cuatro muestras (7-10), previo tratamiento térmico, se ponen en contacto con una solución con la misma molaridad. Se observa que después del tratamiento térmico la zeolita recupera, en buena parte, su capacidad de absorción y puede modificarse la cantidad de plomo atrapada en casi el 100%.

En la figura 5.18 se muestra una imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido, tomada en modo BSE (backscattering secondary electron). La imagen corresponde a un cristal de zeolita natural (heulandita) alojando nanopartículas de plomo, en ella podemos observar granos, con

tamaño del orden de 1 μm . En dichos cristales se alcanzan a apreciar las partículas de plomo (manchas brillantes en la imagen)

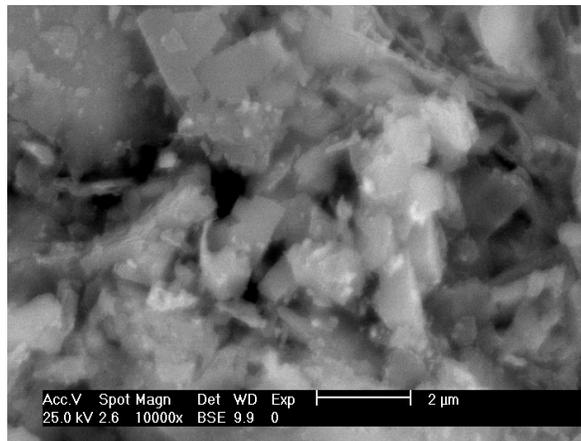


Fig 5.18 Imagen SEM de clinoptilolita alojando Pb

En esta imagen los tonos más brillantes corresponden a una alta concentración de plomo.

La **figura 5.19** muestra el espectrograma de difracción de Rayos X, correspondiente a una serie de muestras de zeolita natural (heulandita). En el eje horizontal tenemos la variación en 2θ en grados y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado las gráficas arbitrariamente en sentido vertical.

Los espectrogramas mostrados en esta figura corresponde a la zeolita natural heulandita (tarjeta PCPDF 41-1357)

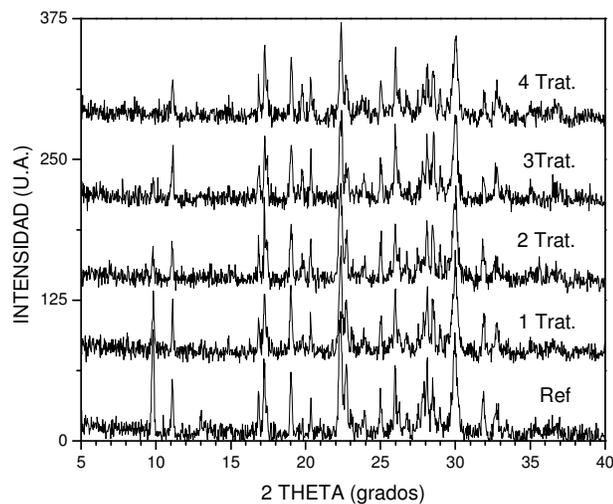


fig 5.19 Difractograma de rayos X de Zeolita natural alojando plomo.

Podemos apreciar cambios en la intensidad de los picos de difracción en aproximadamente $2\theta = 9.5^\circ$ principalmente. Este fenómeno ha sido abordado en la sección 5.4. Además podemos apreciar la aparición de un pico en aproximadamente $2\theta = 19.75^\circ$, el cual no ha sido posible identificar, ya que no es posible asignar a un pico de difracción correspondiente al plomo metálico aunque aparece como una consecuencia en el incremento de la presencia de este metal.

La figura 5.20 muestra los espectros de absorción óptica correspondientes a nanopartículas de plomo alojados en la zeolita natural (clinoptilolita). En el eje horizontal tenemos la variación de la longitud de onda, en nanómetros, la cual fue barrida de 200 a 320 nm y en el eje vertical tenemos $(1-R)^2 / 2R$, en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk es una medida de la absorbancia del material [06, 08].

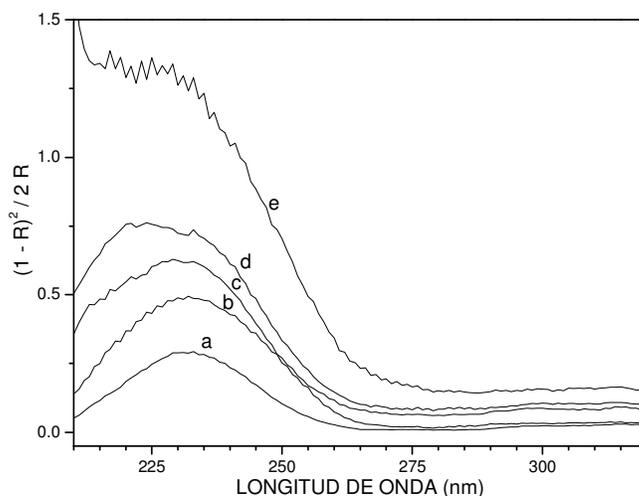


Fig 5.20 Absorción óptica de partículas de Pb^0 en zeolita natural (heulandita):

Al analizar esta gráfica podemos apreciar que aun cuando las muestras contienen plomo en diferente concentración, el máximo de absorción coincide en aproximadamente 233 nm. Este comportamiento es similar al mostrado en la figura 5.9 en la cual el máximo de la banda de absorción coincide para todas las muestras. Sin embargo en esta ocasión existe un corrimiento hacia menores energías del borde de absorción del Pb^0 con respecto al Pb^{2+} .

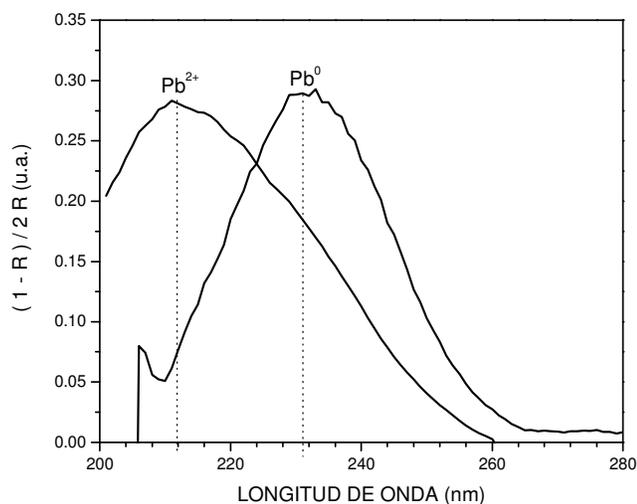


Fig 5.21 Absorción óptica de partículas de Pb^0 y Pb^{2+} en heulandita

Los planos cristalinos y la identificación del material los obtenemos del patrón de Laue [11] mostrados en la figura 5.22.



Fig. 5.22 patrones de difracción de Laue producido por nanopartículas de Pb en zeolita natural (clinoptilolita)

Tabla 5.2 distancias interplanares calculadas a partir del patrón de difracción de Laue, comparadas con las distancias interplanares reportadas en tarjeta JCPDS -44-0872

Distancia interplanar Calculada (Å)	Dist. interplanar Pb; JCPDS 44-0872
2.41 ± 0.08	2.66
2.16 ± 0.08	2.10
1.73 ± 0.08	1.75
1.59 ± 0.08	1.59
1.40 ± 0.08	1.45

- [01].- *J.F. Roman Zamorano*, tesis de maestría UNISON 2006
- [02].- (http://xdb.lbl.gov/Section1/Table_1-1c.htm)
- [03].- *J. C. Fuggle and N. Mårtensson*, "Core-Level Binding Energies in Metals," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1980, **21**, 275
- [04].- *B. E. Barren*, X-RAY DIFFRACTION, Dover Publications Inc. (1990)
- [05].- *Judit E. Sponer, Zdenek Zobalík, Jerzy Leszcynski and Blanka Wichterlova* Effect of
of
Metal Coordination on the Charge Distribution over the Cation Binding
Sites of
Zeolites. A Combined Experimental and Theoretical Study *J.Phys. Chem.*
B
2001,105,8285-8290
- [06].- PERKIN-ELMER (1987) Diffuse Reflectance, Accessory Instructions
- [07].- *Reflectance Phenomenology and Modeling Tutorial*
<http://www.irim.org/on-line-doca/GUIDE/guide.frm.html>
- [08].- *W. G. Pond and F. A. Mumpton*, In *Zeolite Agriculture Use of Natural Zeolites; Zeolites in Agriculture and Aquaculture*. Ed. Westview, Press, Boulder, CO.].
- [09].- *Jacques I. Pankove* Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications, Inc. New York 1971
- [10].- *J. W. Edington* Practical Electron Microscopy in Materials Science, Ed. Van Nostrand Reinhold Company (1976)
- [11].- *J. W. Edington* Practical Electron Microscopy in Materials Science. Ed. Van Nostrand Reinhold Company (1976)

Capítulo 6.- Conclusiones y Trabajo futuro

6.- Conclusiones.

1).- Se obtuvieron nanopartículas de plomo en estado iónico y metálico así como nanopartículas de PbSe_2 en dos tipos de zeolitas las naturales; heulandita y chabazita. De las nanopartículas de PbSe_2 , concluimos que tienen:

- a).- alta calidad en su estructura cristalina
- b).- pequeña distribución del tamaño

2).- Se obtuvo un gran corrimiento hacia mayores energías, en el borde de absorción óptica del PbSe_2 en el régimen de confinamiento cuántico fuerte, en ambas zeolitas.

3).- Se ha demostrado que la calidad cristalina de las nanopartículas de PbSe_2 no es afectada por la presencia de los iones metálicos que la zeolita posee de forma natural, hecho que constituye un resultado extraordinariamente valioso por la enorme diferencia de costos entre una zeolita sintética y una natural.

6.1.- Trabajo futuro

- a).- Diseñar y sintetizar una serie que permita tener más información para entender la razón por la cual, en nuestros estudios de XPS, aparece Pb^{2+} y Pb^{4+} , cuando hemos usado una fuente de plomo donde este se encuentra como Pb^{2+} .

- b) Realizar un estudio profundo para determinar cuantos tipos diferentes de nanopartículas se obtienen en una sola muestra.

- c).- trabajar con zeolitas natural para sintetizar semiconductores ternarios, Como; CdInSe , CdZnTe , etc.