



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"

# Universidad de Sonora

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Investigación en Física DIFUS

## **Elaboración de Nanopartículas de ZnS y MoS<sub>2</sub> Mediante la Técnica de agregación Química**

Trabajo de tesis para obtener el título de Maestro en Ciencias (física)  
que presenta:

**L.F. Ricardo Ortega Arenas**

Director: Santos Jesús Castillo

Codirector: Horacio A. Pineda León

Junio de 2013

# 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

*Dedicado a la vida, al saber y a la juventud  
... y a esas figuritas nanométricas que me entretuvieron tanto*

# Agradecimientos

En este trabajo agradezco enormemente a mi director de tesis Dr. Jesús Santos Castillo, a mi codirector M.C. Horacio A. Pineda León, a mis asesores de tesis la Dra. Judith Tanori y el Dr. Ramón Íñiguez por su tiempo y dedicación empeñados en la elaboración de este trabajo. También agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por otorgarme una beca que me favoreció en mi desarrollo profesional. Agradezco a mis padres y amigos por su apoyo y confianza, a Rosalba por ser tan paciente con todos nosotros. Enseguida agradezco a todos los colaboradores que hicieron posible este trabajo: Dra. María Esperita Trujillo Camacho (UV-Vis) Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sonora. (UV-2450 UV-VIS ESPECTROPHOTOMETER SHIMADZU); Ing. Roberto Mora Monroy, Laboratorio XPS Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora; a las facilidades otorgadas en el laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión de la Universidad de Sonora (Field Emission Electron Microscopy, JEM-2010F); M.C. Enrique Fernández Díaz (UV-Vis), Laboratorio de Física del Instituto Tecnológico de Hermosillo; M.C. Ramón Antonio Silva Molina (Raman), Laboratorio de Reología Análisis de Espectroscopía Raman de la Universidad de Sonora; M.C. Abraham Mendoza (XRD) Departamento de Geología de la Universidad de Sonora; Dr. Josué Elías Juárez Onofre (dispersión de luz láser), Laboratorio de Fluidos Complejos del Departamento de Física de la Universidad de Sonora; Dra. Judith Celina Tanori Córdova (UV-Vis), Departamento de Polímeros de la Universidad de Sonora. Y agradezco a esta grandiosa casa de estudios que me abrió sus brazos nuevamente para continuar con mi preparación profesional.

# Resumen

Se produjeron procesos para la síntesis de nanopartículas de sulfuro de zinc, ZnS y de disulfuro de molibdeno, MoS<sub>2</sub> las cuales, en las caracterizaciones realizadas, presentaron los siguientes resultados: para el ZnS, se forman dos tamaños de agregados de nanocristales 89,56nm (con el uso de PEI) y 480,05 (usando glicina) usando dispersión dinámica de luz; para el MoS<sub>2</sub> se tiene una distribución de dos tamaños haciendo uso del agente acomplejante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): 379,6nm y 5,06nm. También se analizó el espectro de absorción para cada material obteniéndose para ZnS una brecha de absorción debajo de los 350nm y presentando un band gap directo de 3,48eV. Por otro lado, el MoS<sub>2</sub> presentó su brecha de absorción antes de los 300nm mostrando un band gap directo de 4,12eV e indirecto de 2,79eV. Además usando XPS se corroboró la presencia de molibdeno y azufre. La caracterización por XPS del ZnS con PEI no fue posible realizarse por ser una muestra que no permitió el vacío necesario en el equipo. Mediante TEM se observó que ambos materiales poseían una naturaleza nanoestructurada tendiendo a formar grumos o agregados, se tomaron micrografías a distintas magnificaciones de donde se produjeron histogramas de distribución de tamaños donde el ZnS mostró que el 32,91 % de las partículas tienen tamaños entre 10nm y 12nm, mientras que para MoS<sub>2</sub> casi el 60 % de las partículas están en el rango de 1,5nm a 2,5nm. También se midió la dispersión Raman de luz donde tenemos tres picos en la muestra de ZnS que corresponden a dispersiones Stokes con valores: 468,8cm<sup>-1</sup>, 639,9cm<sup>-1</sup> y 744,8cm<sup>-1</sup>. El espectro Raman para el MoS<sub>2</sub> también se presenta. Por último, se obtuvo difracción por rayos X de una muestra de MoS<sub>2</sub> que se dejó reposando para ver el intercambio atómico que sufría, obteniendo como resultado la formación de Mo<sub>17</sub>O<sub>47</sub> nanoestructurado.

# Abstract

Occurred processes for the synthesis of nanoparticles of zinc sulphide, ZnS and molybdenum disulfide, MoS<sub>2</sub> which characterization carried out, the following results: for the ZnS, forming two aggregate sizes 89,56nm nanocrystals (with using PEI) and 480,05 (using glycine) using dynamic light scattering, for MoS<sub>2</sub> has two size distribution by making use of the complexing agent(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 379,6nm and 5,06nm. Also analysed the absorption spectra obtained for each material, ZnS absorption gap is below 350nm and having a direct band gap of 3,48eV. Furthermore, the MoS<sub>2</sub> absorption gap presented is before 300nm displaying a direct band gap of 4,12eV and 2,79eV indirect. Besides using XPS confirmed the presence of molybdenum and disulfide. XPS characterization of ZnS could not be made because the sample not allowed the vacuum required on the equipment. On TEM was observed that both materials having a nanostructured nature tending to form lumps or aggregates, micrographs were taken at different magnifications which occurred size distribution histograms where ZnS showing that 32,91 % of the particles having sizes between 10nm and 12nm, whereas nearly 60 % MoS<sub>2</sub> particles are in the range of 1,5nm to 2,5nm. Also measured Raman scattering light which have three peaks in the sample corresponding to dispersions ZnS Stokes values: 468,8<sup>-1</sup>, 639,9<sup>cm</sup><sup>-1</sup> and 744,8<sup>-1</sup>. The Raman spectrum for MoS<sub>2</sub> is also presented. Finally, X-ray diffraction pattern obtained from a sample of MoS<sub>2</sub> was left resting to see the suffering atomic exchange, resulting in the formation of Mo<sub>17</sub>O<sub>47</sub> nano-structured.

# Objetivo General

Producir procesos para la elaboración de sistemas nanoestructurados, como el ZnS y MoS<sub>2</sub>. Estos procesos consisten fundamentalmente de una reacción química y de sus condiciones, que incluyen el control de la misma.

## Objetivos Particulares

1. Revisión bibliográfica.
2. Seleccionar precursores químicos que favorezcan el compuesto químico a elaborar.
3. Hacer un diseño de control de las reacciones en soluciones acuosas.
4. Seleccionar equipos de caracterización que valoren las propiedades de los compuestos por sintetizar.
5. Analizar cualitativa y cuantitativamente los datos obtenidos por las distintas técnicas de caracterización.

# Índice de figuras

1.1. Esfalerita . . . . .	6
1.2. Wurzita . . . . .	7
1.3. Banda de Dispersión para WZ y ZB . . . . .	7
1.4. Patrones de XRD de nanocristales de ZnS analizados a varias temperaturas . . . . .	8
1.5. Arreglo molecular del $\text{MoS}_2$ . . . . .	9
1.6. Parámetros de red en $\text{MoS}_2$ . . . . .	11
1.7. Funcionamiento fundamental del XPS . . . . .	13
1.8. Radiación y electrón Auger . . . . .	14
1.9. Espectrofotometría . . . . .	15
1.10. Dispersión Dinámica de Luz, DLS . . . . .	17
1.12. Transiciones Rayleigh, Stokes y antiStokes en una red cristalina . . . . .	20
3.1. Dispersión Dinámica de Luz para ZnS . . . . .	26
3.2. Dispersión dinámica de Luz para $\text{MoS}_2$ . . . . .	26
3.3. Absorción Óptica UV-Vis . . . . .	27
3.4. Brecha de energía prohibida (directa) del ZnS . . . . .	28
3.5. Fotografía del sistema de reacción para la síntesis de ZnS utilizando polietilenimina como agente acomplejante del zinc . . . . .	28
3.6. Espectro de Absorción óptica UV-Vis del $\text{MoS}_2$ . . . . .	29
3.7. Brecha de energía prohibida (directa) del MoS . . . . .	30
3.8. Brecha de energía prohibida (indirecta) del MoS . . . . .	30
3.9. Fotografía de la muestra de $\text{MoS}_2$ utilizando agua oxigenada al 3% como agente acomplejante del Mo . . . . .	31
3.10. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X . . . . .	32
3.11. XPS alta resolución, carbono y oxígeno . . . . .	33
3.12. XPS alta resolución, molibdeno y azufre . . . . .	34
3.13. Imágenes de TEM para disulfuro de zinc, ZnS (región I). Escalas indicadas: $200\text{nm}$ , $100\text{nm}$ y $20\text{nm}$ . . . . .	35
3.14. Imágenes TEM para ZnS (región II), escala indicada $5\text{nm}$ y patrones de difracción e índices de Miller. . . . .	36
3.15. Imágen HRTEM para ZnS (región III). . . . .	37
3.16. Histograma del diámetro de las partículas del ZnS . . . . .	38

3.17. Imágenes de TEM para disulfuro de molibdeno (región I), amplificaciones: $200nm$ , $100nm$ y $20nm$ . . . . .	39
3.18. Imagen HRTEM para $MoS_2$ (región II). . . . .	40
3.19. Imágenes HRTEM de $MoS_2$ (región III). . . . .	41
3.20. Imágenes HRTEM de $MoS_2$ (región IV). . . . .	42
3.21. Imágenes HRTEM para $MoS_2$ (región V). . . . .	43
3.22. Histograma del tamaño de las partículas de $MoS_2$ . . . . .	44
3.23. Espectro Raman de ZnS . . . . .	45
3.24. Corrimiento Raman de ZnS . . . . .	45
3.25. Frecuencias Raman de $MoS_2$ . . . . .	46
3.26. Difracción de Rayos X del $MoS_2$ oxidado por atmósfera ambiental . . .	47

# Índice de tablas

1.1. Cambio de fase de nanocristales de ZB a WZ a distintas temperaturas .	8
1.2. Tipo de síntesis para nanoalambres/nanovarillas de ZnS . . . . .	12
1.3. Tipo de caracterización y característica. . . . .	12
2.1. Materiales precursores y orden de agregación para la elaboración de nanopartículas de ZnS . . . . .	23
2.2. Materiales precursores y orden de agregación para la elaboración de las nanopartículas de $MoS_2$ . . . . .	24

# Índice general

Agradecimientos . . . . .	II
Resumen . . . . .	III
Abstract . . . . .	IV
<b>Objetivos Generales</b>	<b>V</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>V</b>
<b>Lista de Tablas</b>	<b>VII</b>
Introducción . . . . .	1
<b>1. Antecedentes y marco teórico</b>	<b>3</b>
1.1. Breve Introducción a Nanomateriales . . . . .	3
1.2. Sulfuro de Zinc . . . . .	5
1.2.1. Propiedades Fundamentales del ZnS . . . . .	5
1.3. Disulfuro de Molibdeno $MoS_2$ . . . . .	9
1.4. Técnicas de síntesis por reacción química . . . . .	11
1.5. Técnicas de Caracterización . . . . .	11
1.5.1. Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) . . . . .	12
1.5.2. Espectrofotometría UV-Vis . . . . .	14
1.5.3. Dispersión de Luz Dinámica (DLS, Dynamic Light Scattering) . . . . .	16
1.5.4. Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM . . . . .	18
1.5.5. Dispersión Raman . . . . .	20
<b>2. Desarrollo Experimental</b>	<b>22</b>
2.1. Formulación para la síntesis de las nanopartículas (NP's) de ZnS . . . . .	22
2.2. Formulación para la síntesis de las nanopartículas de $MoS_2$ . . . . .	23
2.3. Equipos Utilizados en la Caracterización . . . . .	24
<b>3. Resultados</b>	<b>25</b>
3.1. Determinación del radio de las partículas por medio de DLS . . . . .	25
3.2. Respuesta espectroscópica en la región UV-Visible. . . . .	27
3.3. Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X . . . . .	31
3.4. Microscopía Electrónica de Transmisión TEM . . . . .	35

3.4.1. TEM ZnS . . . . .	35
3.4.2. TEM $MoS_2$ . . . . .	38
3.5. Dispersión Raman . . . . .	44
3.6. Medición complementaria, XRD . . . . .	47
<b>4. Conclusiones</b>	<b>48</b>
4.1. Perspectivas . . . . .	49
<b>Bibliografía</b>	<b>50</b>

# Introducción

En este trabajo, se abordará el estudio de dos materiales que tienen un alto grado de aplicaciones, éstos materiales son el ZnS y el MoS<sub>2</sub>. Primordialmente el interés se enfoca a la síntesis de estos materiales buscando que sean nanoestructurados. El compuesto químico sulfuro de zinc, ZnS, el cual es un material semiconductor, su importancia radica en la gran cantidad de aplicaciones que tiene en la rama electrónica: Emisor de Campo, Transmisores de Efecto de Campo (FET's, por su sigla en inglés), semiconductor tipo P, catalizadores, sensores químicos (incluyendo sensor de gas), biosensores, presenta la característica de fotoluminiscencia y además para la fabricación de nanogeneradores [1].

Por otra parte, las propiedades del disulfuro de molibdeno son la alta resistencia a la temperatura, la alta resistencia a la corrosión, el valor de su band gap de energía, sus reconocidas propiedades tribológicas. Debido a estas es utilizado en herramientas para la producción de aparatos electrónicos y ensamblaje de circuitos multicapas como transistores de películas delgadas, celdas solares, etc. Los nanocompuestos de molibdeno han creado grandes expectativas, en particular el disulfuro de molibdeno, el cual se presenta regularmente formando planos nanoestructurados, convirtiéndose así en la competencia del grafeno con la ventaja de tener un band gap. Además ofrece la posibilidad de formar nanotubos de disulfuro de molibdeno como alternativa en comparación con los tubos de carbono, estos últimos tienden a pegarse, lo que dificulta su utilización como contactos eléctricos [13-14].

Los materiales semiconductores tienen la característica de ser sintetizados con el fin de formar nanopartículas, las cuales son caracterizadas por métodos ópticos y por microscopía. La síntesis de nanopartículas, actualmente, ha dado una respuesta favorable para su estudio. Ya que, en algunos casos, han traído mejoras en las características mecánicas y eléctricas en los materiales.

Los materiales nanoestructurados o nanopartículas, se conforman por partículas de tamaños del orden de 1 – 100nm. Las partículas pueden ser cero-dimensionales 0D (el tamaño es uniforme), unidimensionales 1D (las partículas se elongan hacia una dirección) o bidimensionales 2D (las partículas forman planos). Un claro ejemplo consecuencia de la utilización de nanomateriales es la miniaturización de los dispositivos electrónicos, los cual los ha hecho más eficientes, duraderos, resistentes, con mayor poder de integración, etc.

El sulfuro de zinc ZnS tiene una estructura atómica y propiedades químicas similares a

las del óxido de zinc ZnO. Sin embargo, hay propiedades únicas y ventajosas en el ZnS con las que el ZnO no cuenta. Una de ellas es el valor mayor en su banda prohibida  $3,72eV$  y  $3,77eV$  para la zinc blenda (ZB) y la wurzita hexagonal (WZ) respectivamente. Mientras que para el ZnO es de  $3,4eV$ . Por lo cual, el ZnO es más susceptible a los rayos UV. Por otra parte, el ZnS es el material más adecuado para desarrollar dispositivos electroluminiscentes.

En éste trabajo se sintetizó sulfuro de zinc, el cual fue caracterizado tanto en el tamaño de sus partículas (menor de  $20nm$ ); el espectro de absorción y obtención del band-gap de energía; su composición química así como su estructura cristalina.

El cuerpo de la tesis se organiza bajo el siguiente esquema: en el capítulo uno se tratarán los fundamentos relacionados con los antecedentes de los materiales de interés, así como un entorno del marco teórico que incluye las bases en las que se fundamentan las caracterizaciones realizadas en el trabajo; en el capítulo dos se incluyen el desarrollo experimental, además de los procesos para la síntesis de ambos materiales, así como la mayor parte de la información de los modelos de los equipos utilizados para la caracterización; en el capítulo tres se presenta un análisis de los resultados en una forma descriptiva e interpretativa donde fue requerido. Finalmente, se resumen las conclusiones que se dieron lugar en la siguiente investigación además de algunas perspectivas.

Las listas de figuras y tablas están incluidas al inicio de la tesis, donde se muestran esquemas relacionados con cada sección. El trabajo presenta una medición complementaria de difracción de rayos X de la muestra de nanopartículas de  $MoS_2$  la cual mostró un proceso interesante para la creación de otras nanopartículas.

# Capítulo 1

## Antecedentes y marco teórico

La creación de materiales a escalas nanométricas (menor de  $10^{-7}m$ ), ha traído un gran interés en el estudio de la física de materiales. Y esto se debe a la gran cantidad de cualidades que tienen estos, cuando las partículas que los componen se aglomeran en cuerpos tan pequeños que alcanzan tamaños menores de  $100nm$ , haciendo que algunos materiales sean más duros, menos permeables, más resistentes mecánicamente, menos corrosivos, y con características ópticas particulares. Para ello será necesario introducirnos un poco al área de este mundo nanométrico, donde los átomos son individuos y donde las nanopartículas son un conjunto de individuos, digase una comunidad o colectivo de átomos.

### 1.1. Breve Introducción a Nanomateriales

En primera instancia, sería bueno definir lo que es una nanopartícula, según Günter<sup>1</sup> una nanopartícula es una partícula con al menos una dimensión menor a  $100nm$  considerando incluso nanopartículas sintéticas, partículas de ambiente ultrafino (UFPs por sus siglas en inglés) y nanopartículas de origen biológico.

Las partículas artificiales o fabricadas por humanos incluye partículas con composición y estructura homogéneas, partículas composicionalmente y estructuralmente heterogéneas y nanopartículas multifuncionales (llamadas “inteligentes”, para fines médicos y de la salud) [2].

Ahora es necesario definir a un nanomaterial, dicha palabra será utilizada durante el trabajo. Un nanomaterial es aquel que presenta estructuras físico-químicas en dimensiones mayores a las moleculares o atómicas típicas, pero menores a  $100\text{ nm}$  (nanoestructura), exhibiendo así características físicas, químicas y biológicas asociadas con su nanoestructura [2].

Otro término que será necesario definir es el de *aglomerado* o *agregado*. Es un término usado exclusivamente para describir un conjunto de partículas que se mantienen juntas tanto por fuerzas débiles como fuertes, incluyendo Van der Waals y fuerzas electrostáti-

---

<sup>1</sup>vea referencia[2]

cas [2].

El estudio de los nanomateriales incluye agregados atómicos (clusters) y partículas de hasta  $100nm$  de diámetro, fibras con diámetros inferiores a  $100nm$ , láminas delgadas de espesor inferior a  $100nm$ , nanoporos y materiales compuestos conteniendo alguno de estos elementos. La composición del material puede ser cualquiera, si bien las más importantes son silicatos, carburos, nitruros, óxidos, boruros, seleniuros, telurios, sulfuros, haluros, aleaciones metálicas, intermetálicos, metales, polímeros orgánicos y materiales compuestos [4].

Esta área de estudio, es de carácter horizontal con influencia en prácticamente todos los sectores socioeconómicos, desde sanidad y salud hasta energía, pasando por textil, tecnologías de la comunicación e información, seguridad, transporte, etc. y un enorme potencial económico. La National Science Foundation de EE.UU. estima que la nanotecnología moverá en 2015 un billón ( $10^{12}$ ) de dólares en el mundo, representando el segmento de nanomateriales el 31 % del total. Las estimaciones del Deutsche Bank previeron un mercado en torno a los 370 millardos ( $10^9$ ) de dólares para el 2010 con una tasa de crecimiento del 15 % anual [5].

La inversión privada en esta área está creciendo con una tasa muy alta en estos últimos 10 años, además de la inmensidad de universidades que han estado implementando programas nuevos de estudio en los Estados Unidos de Norteamérica relacionados con nanotecnología [3].

Los sectores de actividad más relevantes en nanomateriales incluyen materiales nanoestructurados, nanopartículas, nanopolvos, materiales nanoporosos, nanofibras, fullerenos, nanotubos de carbono, nanohilos, dendrímeros, electrónica molecular, puntos cuánticos y láminas delgadas. La actividad en cada uno de ellos está fuertemente condicionada por la demanda de cada sector socioeconómico mencionado anteriormente. Así, el sector sanidad y Salud está obteniendo excelentes resultados en ingeniería de tejidos, liberación controlada y dirigida de fármacos y agentes de contraste para el diagnóstico por imagen. En el sector de tecnologías de la comunicación e información los avances más destacados están en el desarrollo de la electrónica de espines, espintrónica, y en el avance de la electrónica molecular, incluido el uso de nanotubos de carbono en pantallas. Los desarrollos fotocatalíticos, fundamentalmente basados en el óxido de titanio, están teniendo notable impacto en sectores tan diversos como el de la industria cosmética, medio ambiente y cerámica.

La incorporación de nanomateriales funcionales a las fibras textiles está dando lugar a una nueva generación de fibras funcionales con capacidad de responder a estímulos exteriores con nuevas propiedades [4].

Las aplicaciones que se desean realizar con estos materiales serán el puente hacia el futuro, ya que las propiedades benefician muchos campos de aplicación tecnológica. Sobre todo la manipulación de los puntos cuánticos que traerán cuantioso desarrollo en la medicina y en la biología molecular, entre otras áreas, así como el desarrollo de dispositivos luminosos más eficientes, con mayor resolución que ayudarán a crear lectores de CD y códigos de barra más eficientes. El conducción y liberación de medicamento también entra dentro de las nuevas posibilidades de desarrollo, así como la imagenología por

contraste. También cabe la posibilidad de desarrollar paneles solares con la eficiencia comparable a la producida por las fuentes de carbono [5].

Realmente son bastantes las aplicaciones y desarrollos que traerá dicha tecnología y sería mucho más propicio y debido el ser partícipes de dicha revolución tecnológica y científica.

## 1.2. Sulfuro de Zinc

El sulfuro de Zinc es un compuesto inorgánico con la fórmula química  $ZnS$ . Es la principal manera de encontrar el Zinc en la naturaleza, donde principalmente se halla como esfalerita mineral. En tanto, este mineral es usualmente negro por sus tantas impurezas, ya que el material puro es blanco y es ligeramente usado como un pigmento. El compuesto sintético del sulfuro de Zinc es transparente y es usado como ventana óptica del visible o como ventana óptica de infrarojo.

El  $ZnS$  existe en dos principales formas cristalinas, y este dualismo es a menudo un excepcional ejemplo de polimorfismo, la geometría de coordinación en Zn y S es tetraedral. La forma cúbica más estable es conocida como zinc blenda, ZB, o esfalerita. La forma hexagonal es conocida como wurzita mineral, WZ, la cual también puede ser producidas de forma sintética. La transformación de la forma esfalerita a la wurzita sucede alrededor de los  $1020^\circ C$ .

### 1.2.1. Propiedades Fundamentales del $ZnS$

El sulfuro de zinc  $ZnS$  presenta dos halotropías distintas: una con estructura ZB (zinc blenda) y otra WZ (wurzita). La forma cúbica es la fase estable de baja temperatura, cuya red es polimorfa a altas temperaturas, la cual se forma alrededor de los  $1296K$ . En las figuras 1.1 y 1.2 se muestran las estructuras cristalinas de cada una de ellas. La fase ZB consiste de iones zinc y azufre coordinados tetraédricamente acomodados en el patrón ABCABC, mientras que en WZ, el patrón es el ABABAB. El parámetro de red de ZB son  $a = b = c = 5,41 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$  (grupo espacial  $F4 - 3m$ ) [6].

Mientras tanto, WZ tiene  $a = b = 3,82 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,26 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$  (grupo espacial  $p63mc$ ), como se muestra en la figura 1.2. Estas pequeñas diferencias en los parámetros de red que presentan ambos arreglos son de gran importancia, ya que determina la banda prohibida de cada uno, siendo para la esfalerita (ZB)  $3,72eV$  mientras que para la Wurzita (WZ) es de  $3,77eV$ . La estructura de bandas de un sólido describe intervalos de energía que un electrón tiene prohibido o permitido tener, lo que determina propiedades electrónicas y ópticas importantes del material.

Experimentalmente se encuentra, que las propiedades ópticas de las fases ZB y WZ de  $ZnS$ , son distintas. Para entender estas diferencias, la estructura electrónica de estas fases ha sido ligeramente investigada [6–9]. Vea la figura 1.3, la cual representa la banda de dispersión típica para ZB y WZ del  $ZnS$ , fases obtenidas usando cálculos de la Teoría

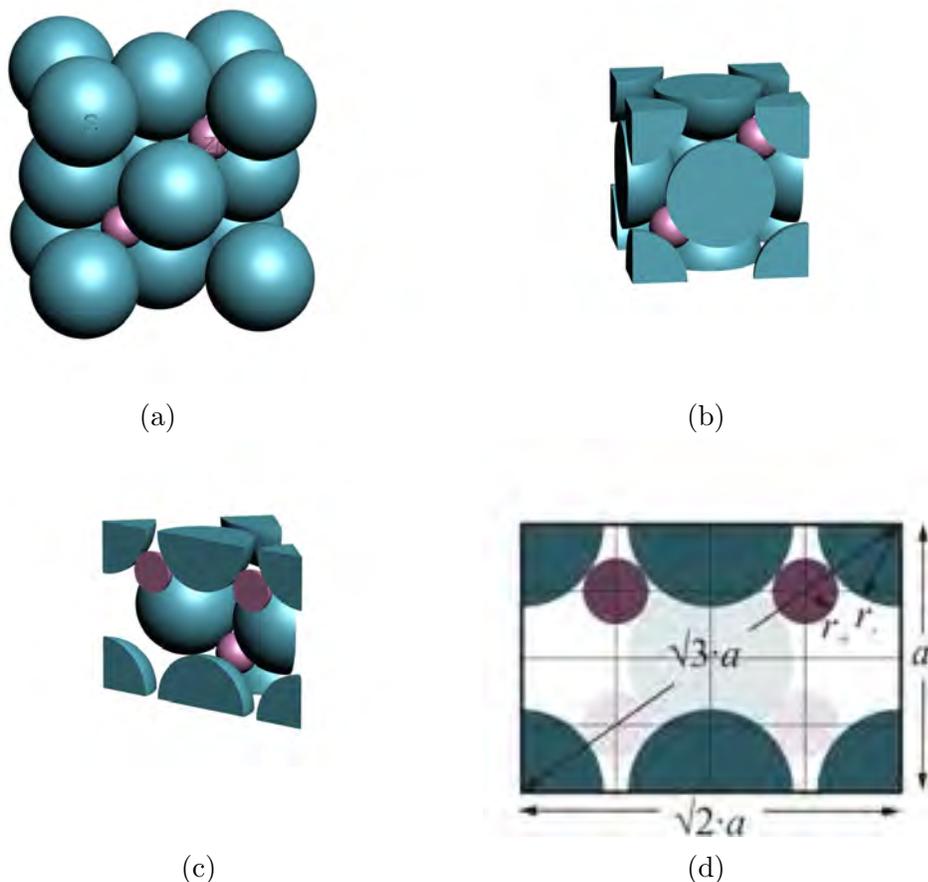


Figura 1.1: Esfalerita. En esta imagen podemos observar la estructura cristalina del ZnS esfalerita en su forma más compacta figura *a*) donde el anión azufre  $S^{-2}$  es la esfera más grande y el catión  $Zn^{+2}$  es la esfera más pequeña, en la figura *b*) se observa su celda unitaria, la cual es cúbica centrada en las caras CCC, en la figura *c*) se observa un corte diagonal que ayuda a visualizar mejor las dimensiones de la celda unitaria respecto a los radios atómicos dando como apoyo la proyección en el plano en la figura *d*) donde se puede observar que la suma de los dos radios (anión- catión) es igual a  $\frac{\sqrt{3}a}{4}$ .

Funcional de Densidad (DFT por sus siglas en inglés). Puede verse que la banda de conducción mínima es mucho menos dispersiva que la máxima banda de valencia para ambas fases. Por lo que los autores establecen que la movilidad de electrones en estos materiales, es por lo tanto mayor que la de los huecos [7].

Además, los electrones P que forman la banda de valencia superior, establecen una buena unión con el azufre haciendo a los huecos de la banda de valencia menos móviles. La banda de valencia se compone de tres regiones: una región inferior consta de las bandas  $s$  de Zn y S, una región de mayor altitud contiene bien localizadas las bandas  $3d$  de Zn y una banda superior más amplia, procedente de los estados de hibridación

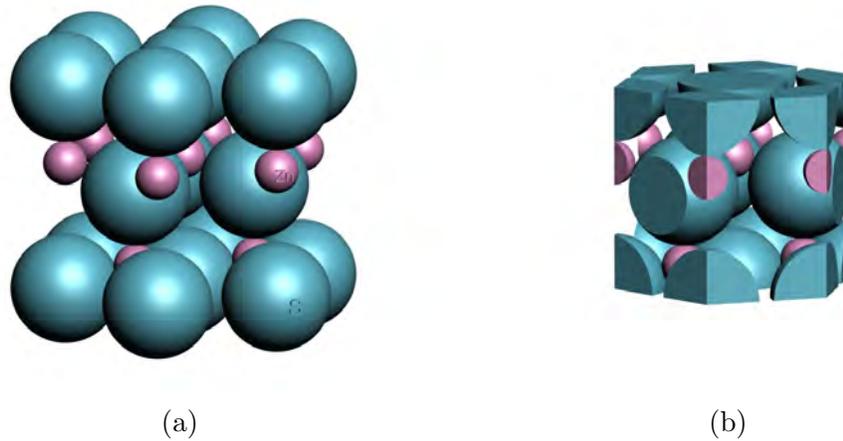


Figura 1.2: En estas imágenes se puede observar en *a*) la forma más compacta de la wurzita, donde el anión azufre  $S^{2-}$  es la esfera grande y el catión Zinc  $Zn^{2+}$  es la esfera pequeña

*s* – *p* con estados Zn 3*d*.

Notablemente la temperatura de transición de fase para las dos halotropías, la brecha de energía prohibida y la estructura electrónica, cambian considerablemente cuando el tamaño de las nanopartículas de ZnS es del orden de nanómetros. Por ejemplo, Qadri y colaboradores, usaron nanocristales de ZnS ZB de  $2,7nm$  y los calentaron a varias temperaturas [11].

Las medidas de difracción de Rayos X (XRD) de ésta muestra mostraron que los nanocristales de ZB comenzaron a convertirse a la fase WZ a una temperatura relativamente baja de  $400^{\circ}C$ . Vea la figura 1.4. Por otro lado se muestra una tabla que describe, en

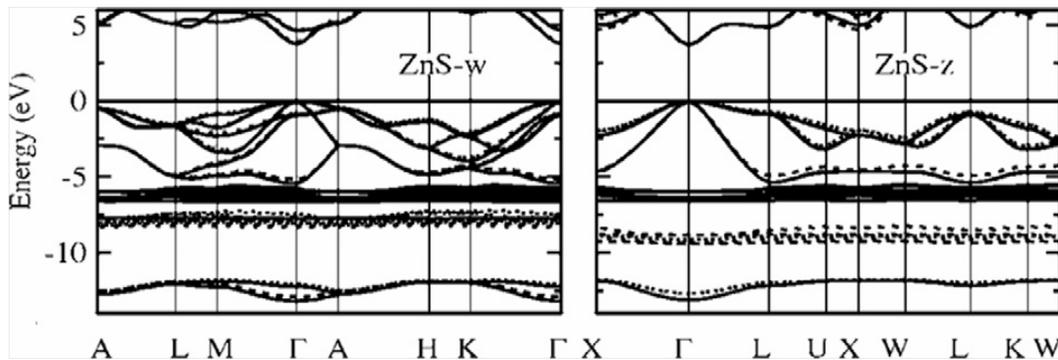


Figura 1.3: Banda de dispersión para WZ y ZB de ZnS calculado de acuerdo a LDA (líneas continuas) y LDA + U (líneas punteadas). El nivel de Fermi está puesto a energía cero. Tomado de la ref. [7]. Copyright ©, 2007, The American Physical Society.

términos de los parámetros de red y el tamaño de partícula encontrado, como es que se

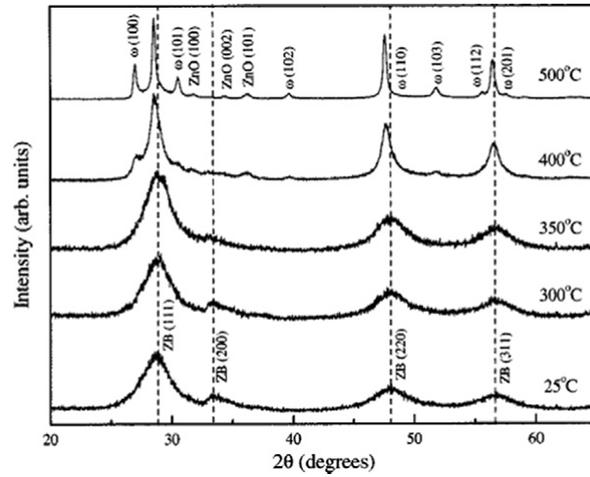


Figura 1.4: Patrones de XRD de nanocristales de ZnS analizados a varias temperaturas, tomadas con radiación de  $K\alpha$  de Cu. Las etiquetas en los picos ZB y WZ corresponden con Zinc-blenda y wurzita respectivamente. Tomadas de la ref. [11] Copyright ©1999, The American Physical Society.

produce la siguiente fase a determinadas temperaturas. Ver tabla 1.1.

Tabla 1.1: Valores calculados de los parámetros: celdas unitarias, volúmenes específicos, y tamaños de partículas obtenidos en distintas temperaturas de recocido. Ref. [11]. Copyright ©1999, The American Physical Society.

temperatura analizada	fase	porcentaje de fase	parámetro de red de red (Å)	volumen específico (Å <sup>3</sup> )	tamaño de partícula (Å)
23°C	Zinc blenda	100	$a = 5,42 \pm 0,001$ $c = 5,28 \pm 0,02$	$38,8 \pm 0,3$	21
300°C	Zinc-blenda	100	$a = 5,42 \pm 0,001$ $c = 5,27 \pm 0,02$	$38,7 \pm 0,02$	29
350°C	Zinc-blenda	100	$a = 5,41 \pm 0,001$ $c = 5,29 \pm 0,02$	$38,7 \pm 0,3$	32
400°C	Zinc-blenda	72	$a = 5,404 \pm 0,012$	$39,5 \pm 0,3$	74
400°C	Wurzita	28	$a = 3,82$ $c = 6,26$	39,5	74
500°C	Zinc-blenda	72	$c = 5,41$	39,6	232
500°C	wurzita	28	$a = 3,82$ $c = 6,26$	39,6	243

Estas pruebas nuevamente nos demuestran la gran cantidad de cualidades que nos trae el estudio de nanopartículas y razón por la cual nos interesa poder sintetizarlas.

### 1.3. Disulfuro de Molibdeno $MoS_2$

El disulfuro de molibdeno, es un compuesto químico inorgánico cuya fórmula química es  $MoS_2$ . Este compuesto cristalino se da de forma natural formando lo que se conoce como molibdenita. Es la principal fuente de extracción del metal molibdeno (Mo). Es muy inerte, por lo que no se ve afectado por ácidos diluidos en agua ni por oxígeno. Su textura es parecida a la del grafito y se utiliza como lubricante sólido debido a solidez y la baja fricción que presenta.

#### Propiedades fundamentales del $MoS_2$

En el  $MoS_2$ , cada centro de Mo(IV) ocupa una esfera de coordinación prismática trigonal, estando coordinado con seis azufres. Cada centro de azufre es piramidal, y está conectado a tres centros de molibdeno. De este modo, los prismas trigonales están interconectados para dar una estructura en capas, en donde los átomos de molibdeno están intercalados entre capas de átomos de azufre. Vease la figura 1.5 [12].

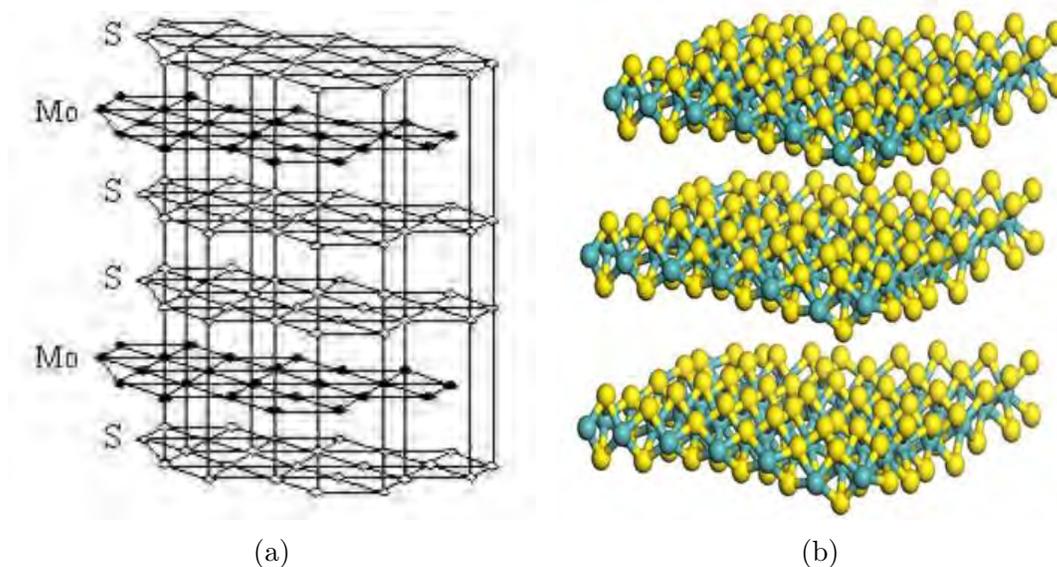


Figura 1.5: Arreglo molecular del  $MoS_2$ . En la parte a) de la figura se muestra el arreglo en planos de átomos de Mo de forma tetraedral al igual que planos de azufre con la misma geometría. Los planos de azufre están enlazados iónicamente a los planos del molibdeno, mientras que los planos de azufre-azufre están enlazados con fuerzas débiles de Van der Waals, lo cual puede observarse en la parte b) de la figura donde aparecen planos conformados por empareados de molibdeno con azufre.

Debido a débiles interacciones de Van der Waals entre las hojas de átomos de azufre, el  $MoS_2$  tiene un bajo coeficiente de fricción, lo que resulta en sus propiedades

lubricantes. Otros materiales inorgánicos en capas que exhiben propiedades lubricantes (conocidos colectivamente como lubricantes sólidos o lubricantes secos) incluyen al grafito, que requiere de aditivos volátiles, y nitruro de boro hexagonal [13].

El  $MoS_2$  a granel es diamagnético, con una banda prohibida indirecta semiconductor similar al silicio, con una barrera de  $1,2eV$ . Debido a su estructura anisotrópica, exhibe conductividad anisotrópica. Ha sido a veces investigado como un componente de aplicaciones fotoelectroquímicas (por ejemplo para la producción fotocatalítica de hidrógeno) y más recientemente para aplicaciones microelectrónicas [14].

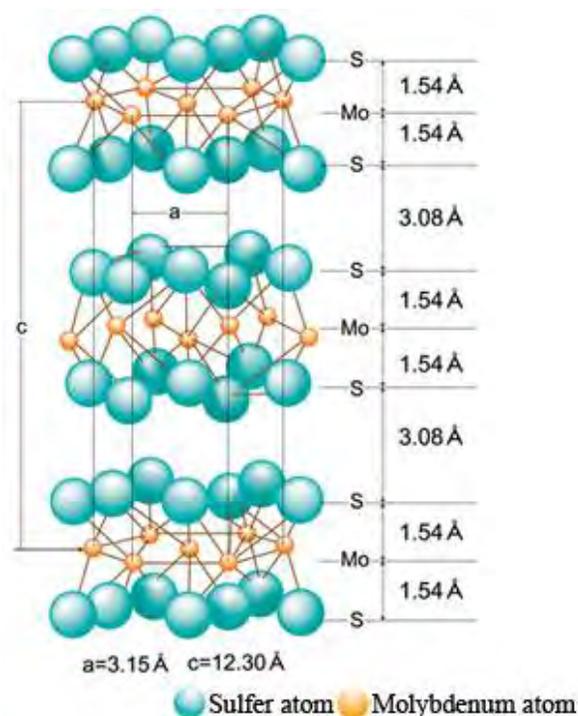
Las monocapas han probado tener propiedades que difieren del conjunto, incluyendo una banda electrónica prohibida directa de  $1,8eV$  [15].

Han sido preparadas moléculas tipo nanotubo y buckybola compuestas de  $MoS_2$  y mostraron que presentan una tribología inusual y propiedades electrónicas [16].

El  $MoS_2$  con tamaños de partícula en el intervalo de 1 a  $100\mu m$  es un común lubricante seco. Puede conferir alta lubricidad y estabilidad hasta los  $350^\circ C$  en ambientes oxidantes. Pruebas de fricción de deslizamiento del  $MoS_2$  dan valores de coeficiente de fricción menores de 0,1 [17].

El  $MoS_2$  es empleado como un catalizador para la desulfuración en refinerías de petróleo; por ejemplo, la hidrodesulfuración [18].

En la tecnología electrónica, se ha tratado de incorporar el estudio de las capas de  $MoS_2$  como si fueran capas de grafenos, ya que son planos unidos por fuerzas moleculares débiles. Vea la figura 1.6. Las técnicas empleadas son de deposición química de vapor. La banda prohibida presentada por el  $MoS_2$  es ideal para el diseño de transistores de películas delgadas (TFT, Thin Film Transistor) [14].

Figura 1.6: Parámetros de red de  $\text{MoS}_2$ .

## 1.4. Técnicas de síntesis por reacción química

Para la creación de nanopartículas hay una gran gama de métodos, y muchos de estos han ayudado a obtener las distintas formas en las que las nanopartículas se presentan, enseguida se muestra una tabla que indica las distintas rutas tomadas para la formación de nanovarillas y nanoalambres.

## 1.5. Técnicas de Caracterización

Las técnicas de caracterización son útiles para conocer las propiedades físicas, químicas y biológicas de una muestra. Las características a medir pueden ir desde la composición estructural de la muestra, su red cristalina, el tamaño de partícula, la forma de partícula y la rugosidad, entre otras. Además se puede determinar la composición química de las muestras, la concentración atómica de los elementos que las conforman, los modos vibracionales de la red cristalina, y muchas otras características.

Este trabajo se enfocará a determinar las características estructurales de los compuestos  $\text{ZnS}$  y  $\text{MoS}_2$ . Por lo que será útil recurrir a las técnicas de caracterización vistas en la tabla 1.3. Dichas formas de caracterización serán abordadas a continuación en el orden presentado en la tabla.

Tabla 1.2: Tipo de síntesis para nanoalambres/nanovarillas de ZnS. Tomado de la ref [1]

Nanoestructuras	Métodos de síntesis	T(°C)
Nano-alambres	Método de evaporación Térmica	900
	proceso de MOCVD	-
	Plantilla de cristal líquido por radiación $\gamma$	RT
	Ruta solvotérmica	180
	One-step wet-chemical aproach	140
	Técnica de epitaxis por rayos moleculares (MBE)	430
	Método de templado electroquímico	RT
	Método de deposición por fase de vapor	900
	Evaporación térmica de polvo de cinc y azufre	580 – 900
	Método de electrodeposición templada	120
	Ruta de síntesis hidrotérmal	180
	Vaporización por laser pulsado	950
	Transporte y condensación de vapor químico	900 – 950
	Reacción directa de polvos de Zn y S	750
Nanovarillas	Proceso hidrotérmico de solución acuosa	95
	Crecimiento asistido por micro irradiación	RT
	Aproximación solvotérmica	135 – 250
	Técnica de sputtering por magnetrón de radio frecuencias	–400 – 0
	Evaporación térmica	1100
	Síntesis hidrotérmica	180

Tabla 1.3: Tipo de caracterización y característica.

	Técnica de caracterización	Característica
1	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	Composición química y concentración atómica de los elementos
2	Espectroscopía de absorción óptica	Espectro de absorbancia y cálculo de GAP
3	Dispersión Dinámica de Luz	Tamaño promedio del radio de las partículas
4	Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM	Tamaño de partícula, distancia interplanar, red cristalina
5	Dispersión Raman	determinación de grupos funcionales, tamaños, modos vibracionales, etc.
6	Difracción de rayos X	estructura cristalina, composición

### 1.5.1. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy)

El análisis de superficies por espectroscopía electrónica de rayos X o XPS (por sus siglas en inglés), utiliza el principio de irradiación de un material en el vacío con un haz monoenergético suave (entre  $0,12keV$  a  $12keV$ ), que arranca los electrones de los átomos con cierta energía, éstos electrones son detectados por eventos a cada nivel de energía correspondiente, y son estos datos los que son analizados. Vea la figura 1.7.

El espectro obtenido es una gráfica del número de electrones detectados por intervalos de energía contra su energía cinética. Cada elemento tiene un espectro único. El espectro de una mezcla de elementos es aproximadamente la suma de los picos correspondientes a cada elemento por separado. Ya que el camino libre medio de los electrones en los sólidos es muy pequeño, los electrones detectados se originan de las primeras capas atómicas, haciendo del XPS una técnica fundamental de análisis químico. Los datos

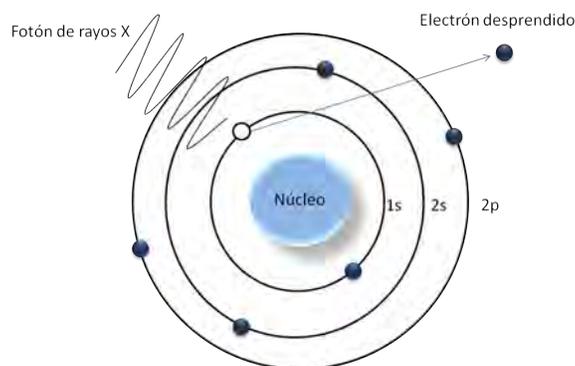


Figura 1.7: El fotón de rayos X de baja intensidad, penetra en el átomo, desprendiendo los electrones del átomo, estos electrones son detectados, y es la frecuencia con la que un detector sensa los electrones desprendidos, los cuales tienen cierta intensidad de energía la cual se grafica.

cuantitativos se pueden obtener de la altura de los picos o áreas de los mismos, además se pueden identificar los estados químicos de los elementos que componen la muestra, esto se hace con ayuda de las medidas exactas de la posición y separación de los picos [20].

Dicha identificación se hará con ayuda de tablas de datos correspondientes a los valores de las energías, al igual que gráficas de los picos correspondientes a cada uno de los elementos. El equipo de fotoespectroscopía de rayos X cuenta con otras funciones que ayudan a conocer más efectos. Vea la figura 1.8. El haz de rayos X es causante del desprendimiento de electrones del átomo, al mismo tiempo ocurre el decaimiento electrónico de un nivel mayor a uno inferior en otro electrón, dicha acción trae como consecuencia la emisión de un fotón con energía  $\Delta E$  (radiación Auger) el cual a su vez puede desprender un electrón del mismo nivel de energía del cual decayó el electrón causante de la remoción del electrón, a dicho electrón se le denomina electrón de Auger [19]. Ver figura 1.8. El principio del cual se rige este comportamiento, es el efecto fotoeléctrico expresado de la siguiente manera

$$K = h\nu - E_{\text{enlace}} + \phi_T$$

Donde  $K$  es la energía cinética del electrón,  $h\nu$  corresponde a la energía del haz de rayos X incidido sobre el material,  $E_{\text{enlace}}$  es la energía de enlace que mantiene ligado al electrón y  $\phi_T$  es la función de trabajo energía necesaria para llevar al electrón a su estado libre [20].

La energía de ligadura medida gracias a los electrones desprendidos de los niveles internos de los átomos, además de los picos registrados de la fotoemisión, permiten detectar el estado de oxidación y la concentración de los átomos superficiales [25].

El XPS nos permite conocer la energía cinética de los electrones desprendidos, además,

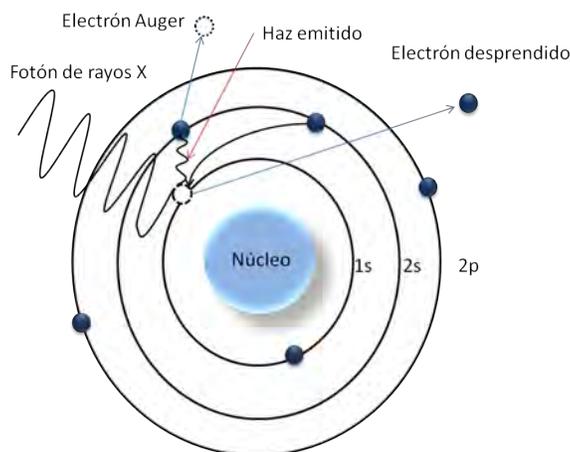


Figura 1.8: Producción de un electrón y radiación de Auger

de antemano se conoce el valor de la energía del haz incidido, por lo que, de esa manera, es posible conocer la energía de enlace del electrón que se desprende, la cual está íntimamente relacionada con la diferencia de energía de los estados inicial y final del electrón desprendido. Debido a que el haz incidido no es completamente monocromático, causará una variedad de posibles estados finales de los iones de cada tipo de átomo, así mismo, existe una variedad de energías cinéticas para cada electrón emitido. Debido a que cada elemento tiene una serie única de energías de enlace, XPS ayuda a identificar y determinar a cada elemento y su concentración en la superficie [19].

### 1.5.2. Espectrofotometría UV-Vis

Es común ver como un vidrio deja pasar un haz de luz solar a través de él, pero cabe preguntarse si realmente toda la luz pasó por completo. Como hemos experimentado, vemos como la luz solar aumenta la energía térmica de nuestra ventana. Pero cabe recordar, que la luz solar está compuesta no sólo por todo el espectro visible, sino también contiene otras longitudes de onda tanto más cortas como más largas. Las cuales pudieran ser las que queden atrapadas en el interior del cristal. Pero la ventana no sólo deja pasar cierta cantidad de luz y absorbe otro tanto, sino que también muestra reflexión del haz incidente. Este fenómeno no sólo ocurre con una ventana, sino que toda la materia está expuesta a sufrir dichas interacciones. Dado que podemos observar esto, también ha sido posible conocer las razones en las que el material absorbe, transmite y refleja energía luminosa respecto al haz luminoso incidente. Conocer estas razones abre la necesidad de interpretar dicho comportamiento, es por ello que será necesario conocer bien estos comportamientos y conocer las ventajas que ofrece su interpretación. La espectroscopía se fundamenta en la capacidad de las moléculas de absorber las radiaciones, como puede ser el espectro visible, el ultravioleta (UV) entre otras. La estructura atómica de la molécula es la que determina el tamaño de la onda que es capaz de absorber y la intensidad con la que lo hace. También influyen otros factores como las

condiciones del medio (pH, temperatura, fuerza iónica, constante dieléctrica) [22]. Cuando la luz es absorbida por una molécula se origina un salto desde un estado energético basal o fundamental,  $E_1$ , a un estado de mayor energía o estado excitado,  $E_2$ . Sólo es absorbida aquella luz cuya energía permita el salto al estado excitado. Cada molécula tiene una serie de estados excitados (bandas de absorción) que la distingue del resto de las moléculas, como si de un código de barras se tratase. Así, al conjunto de absorciones obtenidas a distintas longitudes de onda en una molécula serán para la molécula su tarjeta de identificación. A este conjunto de datos se le nombra “espectro” de absorción. Ya que la molécula está en su estado excitado, libera la energía absorbida hasta que la molécula vuelve hasta su estado energético fundamental [22].

Las regiones caracterizadas por este método abarcan desde el intervalo de longitudes de onda del UV cercano ( $195 - 400nm$ ) hasta todo el espectro visible ( $380 - 780nm$ ). El intervalo del UV es una región de energía muy alta ya que la energía  $E$  es inversamente proporcional a la longitud de onda  $\lambda$ ,  $E = \frac{hc}{\lambda}$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $c$  es la velocidad de la luz. Así el intervalo de energías para UV cercano sería el siguiente:  $6,35eV - 3,1eV$ . En cambio, el intervalo del visible es menos energético [22].

### Absorbancia y Transmitancia

Sea un rayo de luz monocromático con intensidad  $I_0$  incidiendo perpendicularmente sobre una disolución de un compuesto químico que absorbe la luz (cromóforo), dicho compuesto absorberá una determinada proporción de la radiación incidente a la cual llamaremos  $I_a$  (intensidad absorbida) y además dejará pasar otra proporción de radiación a través de ella  $I_t$  (intensidad transmitida), de tal manera que se cumple la siguiente expresión:  $I_0 = I_a + I_t$ . En la figura 1.9, se esquematiza como parte del haz incidente sobre la muestra, se propaga a través de la muestra y parte de él es transmitido [22]. La transmitancia  $T$  se define como la razón porcentual de luz transferida a

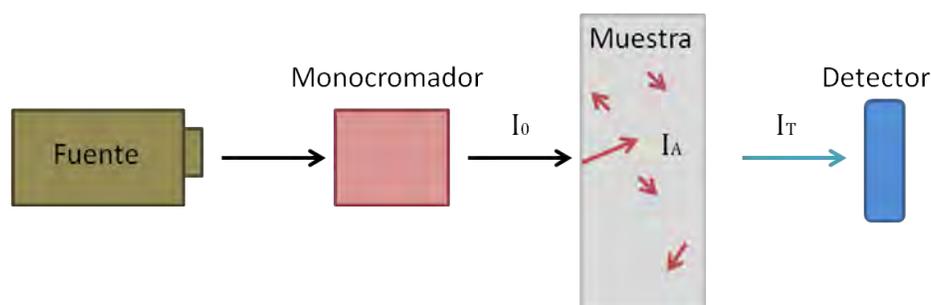


Figura 1.9: En este esquema se muestra el arreglo del cual se constituye esta técnica. Las componentes empleadas consisten una fuente de luz blanca, un monocromador, la muestra a medir, un detector de luz y un transductor que ayudará a convertir la señal en datos.

través de la muestra dada la intensidad inicial incidente, y se expresa en porcentajes, matemáticamente se define como  $T(\%) = \frac{I_t}{I_0} \times 100$ . La transmitancia no está asociada

linealmente con la concentración, pero si se ha hayado una dependencia logarítmica inversa. Por otro lado, la absorbancia  $A$  nos indica la proporción de luz que se queda en el interior del material, es decir, la porción de luz que no se refleja en la muestra, pero que tampoco se transmite.

Hay una relación que conecta a la absorbancia  $A$  con la transmitancia  $T$ , es la siguiente:  $A = \ln \frac{1}{T}$ . Por otro lado, también se conoce como la ley de Lambert Beer, la cual asocia a la absorbancia, el grosor y concentración de la muestra, las cuales resultan ser directamente proporcional, expresándose de la siguiente manera:  $A = \epsilon cl$ , donde  $\epsilon$  representa un coeficiente llamado coeficiente de extinción, el cual puede ser molar o específico, de acuerdo a como esté expresado el valor de la concentración  $c$  ya sea en moles  $M$  o en  $(g)(cm)/L$  por lo que, al ser la absorbancia una cantidad adimensional, las unidades del coeficiente de extinción  $\epsilon$  se ajustarían a ello. La ley de Lambert-Beer se comporta desmente con soluciones de muy baja concentración, ya que las partículas no dispersan tanto la luz al tratar de formar agregaciones [22].

Una ventaja de conocer el espectro de absorción es que con ayuda de una relación en términos de las energías de los haces incidentes en la muestra, es posible conocer la brecha de energía prohibida, la cual nos indicará las propiedades conductoras de nuestro material. Esta relación es llamada relación de Tauc<sup>2</sup> la cual se expresa de la siguiente manera:

$$(AE)^r = E - E_g$$

Donde  $A$  representa la absorción obtenida con el espectrofotómetro de UV-Vis y,  $E$  es la energía de los haces provenientes del espectrofotómetro, esto es  $E = hc/\lambda$ . Dicha expresión se obtiene de la relación entre la energía de transición de los electrones de la banda de valencia y la de conducción,  $r$  toma el valor de 2 para transiciones directas, y de 1/2 para indirectas. Haciendo esta transformación es posible obtener un espectro que muestra una región casi recta, cuando dicha región se ajusta a una recta, la cual se asocia con el lado derecho de la Relación de Tauc. Esta recta, al intersectar con la abscisa, nos proporciona el valor del brecha de energía prohibida de energía.

### 1.5.3. Dispersión de Luz Dinámica (DLS, Dynamic Light Scattering)

Las partículas que se mueven en la suspensión, en un momento determinado pasan a través de la luz del láser incidente, por lo que la luz láser se dispersa en todas las distintas direcciones posibles. Los haces de luz dispersados por las distintas partículas interfieren entre sí obteniéndose una intensidad de dispersión determinada. Debido a que las partículas tienen un movimiento browniano, las posiciones relativas de las partículas varían constantemente entre sí, acto que provoca cambios en las condiciones de interferencia y en la propia intensidad de dispersión. Si las partículas se mueven rápidamente (partículas pequeñas), también se acelera la variación de la intensidad de dispersión. En

---

<sup>2</sup>Vea referencia [21]

cambio, las partículas lentas (grandes) llevan a variaciones más lentas. En dispersión de luz dinámica la suspensión de la muestra permanece en reposo. El término "dinámica" no se refiere al movimiento de la muestra como un conjunto, sino a la "vibración" de las partículas que la componen [23]. En la figura 1.10 se puede observar un esquema del arreglo instrumental que se requiere para operar dicha técnica.

La técnica de Dispersión de luz Dinámica DLS, consiste en obtener la función de correlación en el tiempo de la luz dispersada, es muy útil en el estudio del movimiento traslacional de partículas esféricas en suspensión en el régimen diluido. Así, dado que las partículas coloidales ejecutan un movimiento browniano, el coeficiente de difusión  $D$  puede ser determinado por esta técnica. Si las partículas son puestas dentro de un campo de fuerzas, al movimiento browniano que ejecutan las partículas se le superpone un movimiento adicional cuyos parámetros también pueden ser determinados por DLS [24]. Un sistema DLS se conforma de seis componentes principales: un láser, la celda de

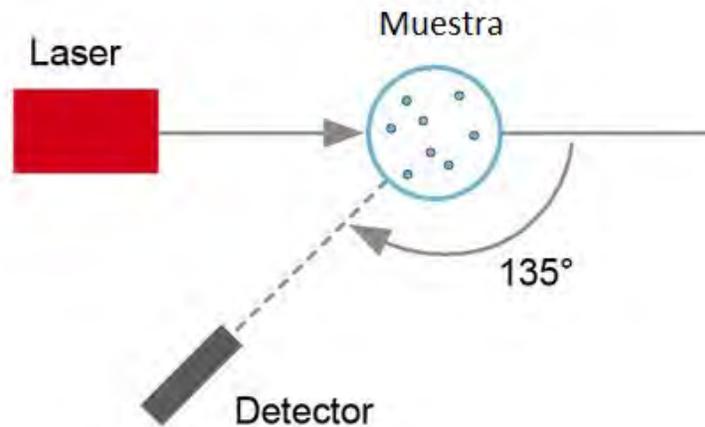


Figura 1.10: Esquema de la técnica de dispersión dinámica de luz , el ángulo del colector puede variar

medición donde se deposita la muestra, un detector, un atenuador y una computadora. El láser se utiliza como la fuente a medir, el detector es el encargado de detectar la intensidad de la luz dispersada y éste puede ser colocado en un intervalo angular de  $90^\circ - 173^\circ$  con respecto a la muestra. El atenuador se utiliza para reducir la intensidad del láser, para evitar que la intensidad de la luz dispersada sature al detector y se puedan realizar las medidas con éxito [25].

Sabiendo que la velocidad de las partículas pueden determinar su tamaño (grandes lentas, pequeñas rápidas), es posible obtener la velocidad de ellas tomando dos imágenes en un intervalo de tiempo corto, para así calcular el desplazamiento de la partícula, la velocidad y por ende, su tamaño [25].



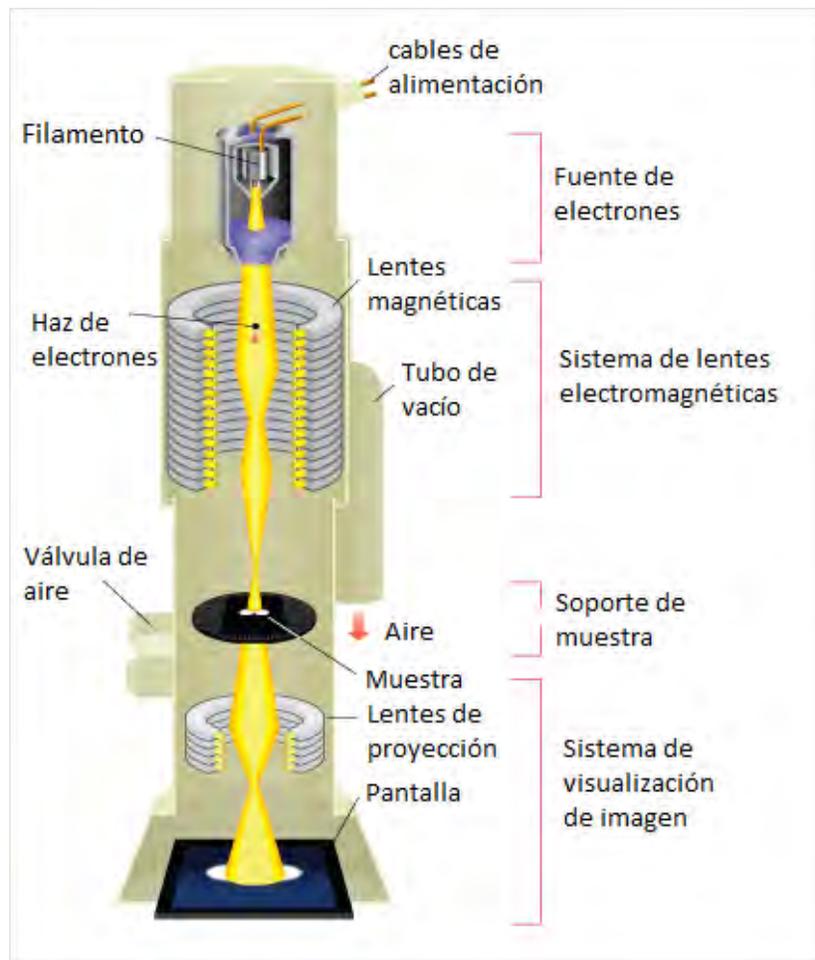


Figura 1.11: Microscopio Electrónico de Transmisión, TEM

El haz de electrones del TEM se enfoca en una zona de la muestra de aproximadamente  $1\mu\text{m}$  de diámetro. El haz emitido es altamente coherente. Los electrones pueden tener una energía de alrededor de  $100 - 300\text{KeV}$  lo que les da una resolución de longitud de onda de  $0,0037\text{nm}$ , mucho más pequeña que los rayos  $X$  y neutrones. La alta resolución espacial lateral se mantiene debido al uso de muestras muy delgadas (alrededor de  $100\text{nm}$ ) lo que asegura poca dispersión [25].

A pesar de todo esto, el TEM presenta la desventaja de resolución de profundidad limitada, ya que la imagen se proyecta sobre un detector de dos dimensiones. Sin embargo el equipo ofrece dos métodos de observación de la muestra, el modo de difracción y el modo de imagen [25].

Se puede concluir que la técnica examina la estructura cristalina y la microestructura de los materiales. Con ella es posible estudiar metales, cerámicos, semiconductores, polímeros y más [25].

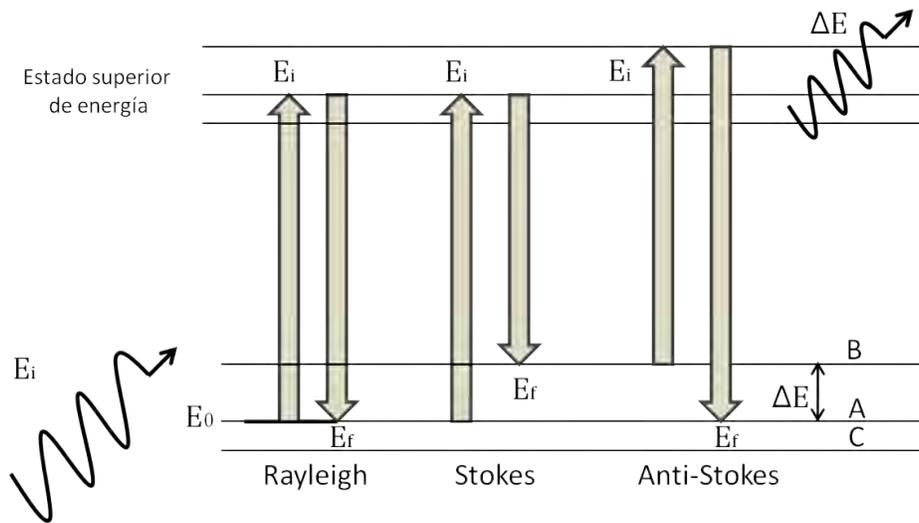


Figura 1.12: Transiciones Rayleigh, Stokes y antiStokes en una red cristalina, se pueden observar los valores Stokes y AntiStokes que están a la derecha de la transición rayleigh.

### 1.5.5. Dispersión Raman

Es necesario entender cuales son los procesos de emisión de luz de los materiales. Estos se deben a transiciones ocurridas entre los niveles electrónicos de un material. La emisión sucede cuando un electrón en un átomo se encuentra en su estado base de energía  $E_0$  y es excitado por una fuente de energía externa al sistema, la cual puede ser una onda electromagnética. Esto conduce al electrón a ganar energía y abandonar el estado inicial en el que se encontraba, pudiendo alcanzar un nuevo nivel de energía  $E_i$  o incluso un metaestado, ya que la energía invertida no es suficiente para alcanzar un nuevo nivel. Es justamente cuando el átomo o el material conjunto se relaja (después de la excitación) que el electrón intenta regresar a su estado base. Es entonces que se realiza una emisión de luz, la cual representa la expulsión de la energía. El estado final al que llega el electrón tiene una energía  $E_f$ . Así, la energía del fotón emitido, será igual a  $\Delta E = E_f - E_i$ , que representa la energía disipada o absorbida, sea el caso. Si  $E_f = E_0$  entonces existe una dispersión elástica, o de Rayleigh de la luz e indica que toda la energía invertida se ve reflejada en la energía de la luz emitida. Por otro lado, cuando la  $\Delta E$  es positiva, se dice que hay una transición Stokes (lo cual indica que la red cristalina absorbió energía, lo cual se puede traducir como vibraciones en la red, mientras que si  $\Delta E$  es negativa, se dice que hay una transición AntiStokes, lo cual indica que la red cristalina cedió energía y por lo tanto las vibraciones en ella descienden. Vea la imagen en la figura 1.12 [26]. Si el proceso de transición electrónica sucede rápidamente (aproximadamente  $10^{-7}$  segundos), es llamado fluorescencia, pero si existe un pequeño retardo (tiempo  $t > 10^{-7}$ , ya sean segundos, minutos o más) el efecto es llamado fosforescencia [26].

Si tenemos una luz cuasimonocromática que es dispersada por una muestra, la luz dispersa presenta la misma frecuencia. Sin embargo es posible observar componentes adicionales muy débiles con frecuencias altas y bajas. Por otra parte, la diferencia entre estas frecuencias y la frecuencia incidente  $\nu_i$  resulta ser característica del material, esto sugiere una aplicación para la espectroscopía. A este espectro se le llama Efecto Espontáneo Raman (espectroscopía Raman) [26].

La espectroscopía Raman es una técnica basada en la dispersión de luz monocromática, usualmente luz láser. La dispersión inelástica ocurre cuando la frecuencia de los fotones en luz monocromática cambia bajo interacciones con la muestra. Los fotones de la luz láser son absorbidos por la muestra y subsecuentemente reemitidos. La frecuencia de los fotones reemitidos se desplazan hacia arriba y hacia abajo en comparación con la frecuencia original, lo cual se conoce como efecto Raman. Los desplazamientos Raman ofrecen información acerca de los modos vibracionales, rotacionales y de otros. La espectroscopía Raman puede ser usada para muestras sólidas, líquidas y gaseosas [27]. El sistema Raman consiste de cuatro componentes principales [27].

1. Fuente de excitación (Láser).
2. Sistema de iluminación de la muestra y colector óptico de luz.
3. Selector de longitud de onda (Filtro o espectrofotómetro).
4. Detector (fotodiodo colector, CCD o PMT).

Debido a que la dispersión Raman es muy débil, la principal dificultad de la espectroscopía Raman es separarla de dispersiones Rayleigh intensas. Por lo tanto, el problema no es la dispersión Rayleigh en sí, sino el hecho de que la intensidad de la luz difusa de la dispersión Rayleigh puede exceder la intensidad de la señal usual en Raman en proximidades cercanas a la longitud de onda del láser utilizado. Y usualmente se usa cortar la región cercana a la línea del láser donde la luz difusa tiene el efecto más prominente [27].

Es así que con ayuda de la dispersión de Rayleigh y las demás transiciones, sean Stokes o AntiStokes, podemos obtener espectros para cada uno de nuestros compuestos, y pueden servir como huella digital de cada uno. Con ayuda de la base de datos obtenida, es posible identificar nuestras muestras.

# Capítulo 2

## Desarrollo Experimental

En este capítulo explicaremos paso a paso el desarrollo experimental del trabajo realizado. Comenzando con la síntesis de los compuestos, y continuando con la lista de equipos utilizados para cada medición mencionada.

La técnica que se emplea en este trabajo es la de agregación química, la cual consiste en la realización de reacciones químicas controladas entre precursores que incluyan las fuentes de los elementos del compuesto a formar, así como de agentes acomplejantes y catalizadores; todo se realiza en soluciones acuosas. En este trabajo, los agentes precursores son acetato de Zinc, para el sulfuro de zinc, ZnS y amonio molibdato (IV) tetrahidratado para el disulfuro de Molibdeno, ( $MoS_2$ ), respectivamente. Los agentes acomplejantes son la polietilenimina (PEI) y el agua oxigenada ( $H_2O_2$ ) respectivamente para cada compuesto; en ambos casos se utilizó como fuente de azufre la tioacetamida. Los agentes acomplejantes son los retardadores que ayudaran a controlar la velocidad de reacción en la reacción química llevada a cabo. Ambas reacciones se realizaron a temperatura ambiente (Room Temperature, RT por sus siglas en inglés). Adelante se muestra en forma de tablas las condiciones de reacción para cada uno de los compuesto sintetizados.

### 2.1. Formulación para la síntesis de las nanopartículas (NP's) de ZnS

La formulación para la creación del ZnS se hizo mediante la técnica de agregación química, su elaboración es muy práctica ya que la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente. Además, la instrumentación requerida es la de un laboratorio elemental de química donde se utilizaron vasos de precipitados, pipetas graduadas y goteros. Como equipo sólo se utilizó para agitar un baño ultrasónico Cal Palmer.

Los reactivos se fueron agregando en un vaso de precipitados en el orden que se muestra en la tabla 2.1 así como las sonificaciones, las cuales fueron utilizadas sólo para agitar la solución en sus distintas etapas, siempre con el cuidado de que el agua que salpica en el sonificador no cayera dentro de nuestra solución, ya que esta puede contaminar la

## 2.2. FORMULACIÓN PARA LA SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE $MoS_2$

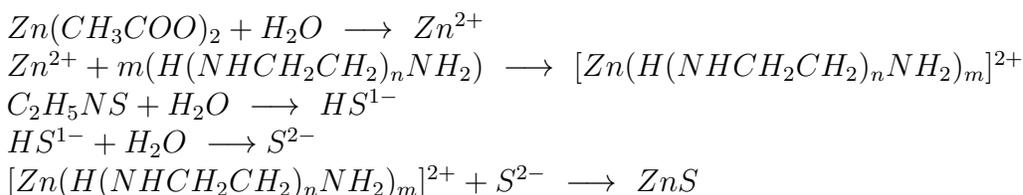
muestra.

La acetilacetona es nuestro agente dispersor, el acetato de Zinc es nuestra fuente de iones Zinc ( $Zn^{2+}$ ), el PEI funciona como agente acomplejante de la reacción, el cual nos ayudará a que nuestra reacción se lleve a cabo de una manera controlada permitiendo que los cristales que se formen crezcan poco. Y por último, la tioacetamida es la fuente de iones azufre. Vea la tabla 2.1. Los mecanismos de reacción no balanceada que

Tabla 2.1: Materiales precursores y orden de agregación para la elaboración de nanopartículas ZnS

Compuesto	cantidad	precursor
Sulfuro de Zinc	1 gota	Acetilacetona $C_5H_8O_2$
ZnS	2 ml	acetato de Zinc dihidratado (0,4M) $(CH_3COO)_2Zn$
	sonicación	
	2 ml	polietilenimina (PEI) (3,5ml : 50ml de $H_2O$ ) ramificada $H(NHCH_2CH_2)_nNH_2$
	2 ml	Tioacetamida (0,1M) $C_2H_5NS$
	sonicación	

presentan las especies químicas inminentes que llevan a la formación del compuesto ZnS son:



## 2.2. Formulación para la síntesis de las nanopartículas de $MoS_2$

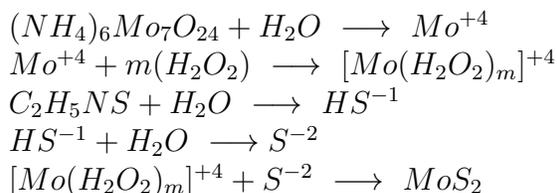
Para la elaboración de nanopartículas de  $MoS_2$  se utilizaron los reactivos de la tabla 2.2 y fueron agregados en el orden en el que se presentan. El agente dispersante y la fuente de iones de azufre son los mismos que se usaron en la reacción de ZnS pero ahora se utilizó como agente acomplejante el agua oxigenada<sup>1</sup>.

<sup>1</sup><http://www.paot.org.mx/centro/dof/2001/diciembre01/17diciembre01.pdf>

Tabla 2.2: Materiales precursores y orden de agregación para la elaboración de las nanopartículas de  $MoS_2$

Compuesto	cantidad	precursor
Disulfuro de Molibdeno $MoS_2$	1 gota	Acetilacetona
	1 ml	Amonio molibdato(IV) tetrahidratado 0,1M $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$
	sonicación	
	1 ml	Agua oxigenada, $H_2O_2$ al 3%
	sonicación	
	10 gotas	Tioacetamida (0,1M)
	sonicación	

Los mecanismos de reacción no balanceada que presentan las especies químicas inminentes que llevan a la formación del compuesto  $MoS_2$  son:



### 2.3. Equipos Utilizados en la Caracterización

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se hizo con la ayuda del equipo PERKIN-ELMER, PHI 5100 ánodo dual de Al-Mg no monocromado, radiación Mg,  $K\alpha$  1253,6eV. Las mediciones de dispersión dinámica de luz se realizaron en un equipo ALV-5000 a una ángulo de dispersión de  $90^\circ$ .

Por otro lado, el espectro de absorción de las muestras se obtuvo usando los espectrofotómetros de absorción AGILENT TECHNOLOGIES, CARY 60 UV-VIS, otro UV-VIS SPECTROPHOTOMETER, SHIMADZU UV-2450 y un PERKIN ELMER, *UV/VIS Spectrometer Lambda 2*.

La microscopía electrónica de transmisión se realizó con un Microscopio Electrónico de Transmisión de emisión de campo JOEL JEM•2010F.

El análisis de dispersión Raman se hizo con ayuda del equipo OLYMPUS BX41 MICRO RAMAN, HORIBA.

Por último, la difracción de rayos X (XRD, X-Ray Diffraction) se llevó a cabo utilizando un equipo BRUKER, modelo D8advanced,  $K\alpha$ Cu.

# Capítulo 3

## Resultados

En este capítulo se abordarán los resultados obtenidos con las distintas técnicas de caracterización utilizadas, así como su análisis e interpretación. Comenzando con la técnica de dispersión dinámica de luz DLS, continuando con espectroscopía UV-Vis, XPS, microscopía electrónica de transmisión, dispersión raman y una medición complementaria de difracción de rayos X XRD.

### 3.1. Determinación del radio de las partículas por medio de DLS

Como se muestra en la figura 3.1, Se pueden observar dos gráficas correspondientes a los tamaños de nanopartículas de ZnS preparadas con dos formulaciones químicas muy similares, donde la única diferencia consiste en utilizar Polietilenimina o Glicina como agente acomplejante para los iones de Zinc,  $Zn^{+2}$ . Los tamaños menores ( $90nm$ ), corresponden a centros dispersores que podrían ser grumos o agregados de partículas de ZnS obtenidos con la polietilenimina; mientras que los grumos o agregados, utilizando glicina, formaron centros de dispersión de tamaño diametral aproximado de  $480nm$ .

Con el estudio comparativo de dispersión dinámica de luz se decidió sólo continuar con la formulación con polietilenimina para formar las nanopartículas de ZnS. Ya que se está interesado en obtener tamaños muy pequeños para la implementación en dispositivos microelectrónicos. Más adelante, se estimará el tamaño de estas por la técnica de microscopía electrónica de transmisión.

En la figura 3.2 se muestra la dispersión dinámica de luz del disulfuro de molibdeno,  $MoS_2$ , en este caso también se tiene una distribución centrada en dos tamaños de centros dispersores  $380nm$  y  $5nm$ .

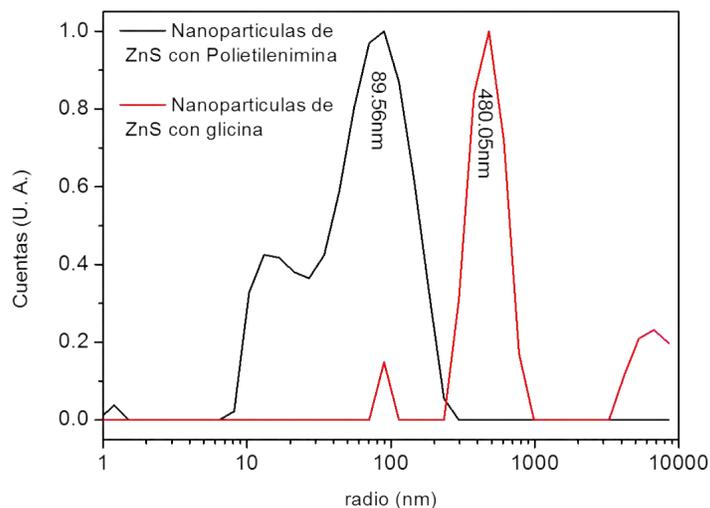


Figura 3.1: Curvas que muestran los radios de dispersión mediante la Técnica de Dispersión Dinámica de Luz. Los centros dispersores deben ser agregados de nanopartículas, en la figura se indican los agentes acomplejantes utilizados en cada caso.

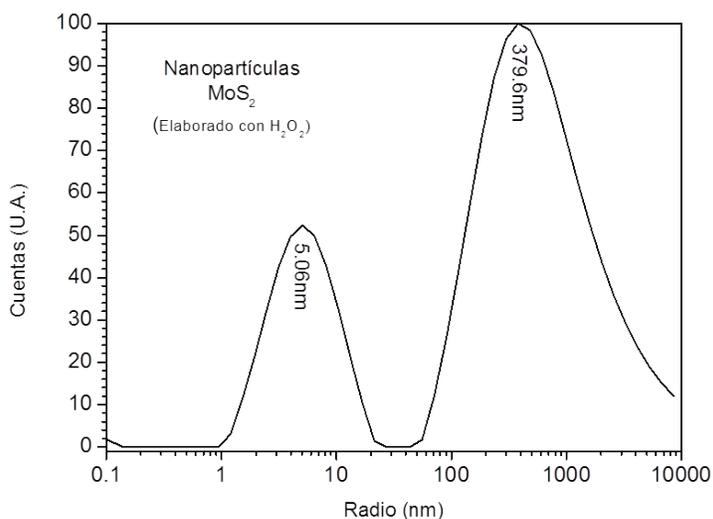


Figura 3.2: Esta curva muestra los radios de dispersión mediante la Técnica de Dispersión Dinámica de Luz. Las partículas encontradas en mayor frecuencia, presentaron un radio de 379nm, no obstante hubo una gran proporción de ellas que mostraban tener radios más pequeños. Consideramos que las partículas de radio menor se encuentran dispersas o aisladas.

### 3.2. Respuesta espectroscópica en la región UV-Visible.

Utilizando un espectroscopio UV-Vis (referido en la sección de desarrollo experimental), se midió la absorción óptica en función de la longitud de onda entre los  $200nm$  a los  $800nm$  para las nanopartículas de ZnS suspendidas en la solución donde fueron formadas; en este espectro se puede notar un borde de absorción el cual está desplazado respecto a lo que se esperaría en el material en bulto, vease figura 3.3.

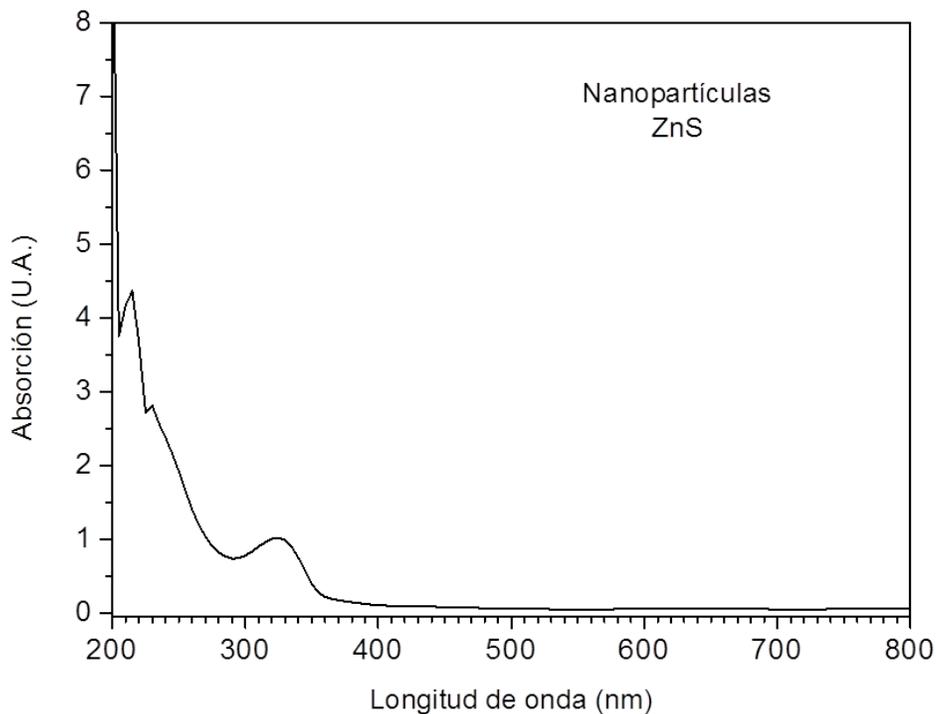


Figura 3.3: Esta gráfica muestra la respuesta de absorción del ZnS en un rango de longitudes de onda desde los  $200nm$  hasta los  $800nm$  y puede observarse el umbral de absorción que se presenta en el ultravioleta.

Con ayuda del espectro de absorción es posible calcular la brecha prohibida de energía ( $E_g$ ) usando la Relación de Tauc. En la siguiente figura 3.4 se muestra dicha transformación y el valor del  $E_g$  directo el cual resultó ser de  $3,48eV$ , este valor resulta ser menor que los valores reportados para el ZnS en bulto para las dos fases conocidas (ZB:  $3,72eV$  y WZ:  $3,77eV$ ). Este efecto pareciera tener comportamiento opuesto al confinamiento cuántico, pero pudiera tratarse de una geometría de fases moduladas. En la figura 3.5 se puede observar el aspecto macroscópico del sistema conteniendo las nanopartículas de ZnS.

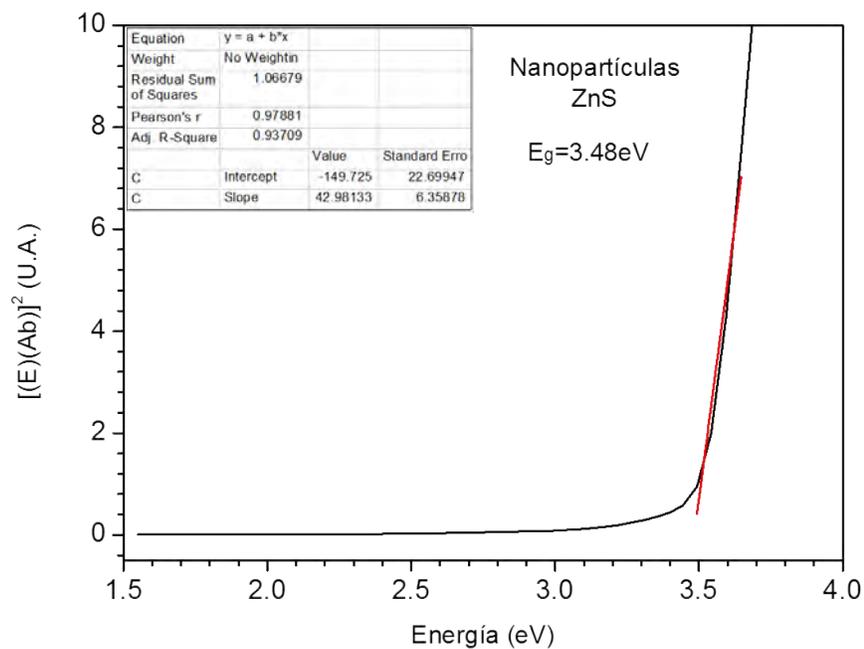


Figura 3.4: En esta figura se muestra la Relación de Tauc para el cálculo del gap del espectro de absorción del ZnS. El valor del gap del ZnS nanoestructurado es de 3,48eV.



Figura 3.5: Fotografía del sistema de reacción para la síntesis de ZnS utilizando polietilenimina como agente acomplejante del zinc

Por otro lado en la figura 3.6 se muestra el espectro de absorción para las nanopartículas de disulfuro de molibdeno, de manera similar el umbral de absorción muestra una banda intermedia, pero no obstruye los procedimientos de cálculo para las brechas prohibidas de energía tanto directa como indirecta; las cuales son calculadas de modo similar para el ZnS.

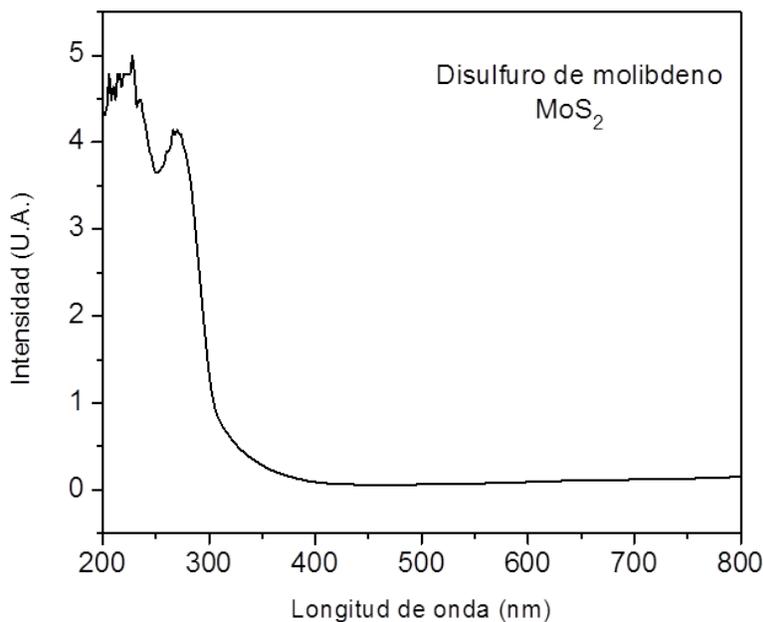


Figura 3.6: Esta gráfica muestra la absorción del MoS<sub>2</sub> en un rango de longitudes de onda desde los 200nm hasta los 800nm y puede observarse la respuesta que presenta este material en la región UV (umbral).

Para este material en la literatura científica que se encuentra disponible para ser consultada se reporta un valor de 1,8eV para el band gap directo y un valor de 1,2eV para un band gap indirecto. Las figuras: 3.7 y 3.8 respaldan los datos de los valores de brecha de band gap directo ( $E_g$  directo) e indirecto ( $E_g$  indirecto) del disulfuro de molibdeno nanoestructurado, según se indica. Mientras que en la figura 3.9 se muestra el aspecto macroscópico del sistema de reacción para la síntesis de nanopartículas de MoS<sub>2</sub>.

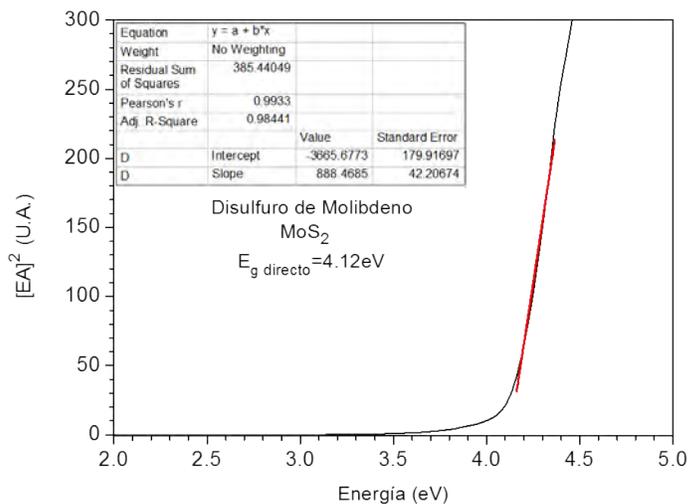


Figura 3.7: En esta figura se muestra la Relación de Tauc del espectro de absorción para el cálculo del gap directo del MoS<sub>2</sub> nanoestructurado cuyo valor es de 4,12eV.

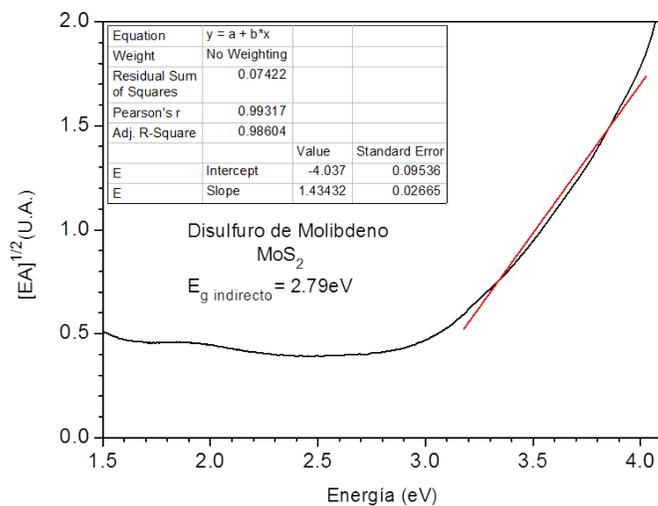


Figura 3.8: En esta figura se muestra la Relación de Tauc del espectro de absorción para el cálculo del gap indirecto del MoS<sub>2</sub> cuyo valor es de 2,79eV.



Figura 3.9: Fotografía de la muestra de  $\text{MoS}_2$  utilizando agua oxigenada al 3% como agente acomplejante del Mo.

### 3.3. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

En esta sección se muestra la caracterización química por XPS (X-Ray Photoelectrons Spectroscopy, por sus siglas en inglés); el material compuesto por nanopartículas de ZnS no fue posible valorarse mediante esta técnica debido a que el agente acomplejante, polietilenimina, se evapora a bajas presiones con una tasa de evaporación muy elevada que no permite el vacío requerido para la operación del equipo. Para las nanopartículas de  $\text{MoS}_2$  el espectro electrónico por rayos X mostró que los elementos esperados están contenidos en la muestra. Esto puede observarse en las figura 3.10, además se llevaron a cabo mediciones de alta resolución enfocadas en los elementos de interés C carbono, O oxígeno, Mo molibdeno, S azufre. Éstas señales son mostradas en las figuras 3.11 y 3.12; se ha realizado una identificación gruesa de las señales o picos de los elementos químicos presentes considerando la base de datos con que cuenta el equipo empleado (referido en la sección de desarrollo experimental).

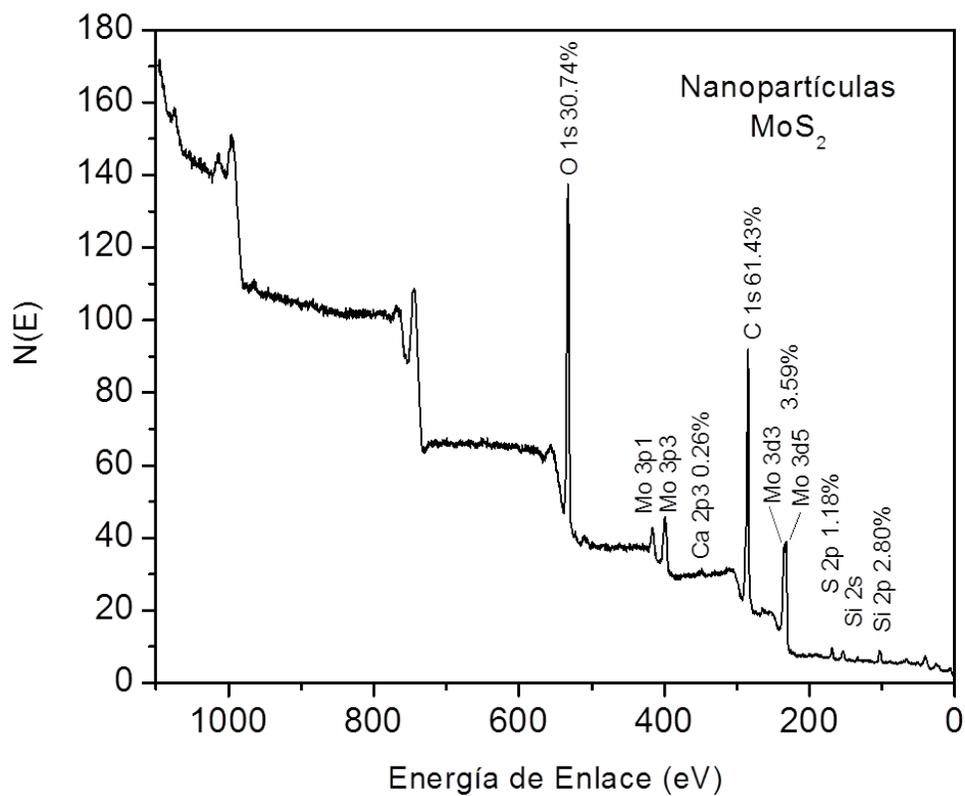
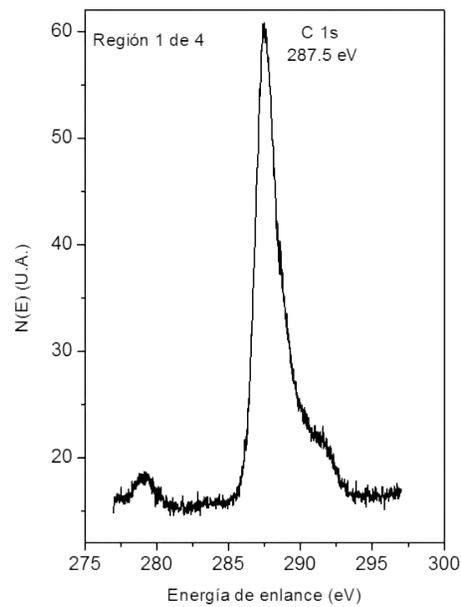
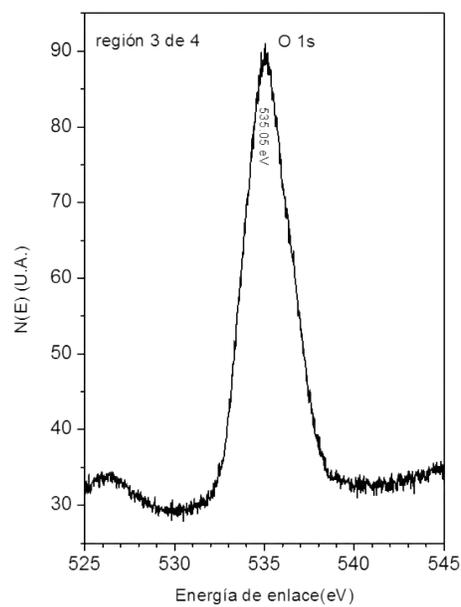


Figura 3.10: En esta figura es posible apreciar los picos que denotan la presencia de los elementos en la muestra, sus energías de enlace y sus porcentajes atómicos relativos.

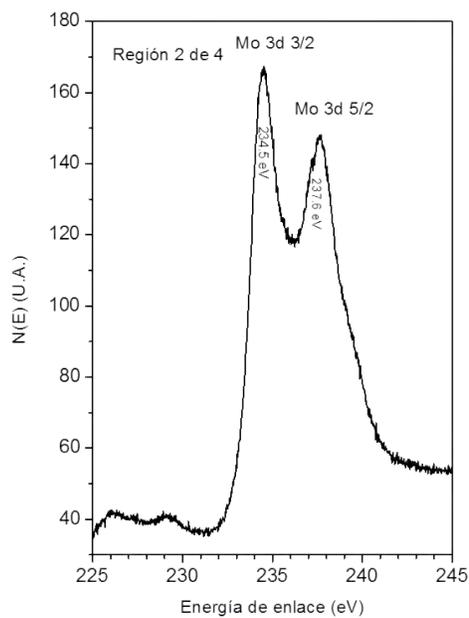


(a) Carbono

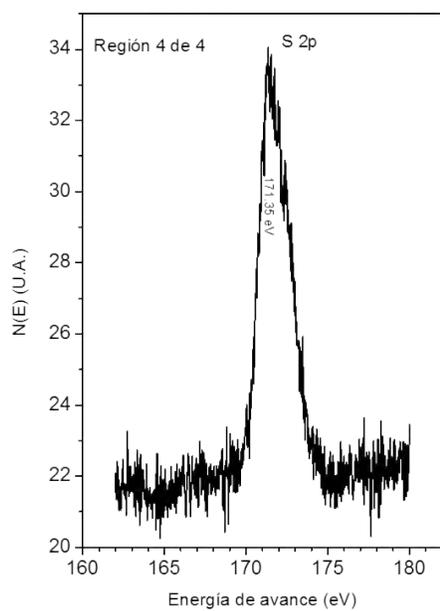


(b) Oxígeno

Figura 3.11: XPS alta resolución, en esta gráfica de XPS de alta resolución la imagen superior *a*) corresponde al elemento carbono, C y la imagen inferior *b*) al elemento oxígeno, O. con sus respectivas energías de enlace.



(a) Molibdeno



(b) Azufre

Figura 3.12: XPS alta resolución, molibdeno y azufre. Las siguientes figuras representan XPS en alta resolución. La figura *a*) corresponde al elemento molibdeno, la figura *b*) corresponde al elemento azufre y en ambas se indica su energía de enlace.

### 3.4. Microscopía Electrónica de Transmisión TEM

En este apartado se presentan imágenes obtenidas con el equipo de Microscopía Electrónica de Transmisión de emisión de campo, referido en la sección de desarrollo experimental. Las primeras figuras corresponden a las nanopartículas de ZnS y el siguiente grupo de figuras corresponde a nanopartículas de  $MoS_2$ . Se muestra en ambos casos imágenes con distintas magnificaciones, indicadas en las figuras, al igual que los patrones de difracción de electrones, las distancias interplanares y los índices de Miller.

#### 3.4.1. TEM ZnS

Las observaciones realizadas en el TEM para ZnS se seccionó en tres regiones distintas, las cuales se detallarán a continuación. En la figura 3.13 se presenta una región inspeccionada en TEM, la cual llamaremos región I en donde se muestran tres imágenes con diferente resolución, 15K, 40K y 100K respectivamente. En los incisos a) y b) de la figura, se muestran distribuciones bastantes regulares de aglomerados, mientras que en el inciso c) se aíslan dos de ellos que tienen tamaños diametrales de 16,49nm y 11,61nm como se indica en la figura.

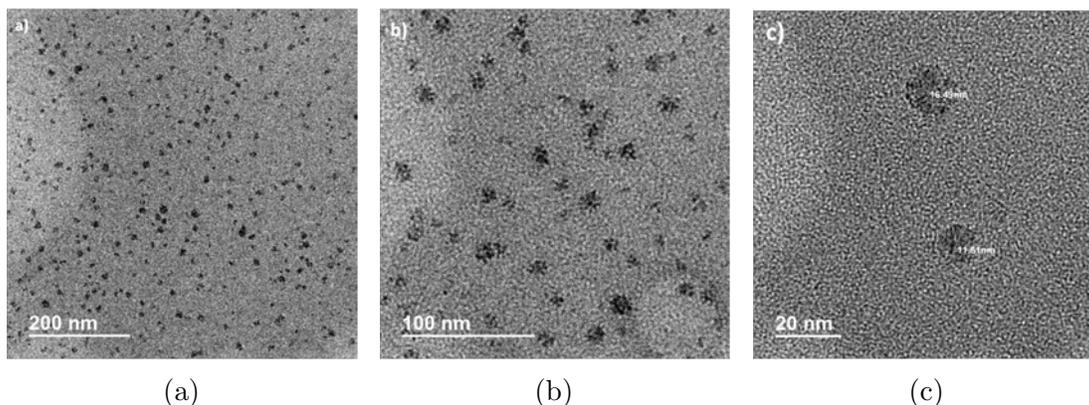


Figura 3.13: Imágenes de TEM para sulfuro de zinc, ZnS (región I). Escalas indicadas: 200nm, 100nm y 20nm. En la figura a) se pueden observar agregados de nanocristales los cuales parecen presentar geometría esférica. Por otro lado, en el inciso b) se pueden observar con mayor detalle dichas partículas y parecen ser pequeñas aglomeraciones de nanopartículas. Por último, en el inciso c), es posible observar los aglomerados con mayor detalle e incluso medir su tamaño el cual parece encontrarse en un rango de entre 10 y 20nm.

Observando en una región diferente (región II), con una magnificación de 500K, es posible observar material cristalizado en los bordes de la rejilla de cobre, donde se pueden medir distancias interplanares, veanse partes (a) y (b) de la figura 3.14. De estas micrografías se obtuvieron los patrones de difracción de electrones, partes (c) y

(d) de la misma figura, identificándose los índices de Miller con ayuda de una carta cristalográfica correspondiente al ZnS hexagonal.

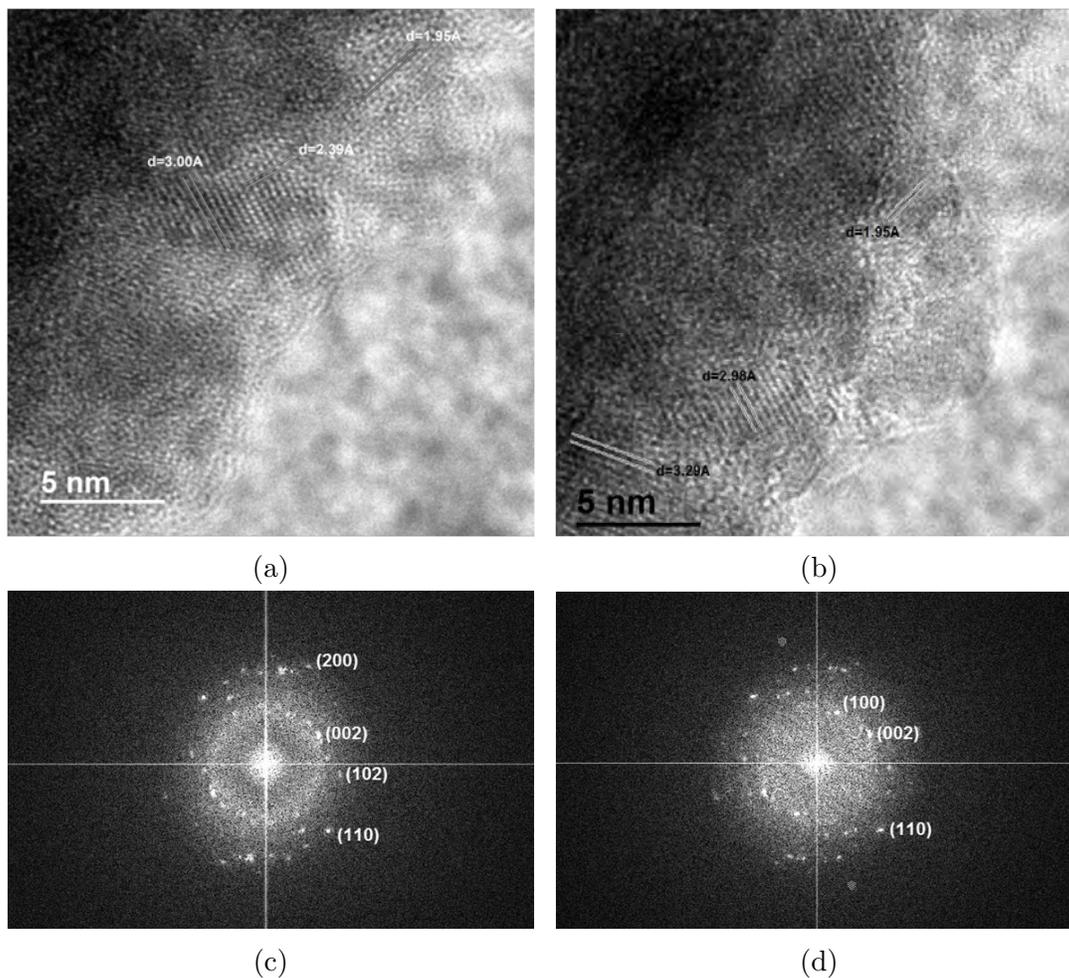
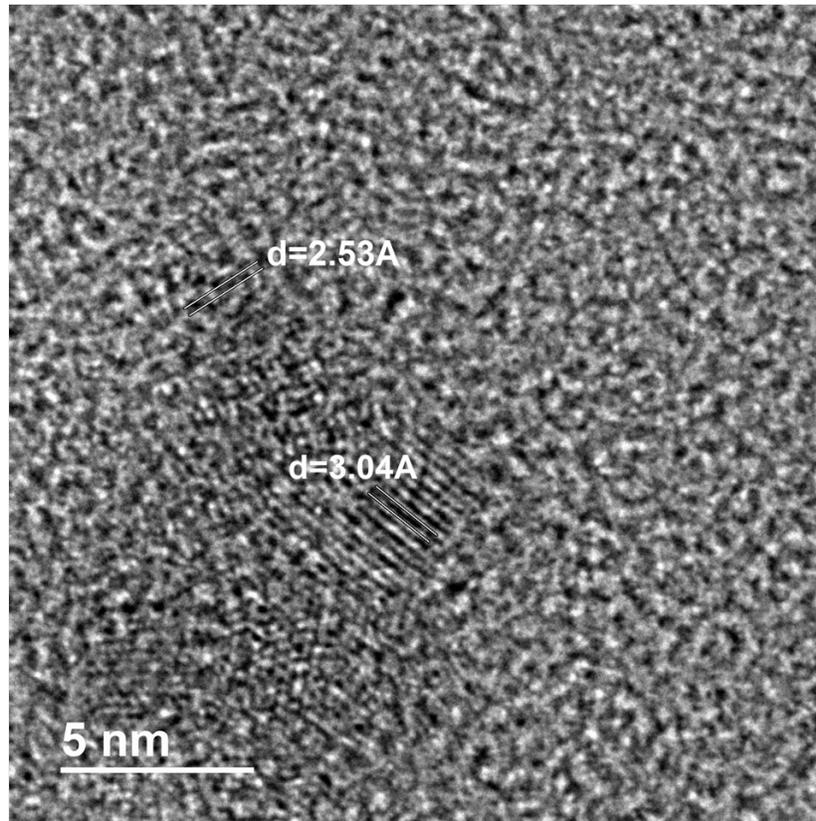


Figura 3.14: Imágenes TEM para ZnS (región II), escala indicada  $5\text{nm}$  y patrones de difracción e índices de Miller. En el inciso a) es posible observar las distancias interplanares del ZnS las cuales son:  $3,00\text{\AA}$ ,  $2,39\text{\AA}$  y  $1,95\text{\AA}$ . Además en inciso c), se observa el patrón de difracción electrónica el cual ayuda a determinar los índices de Miller:  $\{200\}$ ,  $\{002\}$  y  $\{102\}$ <sup>a</sup>. Mientras tanto, en el inciso b) se indican las distancias interplanares para el mismo compuesto:  $1,95\text{\AA}$ ,  $2,98\text{\AA}$  y  $3,29\text{\AA}$ .

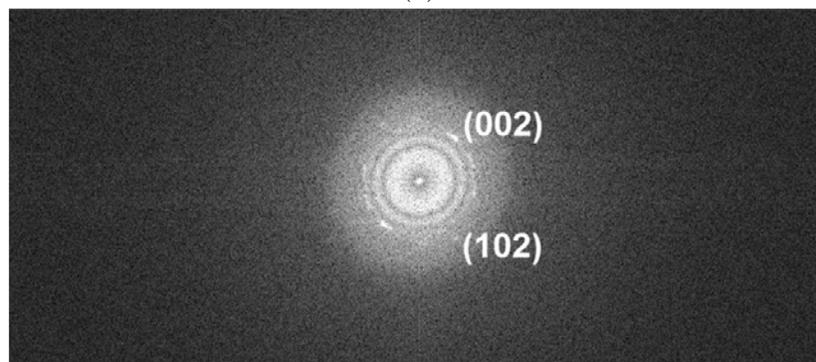
<sup>a</sup>EVA-[JCP2:00-013-0345]

Finalmente, se ubicó un grupo de nanopartículas suspendidas en el interior de la malla, las cuales fueron observadas con una magnificación de  $500\text{K}$ . Gracias a esto, fue posible medir las distancias interplanares las cuales corresponden con el material mencionado, ver inciso a) de la figura 3.15. Además se muestra el patrón de difracción

de electrones y sus índices de Miller, ver inciso b) de la misma figura.



(a)



(b)

Figura 3.15: Imágen HRTEM para ZnS (región III). Se indentificaron cristales en el interior de la malla, donde es posible observar sus distancias interplanares:  $2,53\text{Å}$  y  $3,04\text{Å}$ . Además, en el inciso b) se indican los índices de Miller correspondientes:  $\{002\}$  y  $\{102\}$ .

## Análisis del diámetro de los aglomerados en ZnS

Gracias al uso del microscopio electrónico de transmisión fue posible hacer un estudio estadístico de las dimensiones del diámetro de los aglomerados para el ZnS. Es así que se hizo un histograma que muestra la relación de los tamaños encontrados y su proporción porcentual dentro del espacio muestral observado. Vea la figura 3.16

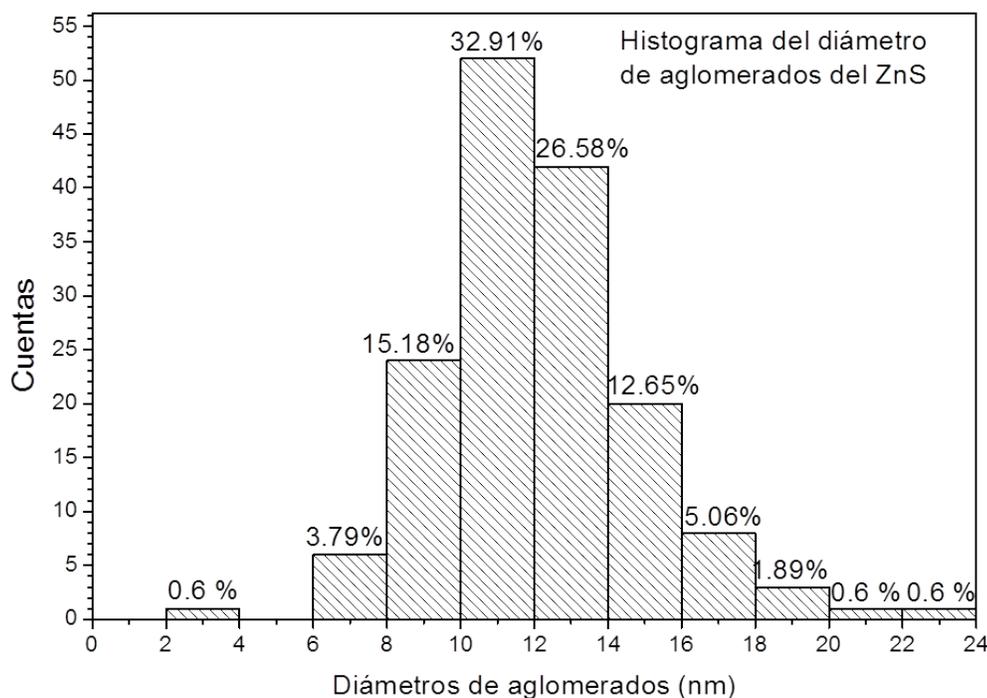


Figura 3.16: Histograma del diámetro de los aglomerados del ZnS, donde se puede observar que las partículas de entre 10 y 12nm se encuentran en una proporción de 32,9 %

### 3.4.2. TEM $MoS_2$

En lo que sigue nos enfocaremos al análisis de la microscopía electrónica de transmisión para el segundo material de interés  $MoS_2$  cuyo análisis se hará en cinco regiones distintas, las cuales serán detalladas más adelante. La figura 3.17 (región I) consiste de tres partes, la primera parte a) es una panorámica con 4K ampliaciones donde se incluye un recuadro con una magnificación mayor de 15K. Esta región fue ubicada en la parte central de la rejilla de cobre, en la cual es posible observar aglomerados de nanopartículas de tamaños aproximados a los 50nm. Observando detalladamente se distingue la correlación de las imágenes como magnificaciones sucesivas.

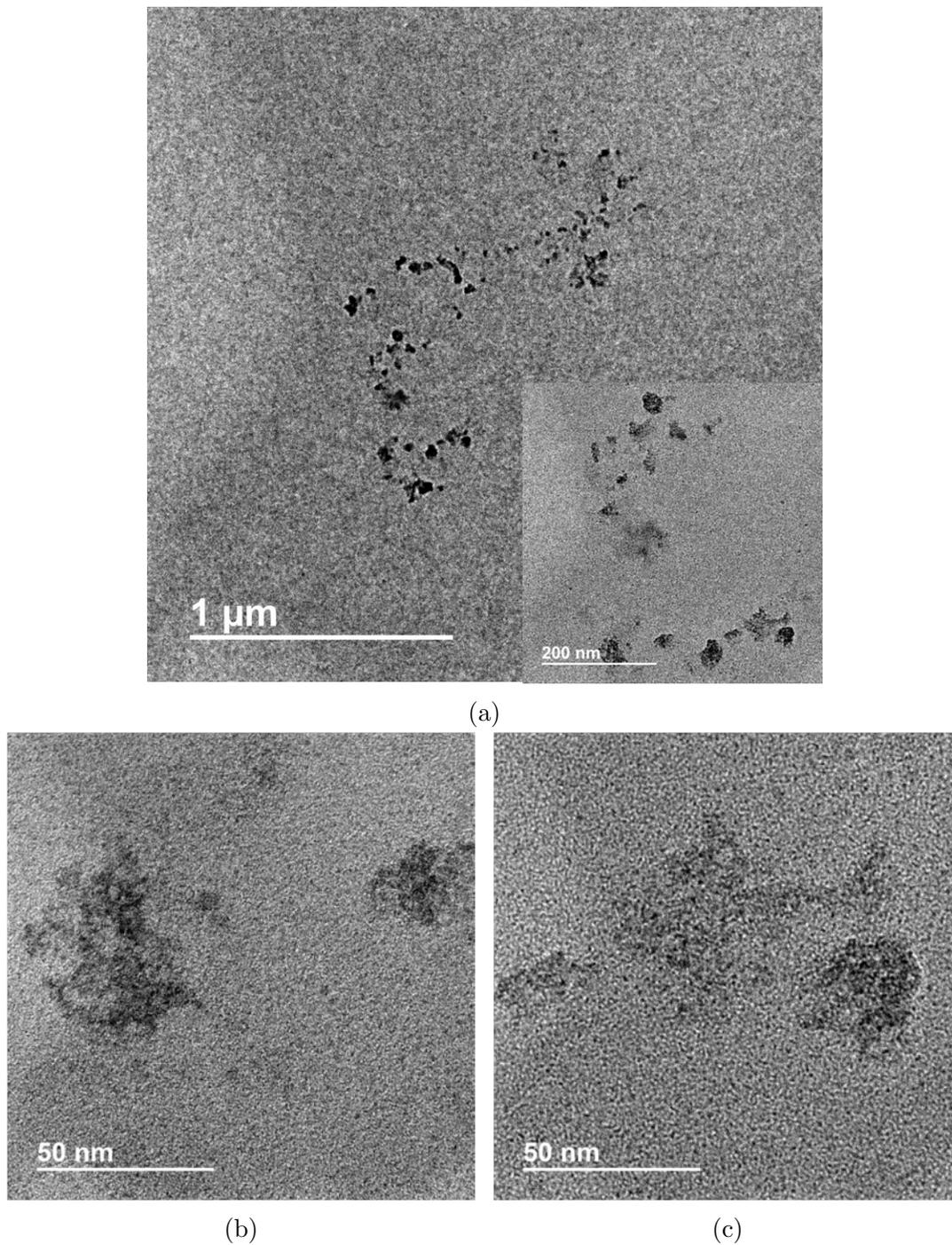
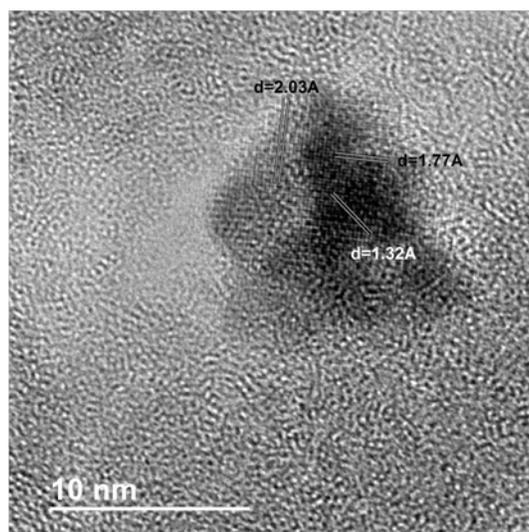
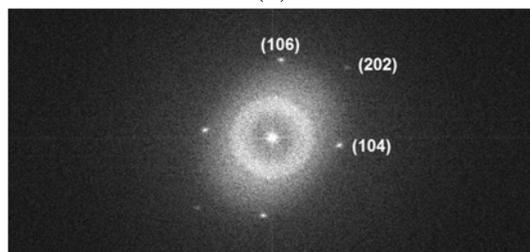


Figura 3.17: Imágenes de TEM para sulfuro de molibdeno (región I), MoS<sub>2</sub>. Imágenes indicadas: 1μ, 200nm y 50nm. En la figura a) se pueden observar agregados de nanocristales, en el recuadro en el interior se hace un acercamiento mayor a un conjunto de esos agregados, ubicados hacia el centro de la imagen panorámica y por último, en los incisos b) y c) a 80 mil ampliaciones, es posible aislar agregados independientes ubicados en la parte inferior del recuadro insertado en la panorámica.

La figura 3.18 corresponde a una imagen de contraste procesada utilizando una rejilla de niquel, con una ampliación de 400K, donde se observa un nanocrystal de este material en la parte a) de la figura, en la cual se pudieron medir sus distancias interplanares sobre esta micrografía, a): 1,32Å, 1,77Å y 2,03Å. Mientras que la parte b) nos muestra un patrón de difracción muy bien definido. Durante esta caracterización, fue posible observar que el haz de electrones degrada el material cristalizado.



(a)



(b)

Figura 3.18: Imagen HRTEM para  $MoS_2$  (región II), es posible observar en el inciso a) una nanopartícula de  $MoS_2$  que se encontraba suspendida en el interior de la malla portamuestra. La figura b) es un patrón de difracción de electrones, cuyos índices de Miller son  $\{106\}$ ,  $\{202\}$  y  $\{104\}$ , que corresponden con la formación de la estructura hexagonal de  $MoS_2$  <sup>a</sup>.

---

<sup>a</sup>EVA-[JPC2:00-002-1133]

Ahora nos referiremos a la región III, donde se puede observar en la parte a) de la figura 3.19 que los tres distintos planos cristalinos están entrecruzados, esto se refleja en el patrón de difracción de electrones el cual se presenta más difuso comparado con el observado en la región II.

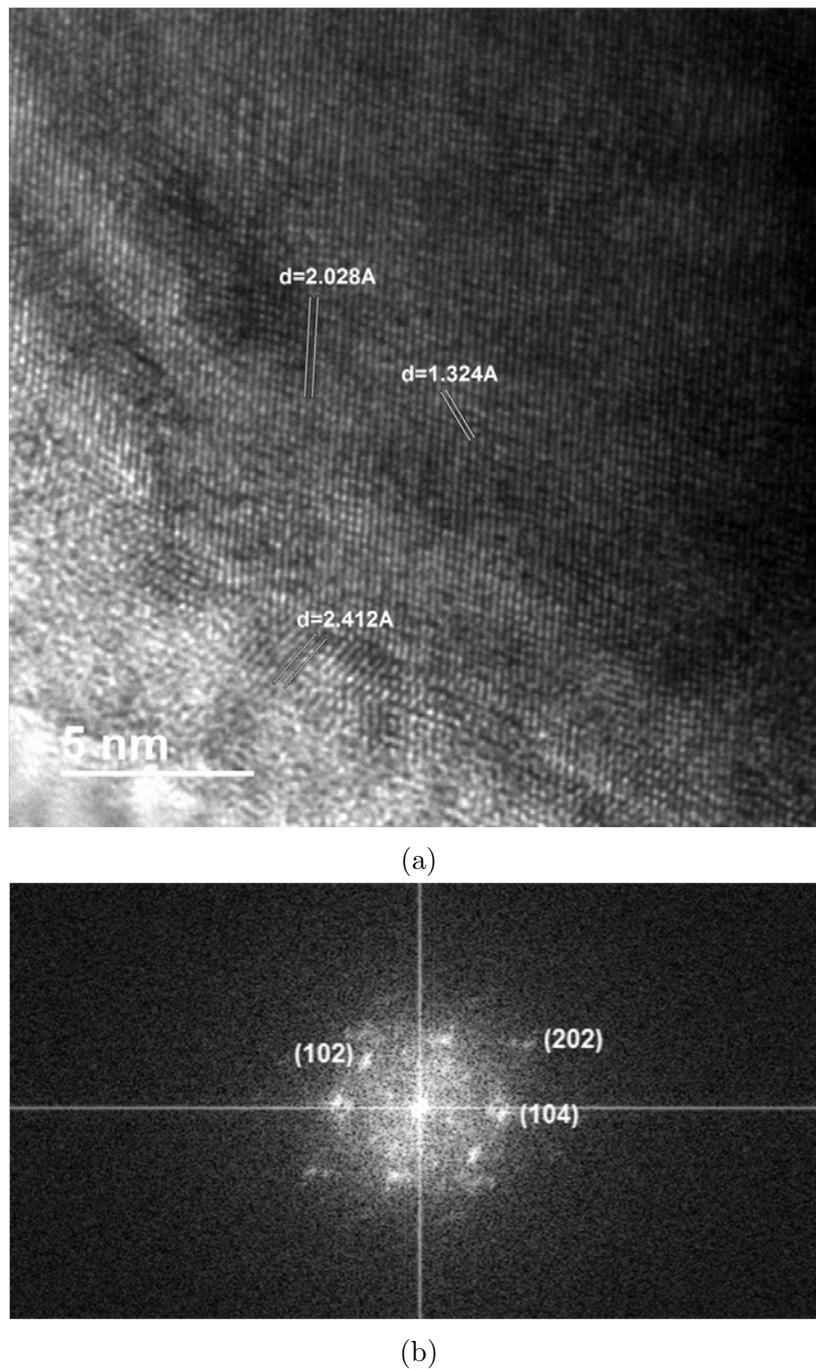


Figura 3.19: Imágenes HRTEM de  $\text{MoS}_2$  (región III). En la parte a) de la figura se muestra una ampliación de 500 mil acercamientos donde la muestra se encuentra cercana a uno de los bordes de la rejilla portamuestra de cobre, mostrando unas distancias interplanares de  $2,028\text{\AA}$ ,  $1,32\text{\AA}$  y  $2,41\text{\AA}$ . Mientras tanto en el inciso b) se muestra el patrón de difracción de electrones y los índices de Miller:  $\{102\}$ ,  $\{202\}$  y  $\{104\}$  los cuales corresponden a la estructura hexagonal del  $\text{MoS}_2$ .

En la siguiente región (IV) se presenta una imagen tomada sobre una rejilla de níquel, donde es posible observar, claramente, una serie de nanocristales con estructuras planares. Dicha imagen, así como otras, forma parte de un conjunto que ayudó a determinar una distribución (histograma) de tamaños para dicha muestra, la cual será presentada posteriormente. El patrón de difracción de electrones, visto en el interior, también se mostró difuso.

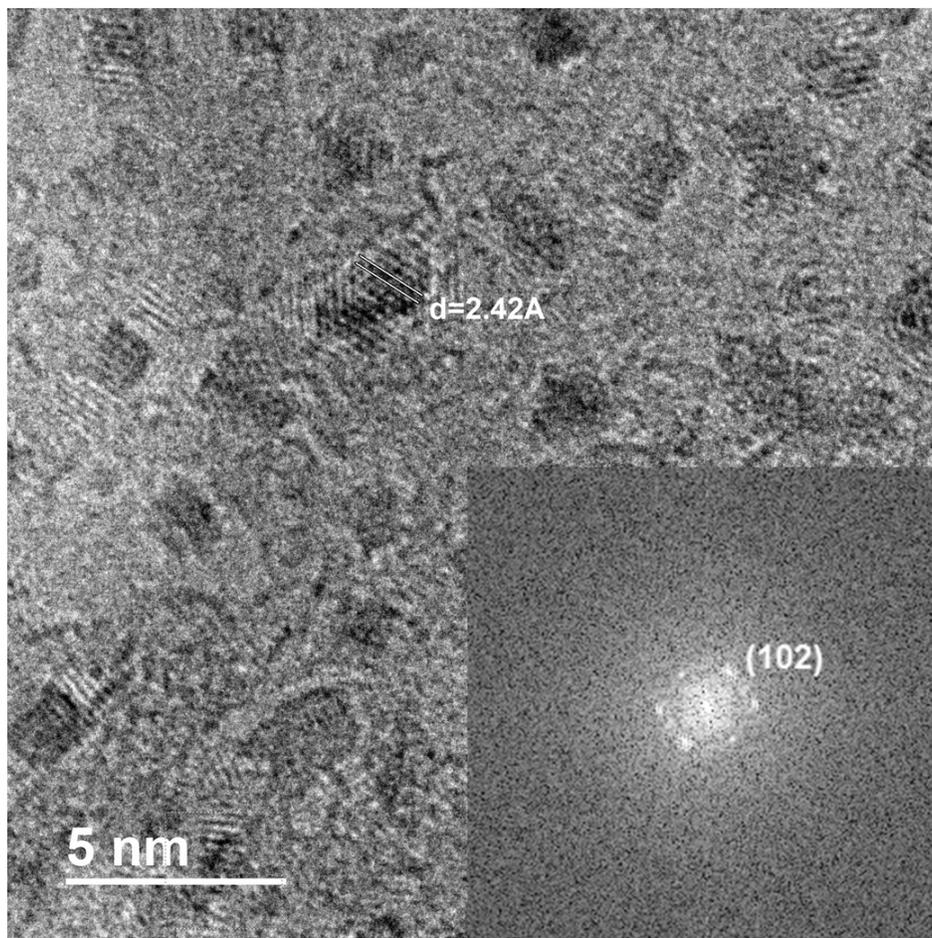
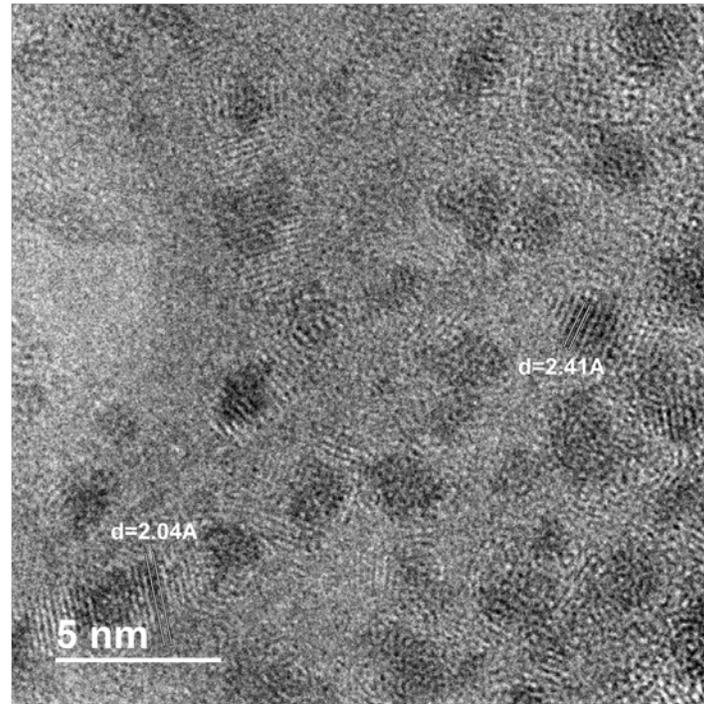


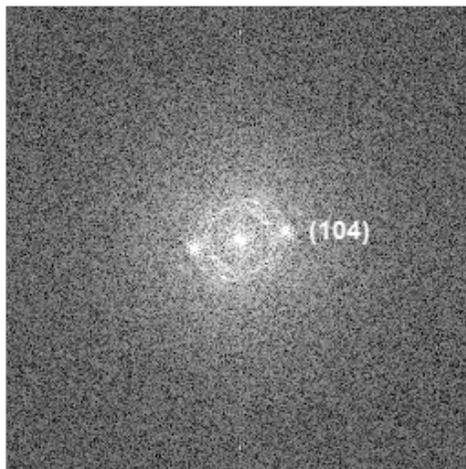
Figura 3.20: Imágenes HRTEM de  $\text{MoS}_2$  (región IV). En figura se muestra una ampliación de 500K donde se puede observar la distribución relativamente homogénea de nanocristales de formas rectangulares, es de suponerse que se observan monocapas de  $\text{MoS}_2$  al igual que distintas de ellas enlazadas para formar redes cristalinas de sulfuro de molibdeno, la distancia interplanar de una de las nanoestructuras es de  $2,42\text{\AA}$ . Mientras tanto en el recuadro insertado se colocó el patrón de difracción correspondiente, así como su índice de Miller,  $\{102\}$

Similarmente a la figura anterior, se seleccionó otra región representativa donde se identificaron dos distancias interplanares y sus respectivos patrones de difracción, vease

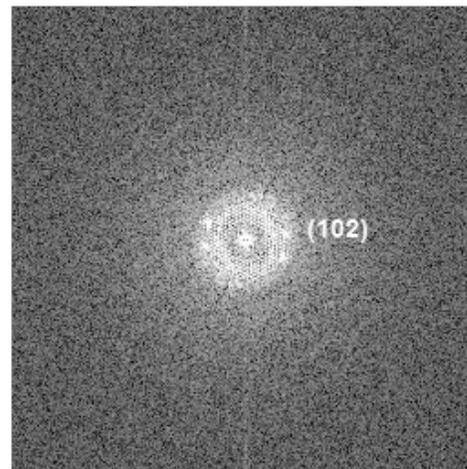
figura 3.21. Además en esta muestra analizada sobre rejilla de níquel, se alcanza a observar una degradación del material debida a la intensidad del haz de electrones, lo que hace cada vez más difuso observar los contornos de los materiales nanoestructurados.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.21: Imágenes HRTEM para  $\text{MoS}_2$  (región V). En el inciso a) nuevamente se muestran los rectángulos que se forman con los planos de  $\text{MoS}_2$ , sólo que ahora se obtienen dos distancias ( $2,41\text{\AA}$  y  $2,04\text{\AA}$ ) con sus respectivos patrones de difracción y sus índices de Miller  $\{104\}$  y  $\{102\}$  respectivamente los cuales corresponden con el material  $\text{MoS}_2$  hexagonal.

### Análisis del diámetro de los nanocristales del $\text{MoS}_2$

Los diámetros obtenidos para los nanocristales de  $\text{MoS}_2$  se observaron en mayor proporción (30,76 %) con un tamaño de entre 1,5 y 2 nm.

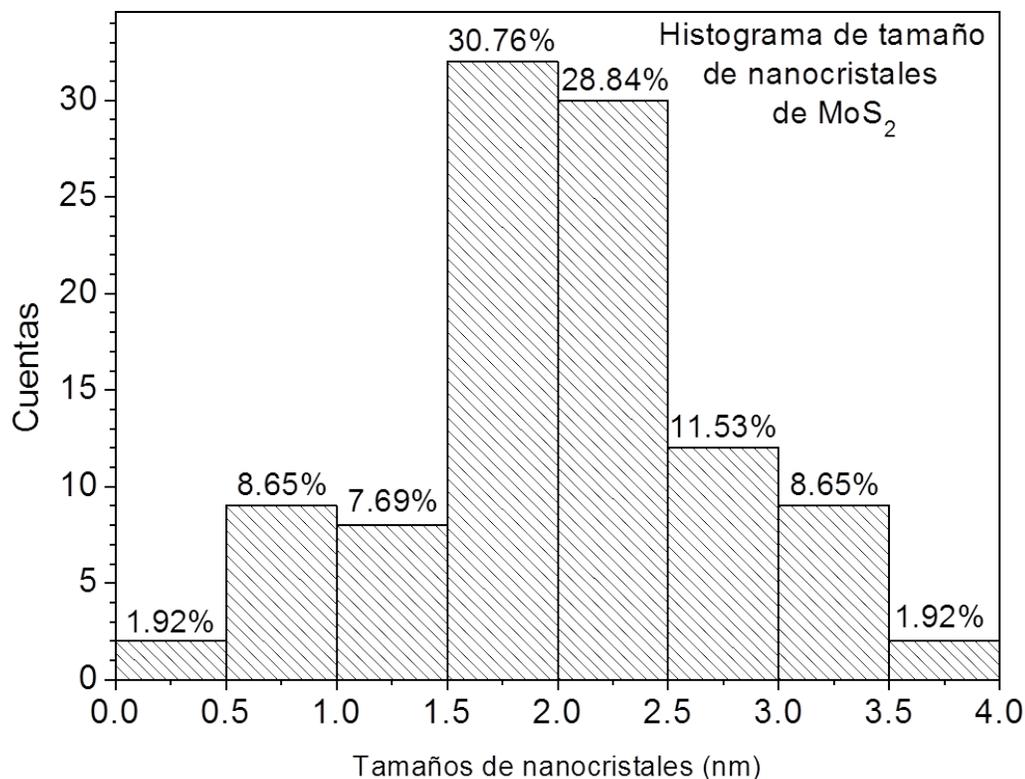
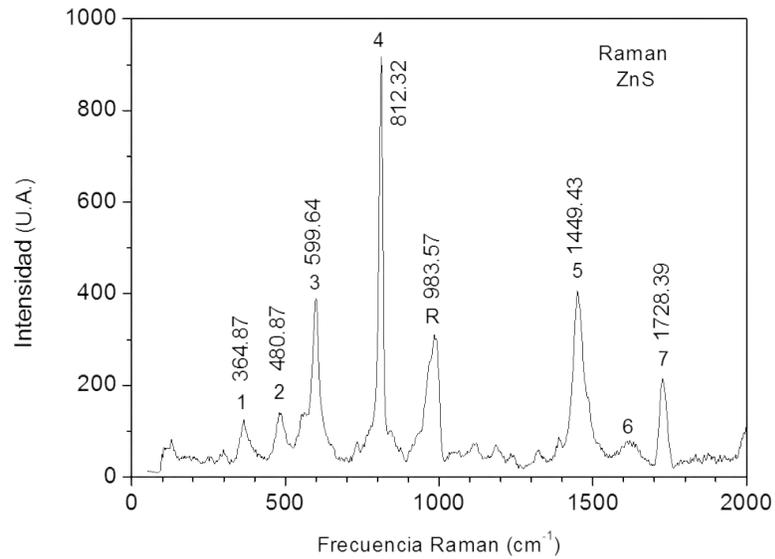


Figura 3.22: Histograma del tamaño de las partículas de  $\text{MoS}_2$ , donde se observa que el 78,8 % de los cristales presentan un tamaño entre 1 y 3 nm

### 3.5. Dispersión Raman

La suspensión coloidal de ZnS fue sometida al experimento de dispersión Raman, utilizando un haz de luz laser 638 nm (rojo) el cual corresponde con un número de onda de  $983,57 \text{ cm}^{-1}$ , este pico está bien ubicado en el tercer orden de intensidad, ver figura 3.23. Sin embargo podemos desplazar la señal correspondiente al haz de excitación al origen, quedando una gráfica de corrimientos Raman, figura 3.24.

En ambos materiales se muestran los valores de un grupo de picos bien definidos; la figura 3.25 hace referencia al compuesto  $\text{MoS}_2$ .



Espectro Raman de ZnS

Figura 3.23: Espectro Raman de ZnS, donde se muestran los distintos números de onda característicos del espectro

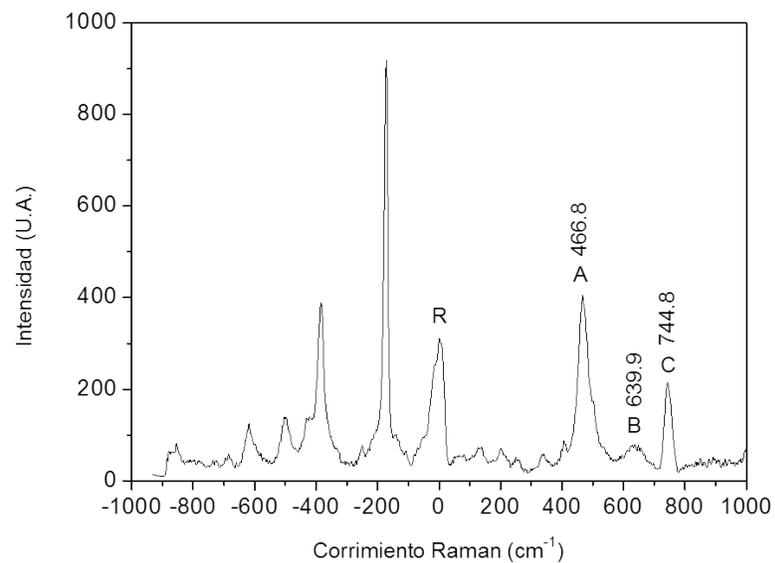


Figura 3.24: Corrimiento Raman, es posible observar las dispersiones stokes y anti-stokes las cuales tienen lugar al lado derecho e izquierdo de la dispersión Rayleigh la cual se denota con la letra R

Mientras tanto, para inspeccionar el disulfuro de molibdeno se utilizó un láser verde (532nm) y es posible observar en la figura 3.25 los picos característicos. En las figuras 3.23 y 3.25 la etiqueta R” corresponde a la frecuencia que se utilizó para ser dispersada, las demás etiquetas de números sólo son para diferenciar picos o señales dispersadas.

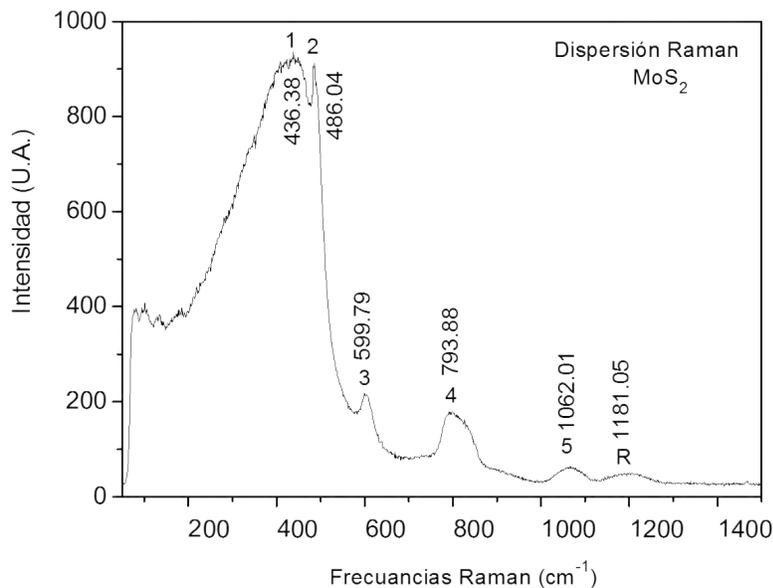


Figura 3.25: Frecuencias Raman de MoS<sub>2</sub>, donde se puede observar una gran emisión debida al agua que se encuentra en la muestra analizada (borde de elevación presente en el espectro). La luz verde cuyo número de onda es 1181 se identifica como la dispersión Rayleigh de nuestra muestra y se etiqueta con la letra R.

El equipo utilizado funciona muy establemente y está bien calibrado, así que las dispersiones encontradas suman tanto los compuestos sintetizados como sus residuales en solución química.

### 3.6. Medición complementaria, XRD

Se realizó un experimento de poner a secar la suspensión coloidal  $\text{MoS}_2$  sobre un sustrato de vidrio en atmósfera normal añadiendo capas hasta formar una película de espesor suficiente para ser analizada mediante difracción de rayos X sin ángulo rasante, el espectro que de aquí se obtuvo revela que el compuesto caracterizado previamente como  $\text{MoS}_2$  reacciona intercambiando iónicamente los azufres por oxígenos, pero formando un nuevo arreglo molecular de estequiometría  $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ .

Este nuevo compuesto en que deriva nuestro sistema originalmente en suspensión ahora presenta una estructura ortorrómbica y tres de los picos mejor definidos corresponden con una base de datos conocida como EVA-[JCP2:00-13-0345].

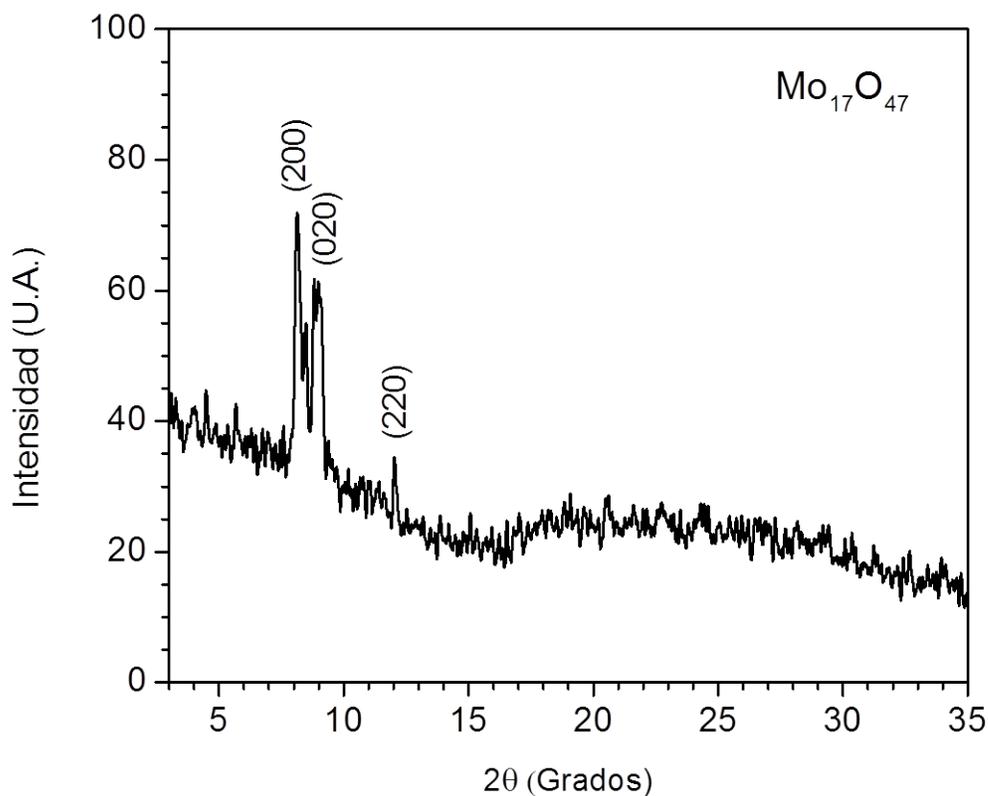


Figura 3.26: Difracción de Rayos X del  $\text{MoS}_2$  oxidado por atmósfera ambiental

# Capítulo 4

## Conclusiones

De los resultados obtenidos de esta investigación, fundamentalmente se obtuvo un proceso para sintetizar sulfuro de zinc constituido por nanopartículas o nanocristales que tienden a aglomerarse, pero que eventualmente pueden mantenerse dispersas en una suspensión coloidal. El agente dispersante utilizado es la acetilacetona. El proceso al que se hace referencia es relativamente sencillo por sus condiciones de reacción, utilizando como fuentes de iones zinc al acetato de zinc y como fuente de azufre una solución acuosa de tioacetamida 0,1M.

También fue obtenido un proceso para la síntesis de disulfuro de molibdeno con características similares por formar agregados de nanocristales. En este caso la fuente del ión molibdeno fue una sal amónica de ácido molibdico, mientras que la fuente de azufre fue similarmente la tioacetamida; para este sistema se empleo agua oxigenada al 3% como agente acomplejante.

La brecha de energía prohibida para el sistema ZnS disminuyó, contrariamente a lo esperado por efecto de confinamiento, no obstante se considera que haya un crecimiento que conlleve fases moduladas, lo que justificaría este comportamiento.

La brecha de energía para el sistema  $\text{MoS}_2$ , se comporta normalmente como un sistema confinado cuánticamente, aumentando su magnitud tanto en el tipo directo como indirecto. Sin embargo, estos incrementos son bastante elevados.

Además se pudo observar de los histogramas que los tamaños para los aglomerados de ZnS formados es de entre 10 a 12nm en un 32,91%. Pero también fue posible encontrar que el 87,32% de los aglomerados tienen tamaños de entre 8 y 16nm.

Por otro lado, 30,76% de los nanocristales de  $\text{MoS}_2$  presentan tamaños de entre 1,5 y 2nm, presentando el máximo en el histograma. En general, el 78,82% de los nanocristales presentaron tamaños de entre 1 y 3nm.

Al aislar o separar del solvente el sistema ( $\text{MoS}_2$ ) Mo-S se observó favorecida una reacción de sustitución llevando a transformarse el material en  $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ , lo cual se monitorió con un difractograma de rayos X.

Utilizando un micro Raman estable y calibrado se presentan los espectros de dispersión para las nanopartículas de ZnS en la suspensión donde fueron sintetizadas, así como para las nanopartículas de  $\text{MoS}_2$

## 4.1. Perspectivas

En lo subsiguiente se podrían integrar estos materiales en dispositivos electrónicos, como por ejemplo capas activas en transistores de películas delgadas. Para el caso del  $\text{MoS}_2$  pueden ser utilizados como semillas para crecer nanotubos de carbono por la técnica CVD.

Para ambos casos de los compuestos que se sintetizaron se ensayarán reacciones de intercambio iónico para sustituir el azufre por otro calcogenuro ya sea por medios químicos, electroquímicos o físicos como el CVD. También se pueden investigar procesos para aislar o purificar los nanocristales de la suspensión acuosa en la que se encuentran.

# Bibliografía

- [1] XIAOSHENG FANG y TIANYOU ZHAI, «ZnS nanostructures: From synthesis to applications», *Progress in Materials Science*, **56**, pp. 175–287, 2011.
- [2] GÜNTER OBERDÖRSTER y ANDREW MAYNARD, «Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy», *Particle and Fibre Toxicology*, 2005.
- [3] MIHAIL C. ROCO, The long View of nanotechnology development: the National Nanotechnology Initiative at 10 years, *Springer Science+Business Media B.V.*, (fuera de USA), 2011.
- [4] PALACIO PARADA, FERNANDO, NANOMATERIALES, *Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA)*., España.
- [5] M. EN I. DÍAZ DEL CASTILLO RODRÍGUEZ, FELIPE, Introducción a los Nanomateriales, *Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán(UNAM)*, México.
- [6] C.Y.YEH y Z.W. LU, «Zinc blende wurtzite polytypism in semiconductors», *Phys Rev B*, **46**, pp. 10086–10097, 1992.
- [7] KARAZHANOV SZ y RAVINDRAN P, «Electronic structure and optical properties of ZnX (X = O, S, Se, Te): a density functional study», *Phys Rev B*, **75:155104**, 2007.
- [8] YEH CY y WEI SH, «Relationship between the band-gaps of the zinc blende and the wurtzite modifications of semiconductors», *Phys Rev B*, **50**, pp. 2715–8, 1994.
- [9] ADACHI S y WEI SH, «Optical constants of crystalline and amorphous semiconductors: numerical data and graphical information», *Boston: Kluwer Academic*, 1999.
- [10] KARAZHANOV SZ y RAVINDRAN P, «Electronic structure and band parameters for ZnX (X = O, S, Se, Te)», *J Cryst Growth*, **287**, pp. 162–8, 2006.
- [11] QADRI SB y SKELTON EF, «Size-induced transition-temperature reduction in nanoparticles of ZnS», *Phys Rev B*, **60**, pp. 9191–3, 1999.

- [12] WELLS, A.F., «Structural Inorganic Chemistry», *Oxford, Clarendon Press*, USA, 1984.
- [13] WEINHEIM, «Lubricants and Lubrication», *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **Wiley VCH**, 2002.
- [14] «Single-layer MoS<sub>2</sub> transistor», *Nature Nanotechnology*, **6**, pp. 147–150, 2011.
- [15] «Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS<sub>2</sub>», *Nano Letters*, **10**, pp. 1271–1275, 2010.
- [16] FELDMAN Y. y WASSERMAN E., «High-Rate, GasPhase Growth of MoS<sub>2</sub> Nested Inorganic Fullerenes and Nanotubes», *Science*, **267**, pp. 222–225, 1995.
- [17] MIESSLER G. L. y TARR D. A., Inorganic Chemistry, *Pearson/Prentice Hall publisher*, **3rd Ed.**, 2004. y *Shriver, D. F. y Atkins, P. W.*, Inorganic Chemistry, *New York, W. H. Freeman*, 2006.
- [18] TOPSØE, H. y CLAUSEN, B. S., Hydrotreating Catalysis, *Science and Technology*, **Springer-Verlag**, Berlín, 1996.
- [19] PEÑA M. A., XPS en el estudio de materiales inorgánicos, *Instituto de Catálisis y Petroquímica*, **CSIC**, España.
- [20] WAGNER C. D., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy *Perkin-Elmer Corp*, **Physical Electronics Division**, USA, 1979.
- [21] TAUC, J., *Material Research*, 1968, **3**, pp. 37-46.
- [22] DÍAZ N. A. y BÁRCENA J. A., Espectrofotetría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas, *Campus Universitario de Rabanales*, Córdoba, España pp. 1–4.
- [23] DR. GÜTHER CROLLY, *FRITTSCH*, Dispersión de luz dinámica (DLS).
- [24] PÉREZ LÓPEZ J. E., «Resultados de Dispersión de Luz Dinámica en una Celda Mecánicamente Excitada», *UAM-I*, 1991.
- [25] GARDUÑO MARCIA, Fabricación de nanopartículas metálicas para aplicaciones fotovoltaicas, *Intituto Politécnico Nacional IPN*, D.F., México, 2011.
- [26] HECHT EUGENE, *Optics Addison Wesley*, **4ta. Edición**, USA, 2002.
- [27] PRINCETON INSTRUMENT, *Raman Spectroscopy Basics*.