

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnS MEDIANTE IRRADIACIÓN DE MICROONDAS: EFECTO DE LA POTENCIA Y LOS PRECURSORES DE REACCIÓN.

POR

LQI. ALEJANDRO VÁZQUEZ DIMAS

TESIS

**COMO OPCIÓN AL TÍTULO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

ENERO 2009

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnS MEDIANTE IRRADIACIÓN DE MICROONDAS: EFECTO DE LA POTENCIA Y LOS PRECURSORES DE REACCIÓN.

POR

LQI. ALEJANDRO VÁZQUEZ DIMAS

TESIS

**COMO OPCIÓN AL TÍTULO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

ENERO 2009

Agradecimientos

Al Dr. Juan A. Aguilar Garib, por su confianza, apoyo, consejos y recomendaciones para el desarrollo de este trabajo.

A los profesores de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica y a la Universidad Autónoma de Nuevo León, por brindar apoyo, equipo y material a la investigación científica.

A la Dra. Idalia Gómez por su apoyo constante y sus valiosas aportaciones, en mi formación científica, además de brindar las facilidades necesarias para el manejo de equipo del laboratorio de Materiales I de la FCQ.

A todo el personal de Materiales I (los nanohijos) por contribuir de manera muy directa en la realización de este proyecto, en especial a Israel López y Omar Cavazos, por sus valiosas contribuciones.

A la partícula más importante en mi vida, mi esposa Ruth J. Ramírez C. por confiar en mí y brindarme todo su amor, apoyo y comprensión, por estar a mi lado y dar luminiscencia a mi vida.

A TODA mi familia, en especial a mis padres, Miroslava y José Antonio, por el apoyo y la comprensión que me brindaron. A mis hermanos Olga, Yajaira, José Antonio y Javier por apoyarme en todo.

A todos ustedes muchas Gracias.

Contenido

Resumen.....	1
Capítulo 1. Introducción.....	2
1.1 Nanotecnología.....	2
1.2 Semiconductores.....	5
1.3 Nanosemiconductores.....	10
Capítulo 2. Antecedentes.....	12
2.1 Hipótesis.....	16
2.2 Objetivo general.....	17
2.2.1 Metas particulares.....	17
Capítulo 3. Materiales y métodos.....	18
3.1 Síntesis de nanopartículas de ZnS vía microondas.....	18
3.2 Caracterización.....	20
Capítulo 4. Resultados.....	22
Capítulo 5. Análisis y discusión.....	31
Capítulo 6. Conclusiones.....	42
Capítulo 7. Referencias bibliográficas.....	44
Índice de figuras.....	47
Índice de tablas.....	48

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnS MEDIANTE IRRADIACIÓN DE MICROONDAS: EFECTO DE LA POTENCIA Y LOS PRECURSORES DE REACCIÓN.

Resumen

Durante las últimas décadas el desarrollo de los nanomateriales ha permitido avances significativos en áreas como la medicina, energía, ingeniería ambiental, y biología, entre otras. Dentro de este tipo de materiales, los semiconductores, tales como el CdS, CdSe, CdTe, ZnS y ZnSe, han sido ampliamente estudiados debido a sus propiedades ópticas y eléctricas. Sin embargo, la alta toxicidad del Cd y Se, hace que las aplicaciones de dichos materiales se vean limitadas, por lo que se prefiere el uso del ZnS. Existen distintas rutas reportadas para la síntesis de nanopartículas de semiconductores, siendo la técnica de microondas la más prometedora para ser utilizada en procesos industriales debido a su bajo costo y sencillez. En el presente trabajo se muestran los resultados del estudio de la Influencia de la potencia de irradiación de microondas y de los precursores de reacción (acetato de zinc y sulfato de zinc) sobre las propiedades ópticas de nanopartículas de ZnS. Dichos resultados permiten concluir que la presencia de iones sulfato incrementa la luminiscencia de las partículas, mientras que la potencia afecta la concentración de las mismas.

Capítulo 1

Introducción

1.1 Nanotecnología

La nanotecnología como disciplina tiene sus orígenes el 29 de diciembre de 1959, en una conferencia impartida por el físico Richard Feynman, quien durante la plática titulada "*There's Plenty of Room at the Bottom*" describe el proceso de manipular átomos y moléculas individualmente. Dicha conferencia sentó las bases para el desarrollo de técnicas y procedimientos encaminados hacia el control y el entendimiento de la materia a escala de una mil millonésima parte del metro.

Aunque hasta la fecha existe una cierta ambigüedad en la definición oficial de la nanotecnología, por lo general, se entiende como el estudio y el control de la materia con dimensiones alrededor de 1 a 100 nm, escala en la cual ocurren fenómenos que permiten nuevas aplicaciones de los materiales¹.

A dicha escala las propiedades físicas y químicas de los materiales difieren de las propiedades de los átomos individuales o moléculas, pero también difieren de las partículas con tamaños superiores. La nanotecnología se enfoca directamente a entender y crear nuevos materiales, métodos y sistemas que exploten estas nuevas propiedades.

Cuando el tamaño o dimensión de un material es reducido continuamente, se provocan ligeros cambios en sus propiedades, hasta que finalmente se cae por debajo de los 100 nm, provocando cambios dramáticos. Los nanomateriales pueden entonces clasificarse de acuerdo a sus dimensiones, así por ejemplo, aquellos en los que una sola dimensión es reducida a la escala nanométrica mientras que las otras dos permanecen en mayor escala, se le conoce como una pared cuántica, si dos dimensiones se reducen a escala nanométrica quedando la otra en mayor escala se le conoce como alambre cuántico, y en el caso en que las tres dimensiones se reduzcan a escala nanométrica se le conoce como puntos cuánticos. El término cuántico se les atribuye debido a que los cambios en propiedades corresponden a la naturaleza física de la mecánica cuántica en el dominio de lo ultra pequeño².

Aunque el desarrollo de la nanotecnología como disciplina científica se ha presentado en las últimas décadas, los materiales a escala nanométrica se han utilizado desde hace miles de años. Tal es el caso del famoso pigmento azul maya³, el cual consta de moléculas de pigmento orgánico ocluidas en cavidades nanoscópicas de algunas arcillas, lo cual le confiere una estabilidad superior. Algunos vitrales medievales también cuentan con nanopartículas en su estructura, pues fueron fabricados añadiendo oro y plata al vidrio creando nanopartículas de dichos metales que les confieren coloraciones muy brillantes. Recientemente se ha encontrado también que las legendarias espadas de Damasco, cuentan con nanotubos de carbono y fullerenos entre su estructura lo cual les confiere el filo y dureza característica.

En la actualidad la nanotecnología ha permitido realizar aportaciones en ámbitos como la medicina⁴, biotecnología⁵, e ingeniería ambiental⁶, entre otros. Probando, fundamentalmente que el estudio de la nanotecnología requiere del trabajo conjunto y multidisciplinario de físicos, químicos, biólogos, ingenieros mecánicos, eléctricos y químicos.

Incluso existen en el mercado actual más de 600 productos de uso común, desde televisores y procesadores de computadoras hasta mascarillas faciales y pastas dentales cuya fabricación se basa en nanopartículas o nanotecnología⁷. Este número se ha triplicado en los últimos dos años, siendo el ramo con mayor aportación el de la salud y el cuidado personal con más de 300 productos, de los cuales los cosméticos, vestido y cuidado personal representan casi el 50% de dicho rubro. La figura 1.1 muestra la distribución de productos en el mercado actual que emplean nanotecnología.

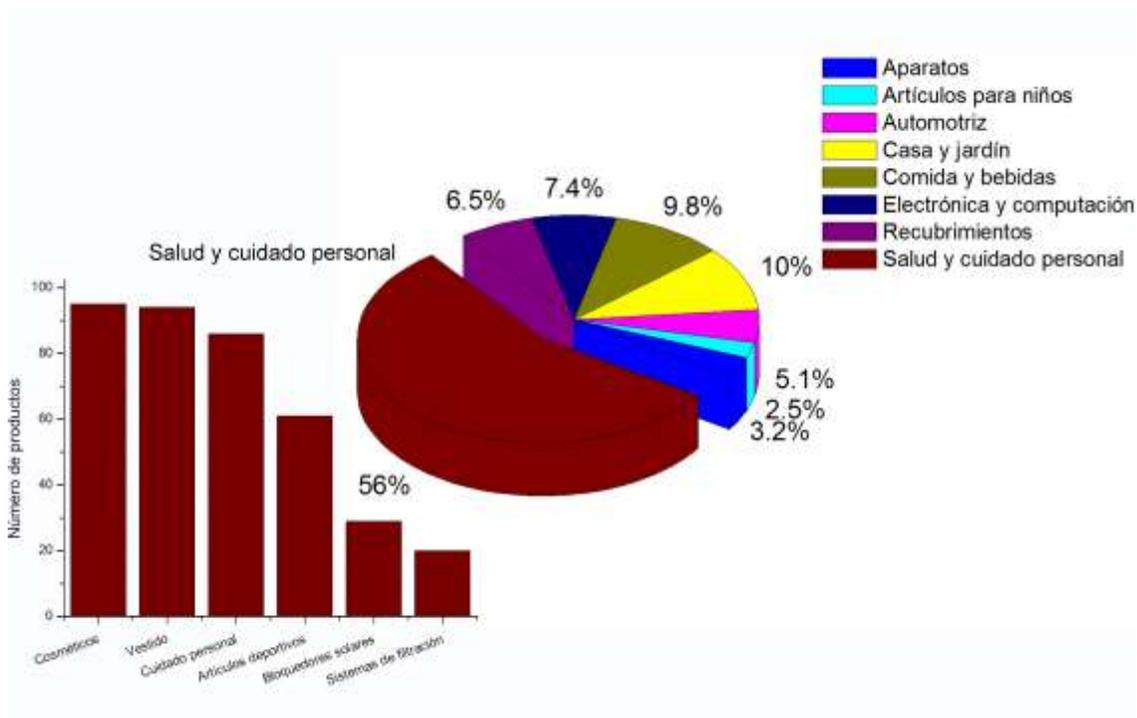


Figura 1.1. Distribución de artículos en el mercado que actualmente emplean nanotecnología (606 artículos registrados, 22 de febrero de 2008).

1.2 Semiconductores

La conductividad eléctrica en los materiales es consecuencia de las movi- lidades iónica y electrónica. Los conductores iónicos son la base para muchas cerámicas electrónicas como los sensores de gases, electrolitos sólidos y baterías de estado sólido. Las propiedades y características de los conductores iónicos, se estudian desde dos puntos de vista principales: los ingenieros eléctricos los consideran como componentes en circuitos eléctricos, que tienen valores y características específicas relacionadas con las mediciones eléctricas, los físicos, por su parte, buscan la esencia de su comportamiento, y lo refieren en términos de un

entendimiento cuantitativo de los comportamientos electrónico y iónico. Los químicos deben tomar una posición intermedia, considerando tanto los problemas del último usuario como el de ser capaces de entender los efectos de composición, estructura y propiedades como consecuencia de los comportamientos atómico y electrónico.

Se conoce que, cuando se aplica un campo eléctrico a un material, la corriente alcanza un valor de equilibrio a través de un proceso transitorio. Este valor de la corriente de equilibrio depende del número de partículas cargadas presentes y de su velocidad en presencia de un campo eléctrico,⁸ La densidad de corriente eléctrica j se define como la carga transportada a través de la unidad de área en una unidad de tiempo. Si el número de partículas cargadas por unidad de volumen es n y éstas tienen una velocidad v y una carga por partícula ze , donde z es la valencia y e la carga electrónica, la densidad de corriente eléctrica para la partícula i -ésima está dada por:

$$j_i = n_i z_i e v \quad \text{Ec. 1.1}$$

Por otro lado, la conductividad eléctrica se define por la ley de Ohm de la conductividad^{9, 10} :

$$j = \sigma E \quad \text{Ec. 1.2}$$

donde E es la magnitud del campo eléctrico; en consecuencia, se tiene:

$$\sigma_i = \frac{n_i z_i e v}{E} \quad \text{Ec. 1.3}$$

donde la velocidad es directamente proporcional a la intensidad del campo actuando localmente; esta razón se define como movilidad, cuando la intensidad

del campo eléctrico es unitaria, así, si μ_i representa la movilidad de la especie i , se cumple que:

$$\mu_i = \frac{v_i}{E_i} \quad \text{Ec. 1.4}$$

Combinando las ecuaciones (3) y (4) se obtiene que:

$$\sigma_i = (n_i z_i e) \mu_i \quad \text{Ec. 1.5}$$

o sea, la conductividad de una especie i se expresa por el producto de su concentración y movilidad.

Debido a que las velocidades están limitadas por la vibración atómica y defectos en la estructura atómica, la conductividad depende de la temperatura y la concentración de impurezas, vacancias y otros defectos⁸⁻¹¹.

Así, los materiales se pueden clasificar en tres grupos básicos de acuerdo a su conductividad eléctrica: conductores, aislantes y semiconductores. La diferencia de estos materiales se encuentra en la brecha energética existente entre sus bandas de valencia y de conducción.

En un semiconductor, la diferencia energética es lo suficientemente grande para que el proceso no se realice de manera espontánea, pero bajo la acción de un estímulo energético dicho proceso puede llevarse a cabo. A esta brecha energética entre una banda y otra se le llama energía de banda prohibida (E_g), y

varía de un material a otro¹². La Figura 1.2 muestra esquemáticamente la estructura de bandas de los materiales.

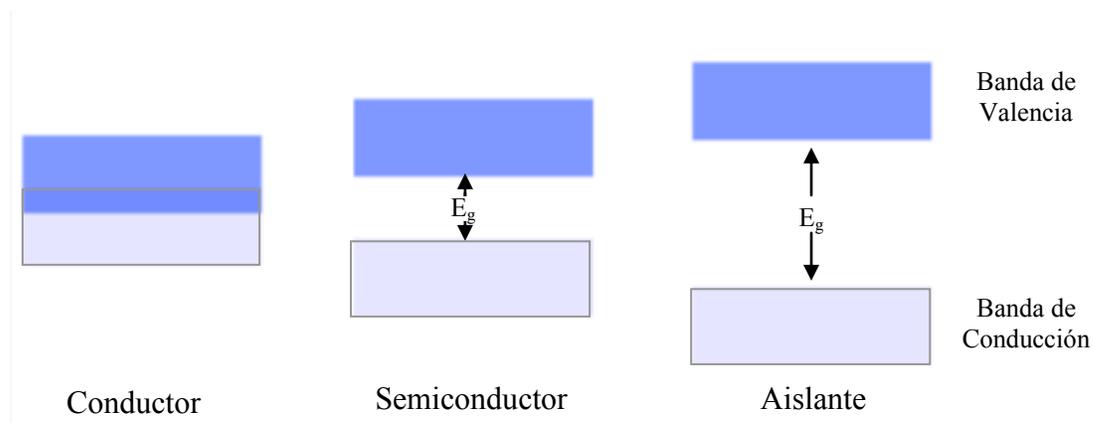


Figura 1.2. Representación esquemática de la estructura de bandas para un material conductor, semiconductor y aislante.

Ahora bien, específicamente, a los materiales que tienen una banda de energía prohibida (E_g) del orden de 1 a 4 eV se les identifica como semiconductores, en éstos, todos los electrones se encuentran en la banda de valencia y ninguno en la banda de conducción. Como la E_g es pequeña, ciertos electrones se pueden excitar térmicamente desde la banda de valencia hasta la banda de conducción o ésta también puede ocurrir aplicando un pequeño potencial, traduciéndose este fenómeno en una corriente moderada¹³.

Existen portadores positivos y negativos en un semiconductor, cuando un electrón pasa de la banda de valencia a la banda de conducción deja atrás un hueco que actúa como carga positiva y un electrón cercano puede transmitirse hacia el hueco

y llenarlo dejando otro hueco, así el hueco emigra a través del semiconductor. Cuando se añaden impurezas a los semiconductores su estructura de banda se modifica, esto se conoce como dopamiento. Cuando un átomo con cinco electrones de valencia se añade a un semiconductor, cuatro electrones participan en enlaces covalentes con los átomos vecinos, el electrón restante queda casi libre y justo por debajo de la banda de conducción; debido a esto se requiere de la aplicación de una cantidad pequeña de energía térmica para que el flujo de electrones comience a la banda de conducción, este tipo de semiconductores que poseen electrones libres se les conoce como semiconductores tipo “n” (negativo). Por el contrario, si el semiconductor está dopado con átomos con tres electrones de valencia, los tres electrones forman enlaces covalentes con los átomos vecinos y dejan una deficiencia de un electrón o hueco que caen justo arriba de la banda de valencia. Los electrones de la banda de valencia tienen suficiente energía térmica a temperatura ambiente para llenar estos niveles de impureza dejando huecos en la banda de valencia, a este tipo de semiconductores se les conoce como semiconductores tipo “p” (positivo).

En la actualidad, existen diferentes semiconductores, entre los más utilizados se encuentran el Si ($E_g = 1.11$ eV), el Ge ($E_g = 0.67$ eV) y algunos compuestos tales como GaAs ($E_g = 1.43$ eV), InP ($E_g = 1.28$ eV), CdS ($E_g = 2.53$ eV), ZnS ($E_g = 3.8$ eV) entre otros¹⁴.

Entre las principales aplicaciones de estos materiales se encuentra el desarrollo de componentes electrónicos como chips y procesadores, aunque existen otras aplicaciones como sensores, fotocatalizadores, celdas solares, entre otros.

1.3 Nanosemiconductores

Como ya se mencionó, cada semiconductor cuenta con un valor de E_g , el cual depende de la naturaleza del material, sin embargo, con el desarrollo de la nanotecnología se observó que dicho valor también depende del tamaño de partícula del material.

Se observó que a tamaños nanométricos aparecen fenómenos de confinamiento cuántico, es decir los electrones se encuentran confinados en un espacio muy reducido, aumentando sus interacciones, y la energía necesaria para llevar a un electrón de la banda de valencia a la de conducción se incrementa conforme se disminuye el tamaño de partícula¹⁵.

En base a esto se han creado semiconductores ampliando el intervalo energético para la activación y con ello el campo de aplicación de cada material. También se han desarrollado sistemas de semiconductores recubiertos con otro semiconductor diferente, lo cual produce una sinergia entre las propiedades de ambos materiales¹⁶.

Además de que un tamaño de partícula nanométrico aumenta la energía de banda prohibida, también incrementa la eficiencia de los procesos de conducción y en el caso de los catalizadores incrementa el área superficial hasta llegar incluso a los cientos de metros cuadrados por gramo.

Más recientemente se han desarrollado nuevas arquitecturas de nanopartículas que permiten optimizar los procesos fotoelectrónicos de dichos materiales. Algunas de estas formas incluyen el ensamblado como nanoflores, nanolistones, entre otros^{17, 18}.

Capítulo 2

Antecedentes

En el presente capítulo se abordan los principales trabajos que sirvieron como base para el planteamiento y desarrollo de esta investigación.

Numerosos reportes muestran la obtención de nanopartículas (Np's) de semiconductores II-VI tales como CdS, CdSe, CdTe, ZnS y ZnSe, con aplicaciones posibles en sistemas biológicos¹⁹, procesos fotocatalíticos²⁰, celdas solares²¹, entre otras. Sin embargo, debido a la alta toxicidad del cadmio y selenio, las aplicaciones de dichos materiales se ven limitadas, por lo que se prefiere el uso del ZnS.

El ZnS es un semiconductor II-VI. Generalmente se presenta bajo dos polimorfos: wurtzita y esfalerita, el primero de ellos con un valor de E_g de 3.8 eV y con mecanismo de transición directa, de la banda de valencia a la banda de conducción¹⁴.

La esfalerita es una estructura cúbica con grupo espacial $F\bar{4}3m$ y parámetro de red $a=5.4 \text{ \AA}$. Por otro lado la estructura tipo wurtzita es hexagonal con grupo espacial $P6_3mc$ y parámetros de red $a=3.8 \text{ \AA}$ y $c=6.2 \text{ \AA}$. La figura 2.1 muestra las estructuras cristalinas de los polimorfos del ZnS.

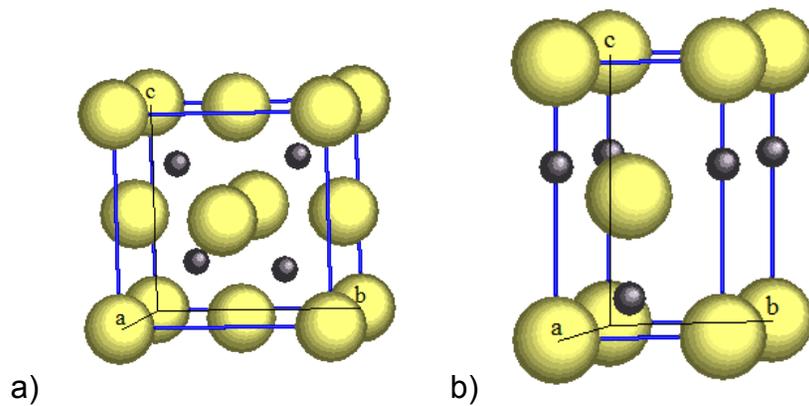


Figura 2.1 Estructuras cristalinas de los polimorfos del ZnS. a) Esfalerita,
b)Wurtzita.

Existen distintas rutas reportadas para la síntesis de Np's de semiconductores, siendo las más utilizadas la evaporación térmica,^{22, 23} Solvotermal^{24, 25} y microondas^{26, 27}(MW)

Dichas técnicas presentan ventajas y desventajas, la evaporación térmica representa costos elevados debido a las altas temperatura y sistemas de gases inertes o vacío; la técnica de solvotermal requiere tiempos muy largos de reacción, del orden de decenas de horas; la técnica de irradiación con MW, en hornos convencionales, es rápida, simple y permite una dispersión estrecha de tamaños de partícula, aunque no se tiene un control tan preciso en el tamaño y morfología como en las técnicas anteriores. Se considera en este trabajo que la técnica de MW es la más prometedora para ser utilizada en procesos industriales de síntesis de Np's debido a su bajo costo y sencillez. Además, el uso de una fuente de

microondas cuya radiación sea controlada podría generar mayor uniformidad de tamaños en las nanopartículas²⁸.

Como ya se ha mencionado, las propiedades de los nanosemiconductores muestran una dependencia significativa con el tamaño de partícula y la dispersión de tamaños. Debido a esto las propiedades ópticas de dichas partículas pueden ser utilizadas para inferir el tamaño de partícula.

Además de la obtención de tamaños nanométricos, otro reto importante es la estabilización, por lo cual, para la obtención de nanopartículas estables se requiere el uso de estabilizadores que inhiban el crecimiento y la aglomeración.

Grisaru y col.²⁹ reportaron en 2001 la síntesis de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ utilizando irradiación de microondas con 2.45 GHz de frecuencia y 900 W de potencia, en un sistema de reflujo por una hora, bajo ciclos de irradiación de 21 s encendido, 9 s apagado. La reacción se llevó a cabo en una solución de etilenglicol, sirviendo éste como estabilizador. El pH fue fijado con NaOH en un valor de 10. Se obtuvieron Np's de tamaño promedio de 6 ± 2 nm. El principal inconveniente de dicho método es el tiempo de reacción y la necesidad de acoplar el sistema de reflujo al horno de microondas, sin embargo la dispersión de tamaños fue bastante buena.

En 2006, He y col.³⁰ reportaron la síntesis de nanocristales de CdTe, mediante un programa de procesos de irradiación con microondas, el cual consiste en un calentamiento en dos pasos. El programa que arrojó mejores resultados fue

calentando a 90° C durante 60 s y posteriormente calentando a 100° C por 10 min. No especifica los radios obtenidos para cada prueba. En dicho trabajo no se reportó la manera de controlar la temperatura (condiciones de frecuencia y potencia), además se utilizó el ácido 3-mercaptopropiónico como estabilizador el cual presenta efectos tóxicos.

Panda y col.³¹ publicaron en 2006, la síntesis de Np's unidimensionales de semiconductores mediante irradiación de microondas en un horno convencional, al 60% de 650 W de potencia. Se aplicaron ciclos de irradiación de 30s (10 s encendido, 20 s apagado). Se obtuvo un buen control sobre la morfología y el arreglo de las estructuras, sin embargo, se emplearon precursores complicados y medios de reacción a base de mezclas de dimetilformamida y aminas como estabilizadores.

También en 2006, Chu y col.²⁶ reportaron un método de irradiación de microondas para la síntesis de Np's de CdSe. Dichas partículas se sintetizaron en un horno doméstico de 800 W de potencia, bajo ciclos de 15 s encendido, 6 s apagado, por espacio de 1, 2 y 3 min. El pH fue ajustado a 9.5 y se utilizó ácido cítrico como estabilizador. Se reportaron tamaños de partícula de 2 a 4.5 nm de radio.

En 2007, Vázquez y col.³² reporta la estabilización de Np's de CdS en dispersión, encontrando que la síntesis de CdS en citrato de sodio como estabilizador permite obtener tamaños de partícula menores a los 6 nm de diámetro. Las estimaciones de los tamaños se realizaron en base a datos obtenidos por espectrofotometría

UV-Vis, por comparación de valores de energía de banda prohibida. La síntesis se realizó en un horno convencional de 1000 W de potencia y 2.45 GHz de frecuencia.

En 1996 Hosokawa y col.³³ Estudia la capa solvatada de las Np's de ZnS, estableciendo que los iones presentes en dicha capa influyen en las propiedades de las partículas, sin embargo no establece claramente qué efecto ejercen sobre las propiedades de las Np's. Se establecen algunas interacciones entre la partícula y la capa de solvatación.

En el presente trabajo se propone estudiar la influencia de la potencia de irradiación de microondas y de los precursores sobre las propiedades de Np's de ZnS sintetizadas en dispersión acuosa. Dicho estudio tiene como fin establecer las condiciones de síntesis que permiten obtener las dispersiones de Np's de ZnS con mejores propiedades.

Hipótesis

- La potencia de irradiación de microondas, así como los reactivos precursores influyen sobre las propiedades de Np's de ZnS sintetizadas en dispersión acuosa.

Objetivo General

- Determinar la influencia de la potencia de irradiación de microondas y de los precursores sobre las propiedades de Np's de ZnS sintetizadas en dispersión acuosa.

Metas Particulares

- Sintetizar Np's de ZnS utilizando un microondas convencional, bajo dos niveles de potencia.
- Sintetizar Np's de ZnS utilizando un microondas convencional, partiendo de dos precursores diferentes.
- Caracterizar las Np's de ZnS obtenidas en dispersión acuosa.
- Determinar el efecto de la potencia de irradiación sobre las propiedades de las Np's obtenidas.
- Determinar el efecto de los precursores sobre las propiedades de las Np's obtenidas.
- Determinar las condiciones experimentales que permiten obtener dispersiones de Np's de ZnS con mejores propiedades.

Capítulo 3

Materiales y métodos

En el presente capítulo se describe el procedimiento empleado para la síntesis de nanopartículas de ZnS mediante irradiación de microondas, así como la evaluación del efecto de algunas variables sobre los productos obtenidos y las técnicas empleadas para su correspondiente caracterización.

3.1 Síntesis de nanopartículas de ZnS vía microondas

Con el objetivo de evaluar el efecto que ejercen tanto los precursores del ZnS como la potencia de irradiación de microondas, sobre las propiedades de las nanopartículas obtenidas, se planteó un primer diseño de experimentos factorial 2^n , el cual se muestra detalladamente en La tabla 3.1.

Tabla 3.1 Diseño de experimentos 2^n para la síntesis mediante horno convencional

Identificación Experimento	Variable	
	Precursor del catión	Potencia de irradiación (% de 1650 W)
S100	ZnSO ₄	100
O100	Zn(CH ₃ COO) ₂	100
S60	ZnSO ₄	60
O60	Zn(CH ₃ COO) ₂	60

La metodología seguida durante la experimentación consistió en preparar dos soluciones 30 mM de Tioacetamida y de una de las dos sales precursoras del catión (Acetato de zinc: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; Sulfato de zinc: ZnSO_4), las cuales se mezclaron de manera estequiométrica. Posteriormente se diluyó la muestra a un volumen de 50 mL con agua destilada. Se agregó citrato de sodio hasta obtener una concentración 2 mM y se ajustó el pH a 8 con una solución saturada de KOH. Finalmente, la mezcla se sometió a un tratamiento térmico en un horno convencional de microondas LG-intelowave de 2.45 GHz y 1650 W durante 60 segundos a distintas potencias de irradiación.

Sin embargo, los resultados obtenidos no permitieron comprobar totalmente el efecto de cada una de las variables empleadas, por lo que se planteó un segundo diseño de experimentos agregando una nueva variable, que consistía en agregar una sal extra cuyo anión coincide con aquel de las sales precursoras del Zn^{2+} , pero conteniendo un catión que no interfiere con la reacción. Las sales utilizadas fueron acetato de sodio NaCH_3COO , y sulfato de sodio Na_2SO_4 . Esto con el fin de que el anión de la sal extra corrobore las afirmaciones planteadas a partir de los datos obtenidos con el primer diseño de experimentos. La tabla 3.2 muestra detalladamente el segundo diseño de experimentos.

Tabla 3.2 Diseño de experimentos 2ⁿ para la síntesis mediante horno convencional utilizando una sal extra.

Identificación del Experimento	Variable		
	Precursor del catión	Sal extra	Potencia de irradiación (% de 1650 W)
SO100	ZnSO ₄	NaCH ₃ COO	100
SS100	ZnSO ₄	Na ₂ SO ₄	100
SO60	ZnSO ₄	NaCH ₃ COO	60
SS60	ZnSO ₄	Na ₂ SO ₄	60
OO100	Zn(CH ₃ COO) ₂	NaCH ₃ COO	100
OS100	Zn(CH ₃ COO) ₂	Na ₂ SO ₄	100
OO60	Zn(CH ₃ COO) ₂	NaCH ₃ COO	60
OS60	Zn(CH ₃ COO) ₂	Na ₂ SO ₄	60

Los experimentos se realizaron siguiendo una metodología similar a la parte anterior, con la diferencia de que se agregó la sal extra (NaCH₃COO o Na₂SO₄) en la misma proporción que la sal utilizada como precursora del catión Zn²⁺.

3.2 Caracterización

Las dispersiones obtenidas fueron caracterizadas inicialmente por medio de espectrometría UV-Vis y fotoluminiscencia, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 12 y Perkin Elmer LS 55, respectivamente. Posteriormente dichas dispersiones se analizaron, en función de la relevancia de los resultados obtenidos, por algunas de las siguientes técnicas: espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier acoplado a un dispositivo de Reflectancia Total Atenuada

(FT-IR/ATR) utilizando un equipo Perkin Elmer Paragon 1000; Difracción de rayos X empleando un equipo Siemens D5000 utilizando radiación Cu K α ($\lambda = 1.5418$ Angstroms); Microscopía de transmisión electrónica (TEM), utilizando un microscopio JEOL JEM 2010.

Capítulo 4

Resultados

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante la experimentación descrita en el capítulo 3.

La figura 4.1 muestra los espectros de absorción de UV-Vis de las dispersiones obtenidas a partir de la síntesis de nanopartículas de ZnS vía microondas, empleando el diseño de experimento de 2 variables: precursor del catión (Acetato de zinc: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; Sulfato de zinc: ZnSO_4) y potencia de irradiación (100% y 60% de 1650 W).

Los espectros de fotoluminiscencia de las dispersiones sintetizadas (O60, O100, S60 y S100) bajo las condiciones antes descritas son presentados en la Figura 4.2. Dichos espectros fueron obtenidos bajo una longitud de onda de excitación de 350 nm.

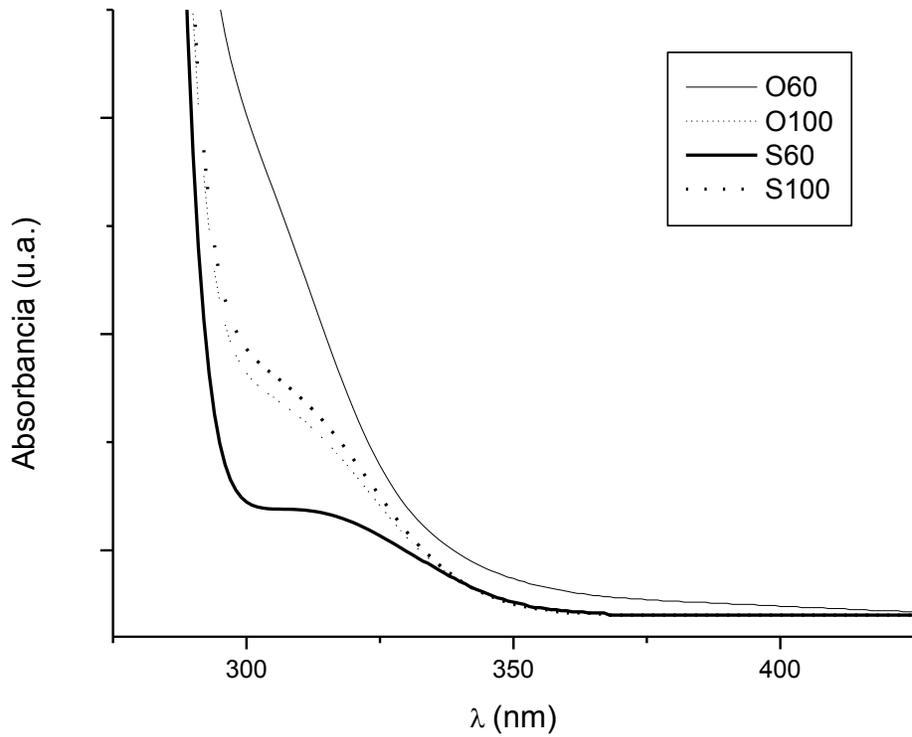


Figura 4.1 Espectros de absorción de UV-Vis de las dispersiones obtenidas

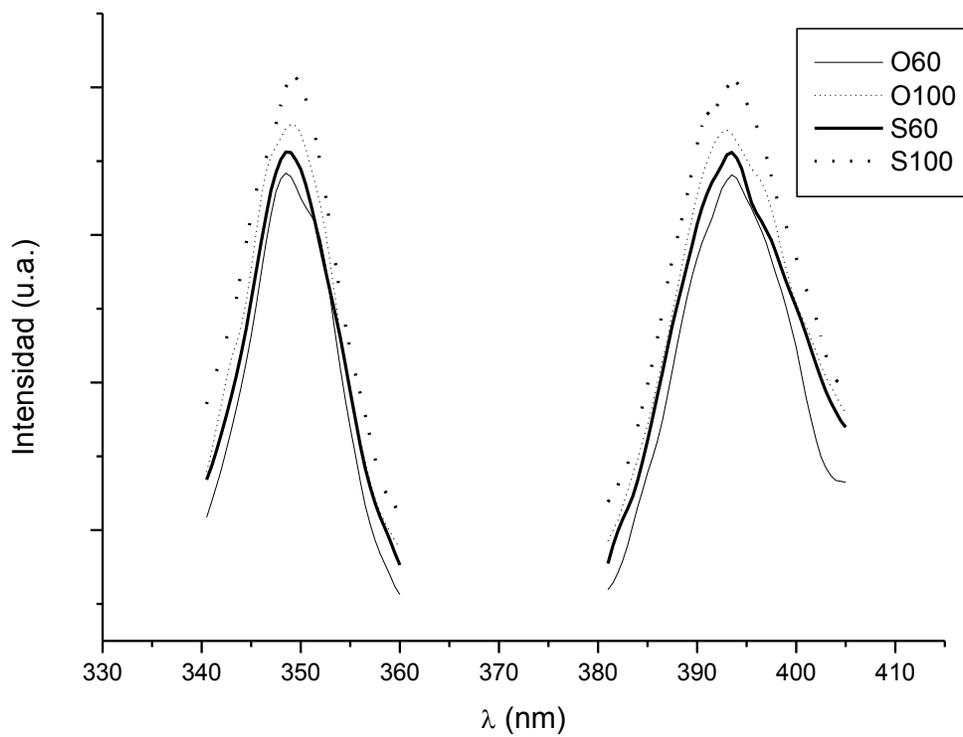


Figura 4.2 Espectros de fotoluminiscencia de las dispersiones obtenidas.

En base a los resultados obtenidos se decidió continuar la caracterización únicamente para el experimento de mayor relevancia, en este caso la dispersión obtenida a partir de ZnSO_4 mediante 100% de potencia de irradiación (S100).

Con el fin de caracterizar el producto mediante FT-IR/ATR la dispersión obtenida se llevó a sequedad mediante evaporación del solvente. El espectro de infrarrojo del sólido obtenido se presenta en la figura 4.3 en comparación con el espectro obtenido para el citrato de sodio.

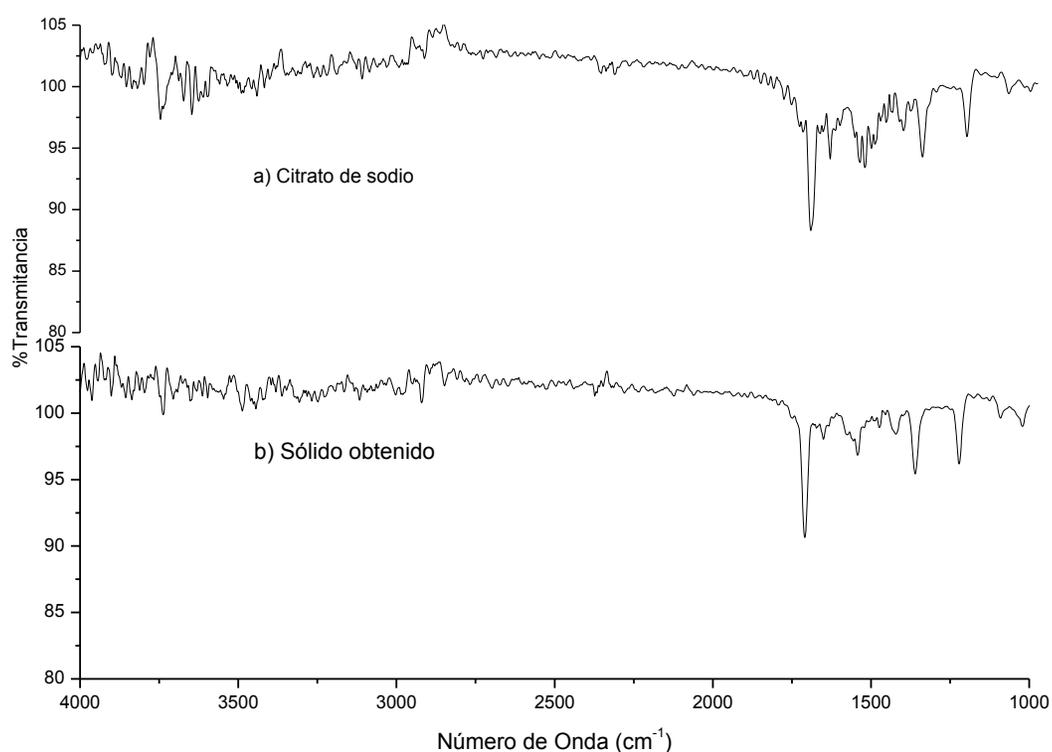


Figura 4.3 Espectros de FT-IR/ATR para a) Citrato de sodio y b) Sólido obtenido de la dispersión S100.

Se analizó el mismo sólido recuperado de la dispersión S100 por medio de difracción de rayos X, utilizando una radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5418$ Angstroms). El difractograma obtenido mediante la caracterización muestra en la figura 4.4.

La figura 4.5 muestra una micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión de la dispersión S100, así como la difracción de electrones en el recuadro. Posteriormente se realizó un análisis de tamaño de partícula utilizando un software de análisis de imagen, la distribución de tamaños de partícula es presentada en la figura 4.6.

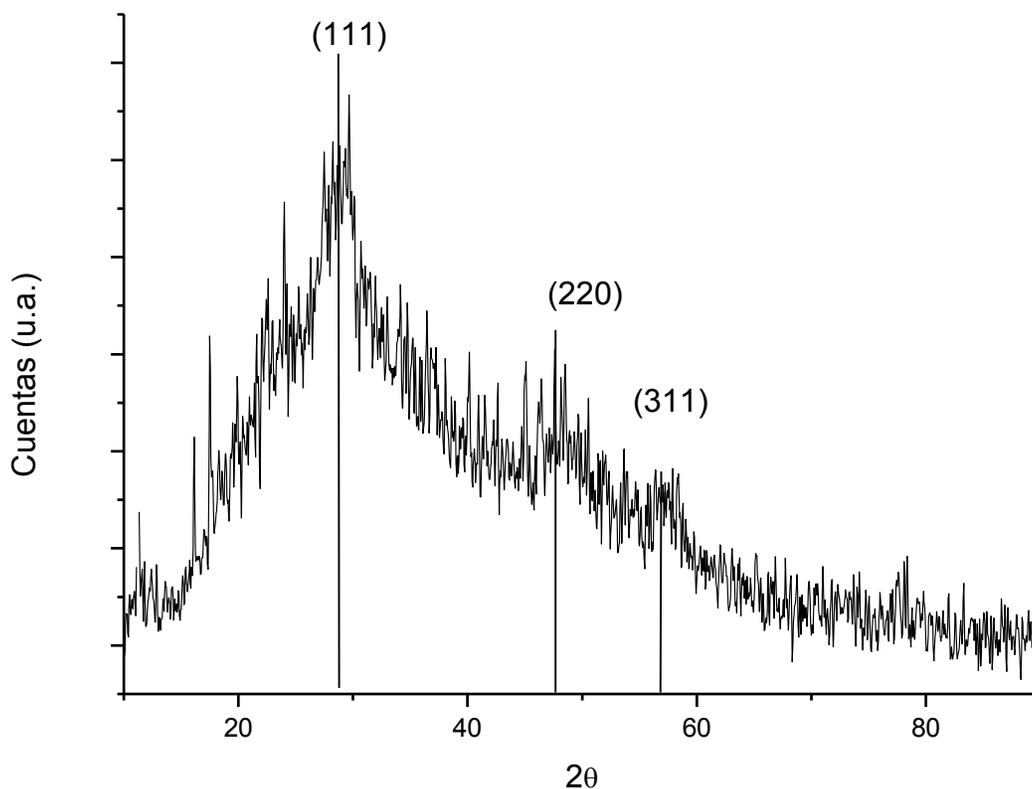


Figura 4.4 Difractograma del sólido obtenido de la dispersión S100.

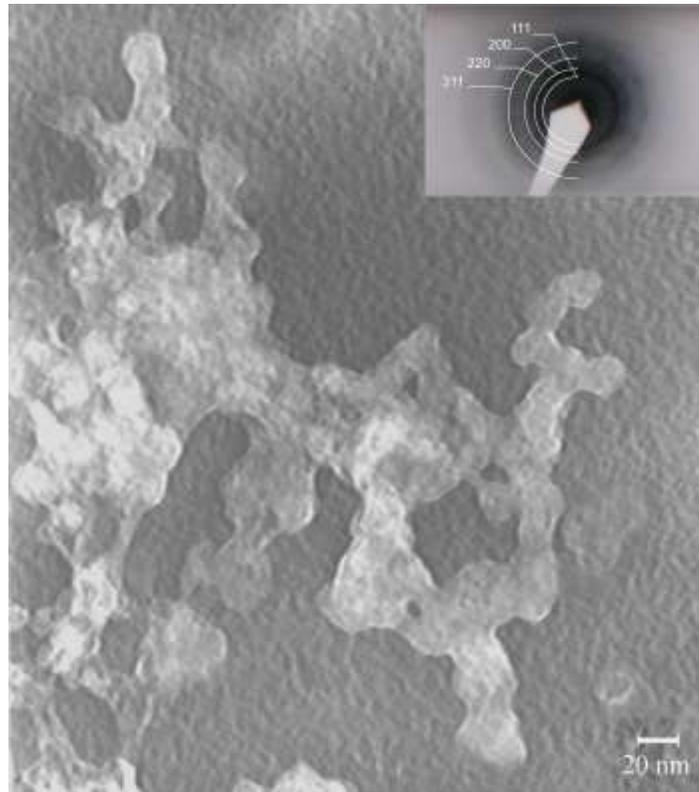


Figura 4.5 Micrografía de TEM para la dispersión S100. El recuadro muestra el patrón de difracción de electrones.

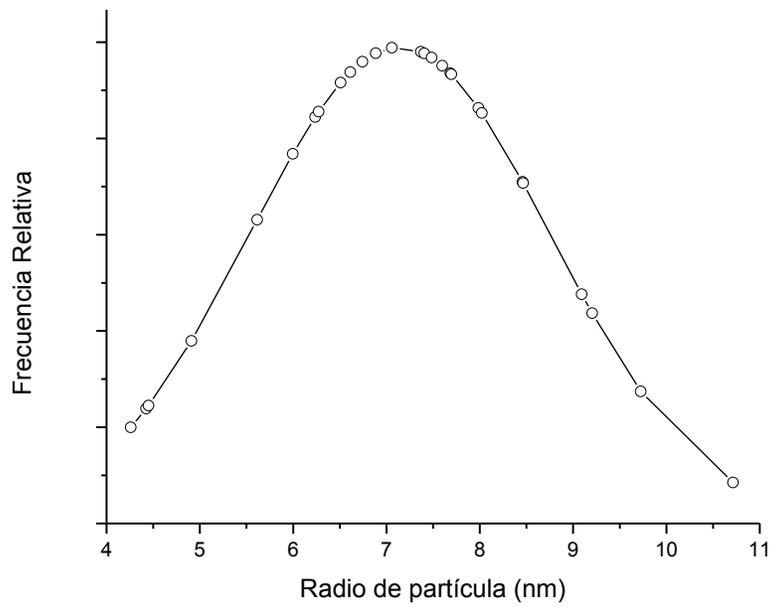


Figura 4.6. Distribución de tamaños de partícula realizada mediante software de análisis de imagen.

Debido a que los datos obtenidos mediante el primer diseño de experimentos no fueron suficientes para establecer de una manera clara el efecto que ejercen ambas variables sobre las propiedades de los productos obtenidos, se realizó un segundo diseño de experimentos (planteado en el punto 3.1, tabla 3.2) cuyos resultados se presentan a continuación.

Los espectros de absorbancia UV-Vis obtenidos para la serie sintetizada a partir de ZnSO_4 como precursor y variando la sal extra (Acetato de sodio: NaCH_3COO ; sulfato de sodio: Na_2SO_4) y la potencia (100% y 60% de 1650 W) son presentados en la figura 4.7.

Los espectros de absorbancia UV-Vis correspondientes a la serie sintetizada a partir de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ como precursor y variando la sal extra y la potencia de irradiación identificadas como: OO60, OS60, OO100 y OS100 son presentados en la figura 4.8.

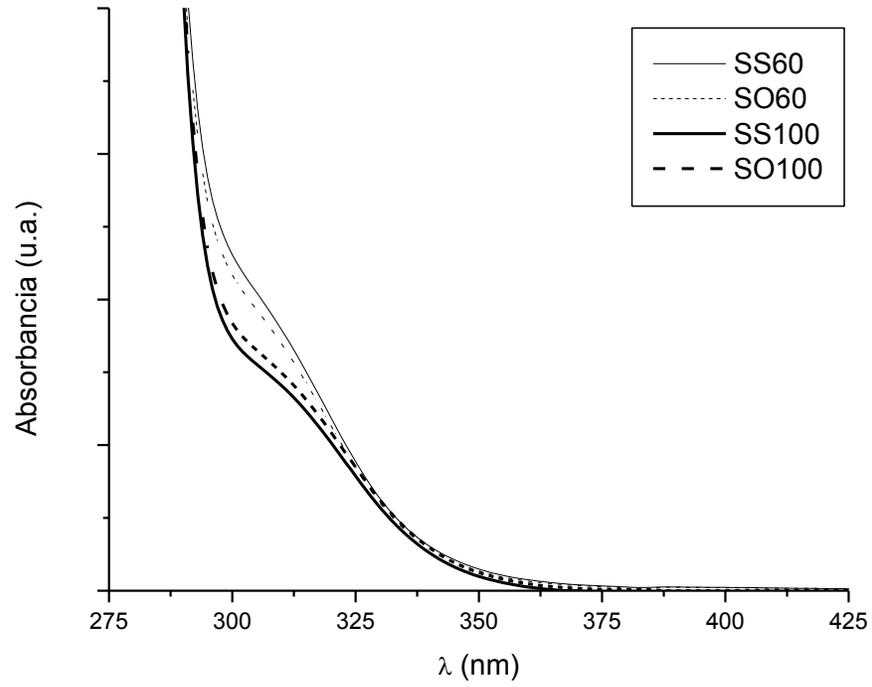


Figura 4.7. Espectros de absorbancia UV-Vis para la serie sintetizada a partir de ZnSO₄

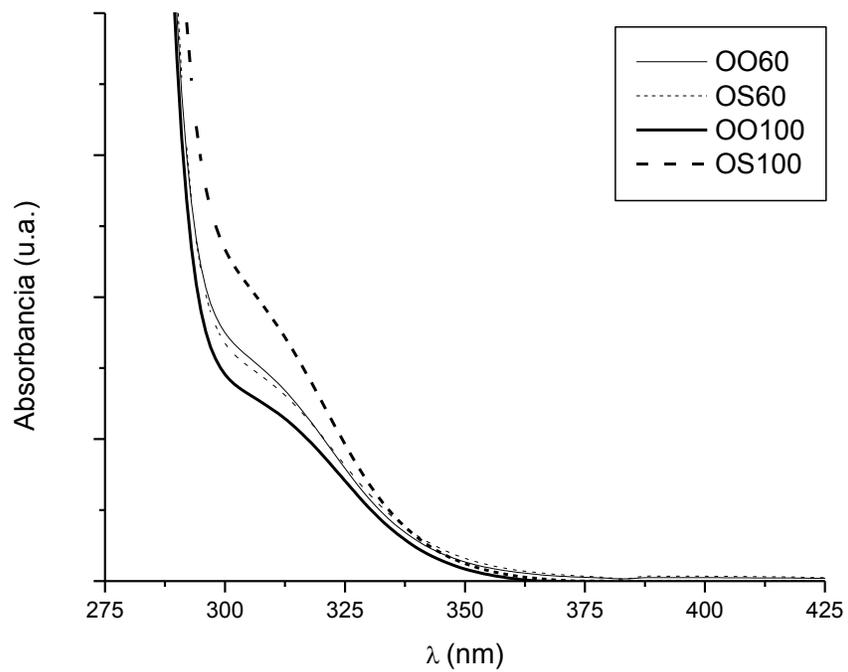


Figura 4.8. Espectros de absorbancia UV-Vis para la serie sintetizada a partir de Zn(CH₃COO)₂.

Nuevamente, se decidió continuar la caracterización en base a la relevancia de los resultados obtenidos, siendo los candidatos a continuar la caracterización la serie sintetizada a partir de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. La figura 4.9 muestra los espectros de fotoluminiscencia de dicha serie.

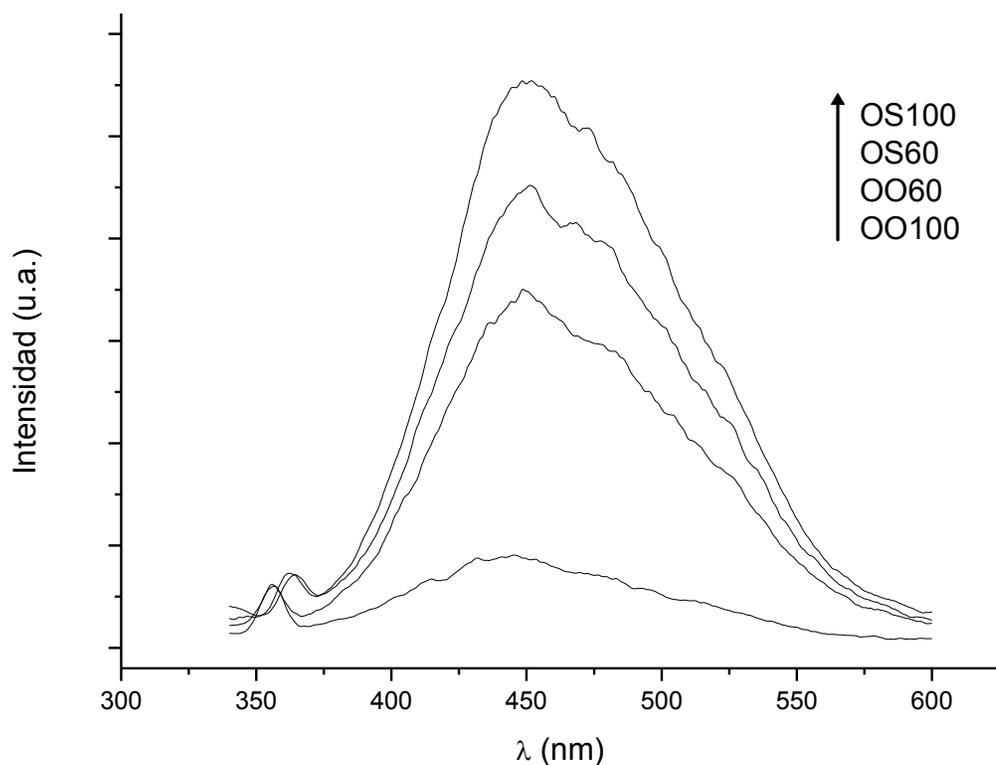


Figura 4.9. Espectros de fotoluminiscencia de la serie sintetizada a partir de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Debido a que la dispersión obtenida a partir de acetato de zinc, agregando sulfato de sodio y utilizando el 100 % de potencia presentó mayor luminiscencia, se analizó mediante TEM y se obtuvo su patrón de difracción de electrones. La micrografía es mostrada en la imagen 4.10.

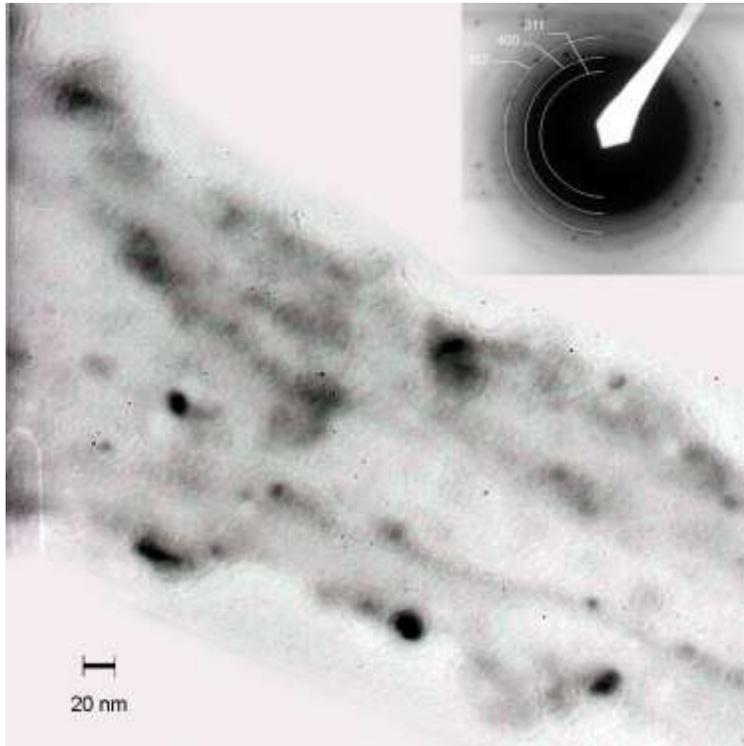


Figura 4.10. Micrografía de TEM para la dispersión OS 100. El recuadro muestra el patrón de difracción de electrones.

Capítulo 5

Análisis y discusión

En la figura 4.1 se muestran los espectros de absorción de UV-Vis de las dispersiones O60, O100, S60 y S100. Puede apreciarse que al utilizar el 100% de potencia de microondas se presenta una mayor absorción por las dispersiones de las partículas obtenidas.

Es sabido que los espectros de absorción de UV-Vis son la suma de diversas curvas gaussianas que representan las distintas transiciones electrónicas que tienen lugar al momento de irradiar las partículas con cierta energía. Además se demuestra que mientras menor es el tamaño de la partícula, dichas transiciones se tornan más evidentes en el espectro. La figura 5.1 representa esquemáticamente dicho comportamiento.

Por otro lado, el inicio de la absorción está relacionado principalmente con el valor de la energía de banda prohibida y éste a su vez con el tamaño de partícula, mientras que la altura de absorción, antes de que ésta crezca exponencialmente, se relaciona principalmente con la concentración de las partículas^{34, 35}.

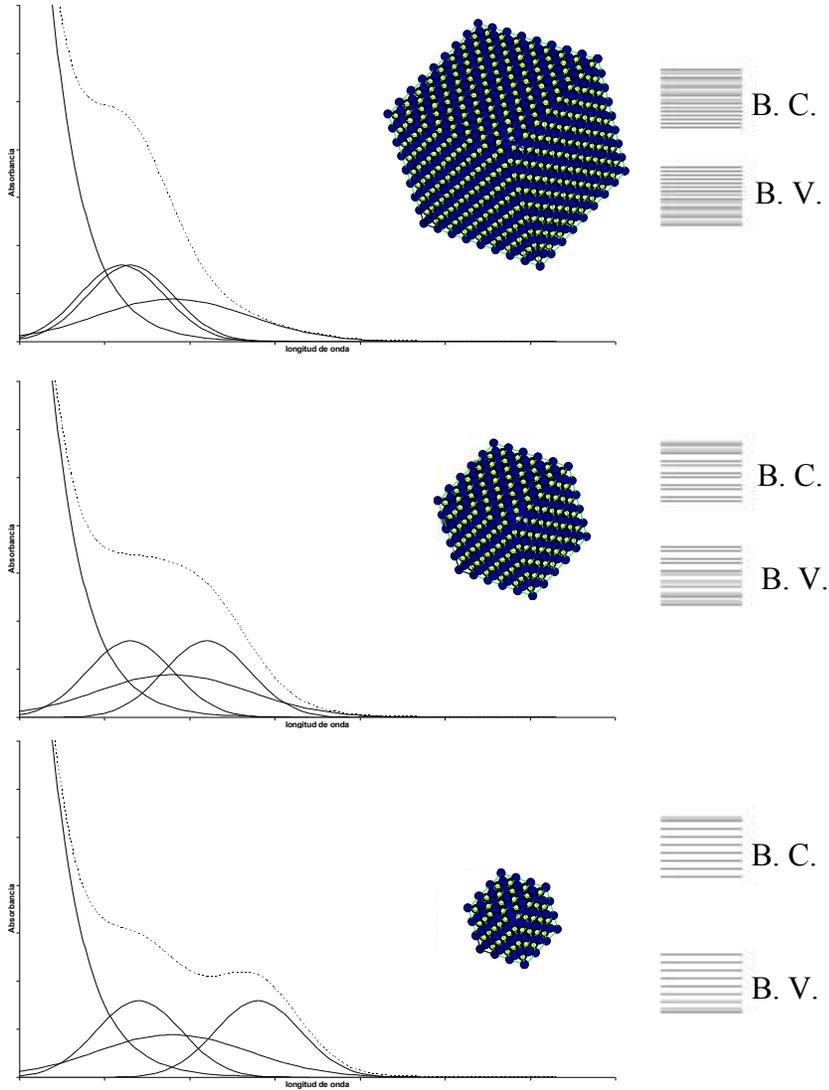


Figura 5.1 Representación esquemática de la deconvolución de los espectros para distintos tamaños de partícula.

Basándose en dichos reportes se puede establecer entonces que la síntesis mediante 100% de potencia de irradiación de microondas y utilizando $ZnSO_4$ como precursor, permite obtener una mayor concentración de partículas que la síntesis a 60% de potencia y utilizando el mismo precursor.

Este hecho se puede explicar debido a que a mayor potencia la temperatura de la mezcla de reacción aumenta de manera súbita lo cual provoca que la tioacetamida se descomponga con mayor rapidez. Dicha condición permite la producción de un mayor número de núcleos, lo cual, a su vez, se traduce en una mayor concentración de partículas en la dispersión.

En el caso de utilizar $Zn(CH_3COO)_2$ como precursor se observa un fenómeno similar, sin embargo, es apreciable también que la dispersión obtenida a 100% de potencia presenta un espectro de absorción con transiciones más evidentes que aquel obtenido de la dispersión sintetizada a 60% de potencia, lo que sugiere un menor tamaño en las partículas sintetizadas a 100% de potencia.

El valor de la energía de banda prohibida puede ser calculado extrapolando el inicio de la absorción hasta el eje x, cuando la pendiente comienza a incrementarse bruscamente. De esta manera se estima la longitud de onda en la que comienza la absorción. Dicha longitud de onda se relaciona con la energía de acuerdo a la ecuación de Plank, y por medio de la ecuación 5.1, se obtiene el valor de la energía de banda prohibida (E_g) en unidades de eV.

$$E = h \nu \quad \text{Ec. 5.1}$$

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad \text{Ec. 5.2}$$

$$E = 6.6256 \times 10^{-34} \text{ Js} \left(\frac{3 \times 10^8 \text{ m/s}}{10^{-9} \lambda (\text{nm})} \right) \left(\frac{1 \text{ eV}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ J}} \right) \quad \text{Ec. 5.3}$$

$$E_g(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)} \quad \text{Ec. 5.4}$$

Los valores de E_g calculados a partir de dichos espectros son de alrededor de 3.6 eV para cualquier condición utilizada, (figura 5.2). Dicho valor concuerda con el reportado en literatura³⁶ para el ZnS. Esto quiere decir que no se aprecian efectos de confinamiento cuántico, por lo tanto dichos valores de E_g no pueden ser utilizados para estimar el tamaño de las nanopartículas.

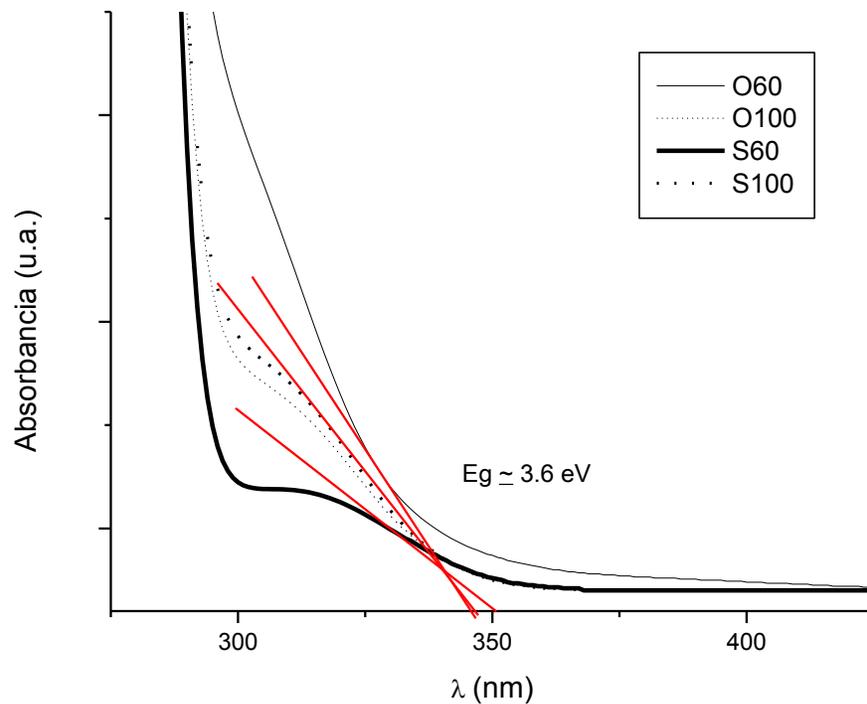


Figura 5.2. Análisis de la energía de banda prohibida.

La figura 4.2 muestra los espectros de fotoluminiscencia para las dispersiones sintetizadas. Es apreciable que aquellas obtenidas mediante el 100% de potencia muestran mayores emisiones, lo cual corrobora lo establecido por medio de los

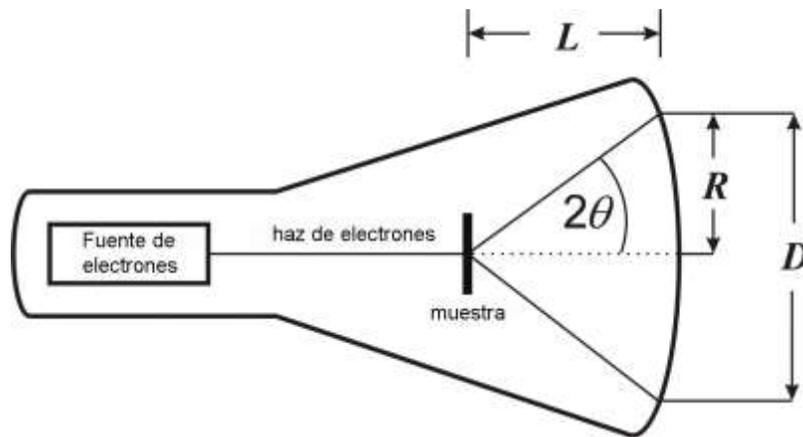
espectros de absorción, ya que la luminiscencia es una propiedad extensiva pues depende de la cantidad de partículas que son irradiadas. Entonces las dispersiones obtenidas bajo 100% de potencia son más concentradas.

Sin embargo, es apreciable también, que la emisión de las partículas sintetizadas a partir de ZnSO_4 es más intensa que en aquellas sintetizadas a partir de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, cuando se compara el mismo nivel de potencia. Esto puede ser explicado nuevamente analizando la concentración de las partículas, ya que los equilibrios laterales del Zn^{2+} con el ion acetato son más favorables que aquellos establecidos entre el Zn^{2+} y el sulfato, lo que sugiere una mayor producción de partículas al utilizar ZnSO_4 como precursor. Aún así no puede descartarse el hecho de que el ion sulfato favorezca las transiciones electrónicas de las partículas.

El espectro de infrarrojo de las partículas obtenidas a partir de ZnSO_4 a 100% de potencia se muestra en la figura 4.3 donde se observan bandas de absorción que demuestran la presencia de citrato adsorbido en las partículas, el cual estabiliza las partículas y evita la aglomeración.

En la figura 4.4 se presenta el difractograma de las partículas de ZnS . El análisis de la difracción permite confirmar la obtención de nanocristales de ZnS , debido a la obtención de difracciones correspondientes a los planos indicados. Dichas difracciones coinciden con las reportadas para el ZnS en fase cúbica (JCPDS 75-1534), además el ancho de las señales es característico de sistemas nanométricos.

Por medio de TEM se pudo analizar el tamaño y la morfología de las partículas. La figura 4.5 muestra la micrografía obtenida por dicha técnica, donde se observan aglomerados de partículas con una morfología hexagonal. Se realizó también una difracción de electrones la cual se muestra en el recuadro de la figura. El esquema 5.1 muestra la representación de la cámara para la difracción de electrones.



Esquema 5.1. Difracción de electrones.

Donde L es la distancia entre la muestra y la placa donde se registra el espectro y R es el radio de los círculos obtenidos en la placa. Por lo tanto se puede establecer que:

$$\tan 2\theta = \frac{R}{L} \quad \text{Ec. 5.5}$$

$\tan 2\theta \approx \sin 2\theta \approx 2 \sin \theta$ aproximación válida para ángulos pequeños

$$2 \sin \theta = \frac{R}{L} \quad \text{Ec. 5.6}$$

Comparando con la ecuación de Bragg se obtiene:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Ec. 5.7}$$

$$d \frac{R}{L} = n\lambda \quad \text{Ec. 5.8}$$

Donde la longitud de onda de de Broglie de los electrones acelerados está dada por:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad \text{Ec. 5.9}$$

Donde

h es la constante de plank

m y e son respectivamente, la masa y la carga del electrón

V es el voltaje aplicado para acelerar los electrones.

Finalmente se obtiene la ecuación 5.2 para la distancia entre los planos correspondientes a los círculos de difracción.

$$d = \frac{L}{R} \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad \text{Ec. 5.10}$$

La tabla 5.1 muestra las mediciones de los radios de los círculos de difracción para la muestra de ZnS, así como las distancias interplanares calculadas y los planos correspondientes a dichas difracciones y las distancias calculadas a partir

de los ángulos de difracción obtenidos de la carta de referencia JC-PDS. La distancia entre la muestra y la placa es de 30 cm y el voltaje aplicado de 200 kV.

Tabla 5.1. Radios de los círculos de difracción de electrones y planos (hkl) correspondientes.

R (cm)	d (calculada por difracción de electrones) (Å)	Plano (hkl)	d (calculada por difracción de rayos X) (Å)
0.275	3.0	(111)	3.12
0.300	2.7	(200)	2.71
0.375	2.2	(220)	1.91
0.500	1.6	(331)	1.63

Posteriormente, utilizando un software de análisis de imagen se estimó el radio promedio de las partículas, así como su desviación estándar, encontrándose un radio de 7 ± 1.6 nm. La distribución de tamaños se muestra en la Figura 4.6. Esto comprueba la obtención del ZnS en tamaño nanométrico mediante el procedimiento antes descrito. Además, dicho tamaño puede provocar las diferencias observadas en las distancias interplanares presentadas en la tabla 5.1, ya que los parámetros de red se ven afectados conforme se reduce el tamaño del cristal.

Con el fin de discernir si el ion sulfato afecta solamente la concentración de las partículas o si juega un papel determinante en los procesos de luminiscencia se realizó una serie de experimentos agregando una sal extra conteniendo al ion sulfato o acetato.

La figura 4.7 muestra los espectros de absorción para las partículas sintetizadas utilizando $ZnSO_4$ como precursor pero agregando sales conteniendo al ion sulfato y acetato. Es evidente que el agregar la sal extra no modifica de manera significativa los espectros originales.

Sin embargo, en la serie de espectros de absorción para las partículas sintetizadas utilizando $Zn(CH_3COO)_2$ como precursor, es notable el efecto que ejerce la sal extra pues aquellas que cuentan con sulfato en el medio de reacción presentan mayores absorciones que las que cuentan solo con iones acetato. La figura 4.8 muestra dichos espectros.

La figura 4.9 corrobora completamente el fenómeno observado en los espectros de absorción. Las partículas sintetizadas utilizando acetato de zinc que cuentan con iones sulfato en el medio de reacción presentan notablemente una mayor emisión que las que no cuentan con dicho ion.

De cualquier forma, dicho comportamiento puede ser debido a diferentes causas: el tamaño de partícula puede modificar las propiedades de luminiscencia de las partículas; la estructura cristalina de las partículas también ejerce un efecto sobre las propiedades ópticas; y por último la interacción de la nanopartícula con el ion sulfato.

La figura 4.10 muestra una imagen de TEM para la muestra sintetizada a partir de acetato de zinc y agregando sulfato de sodio en el medio de reacción (OS 100) la

cual presenta la mayor luminiscencia de la serie sintetizada a partir de acetato de zinc.

Debido a la calidad de la imagen no es posible realizar análisis confiables de la distribución de tamaños de partícula, sin embargo, se observan partículas con tamaños un poco menores a los 20 nm de diámetro. Por lo tanto no puede afirmarse que dichas condiciones experimentales propicien un tamaño de partícula menor que en el caso de la síntesis realizada a partir de sulfato de sodio únicamente (S 100).

El recuadro de la figura 4.10 muestra la difracción de electrones para la muestra OS 100. En el diagrama se muestran las difracciones que son consistentes con la difracción de la muestra S 100, cuya estructura cristalina corresponde a la blenda de zinc. Por lo tanto los cambios en la estructura cristalina de las partículas sintetizadas utilizando sulfato de sodio como sal extra son descartados.

Esto indica que el ion sulfato favorece las transiciones electrónicas responsables del efecto de luminiscencia. Esto puede ser explicado debido a la existencia de orbitales d en el azufre del ion sulfato que pueden capturar a los electrones de la transición de la nanopartícula favoreciendo el fenómeno de luminiscencia. La figura 5.3 representa esquemáticamente dicho fenómeno.

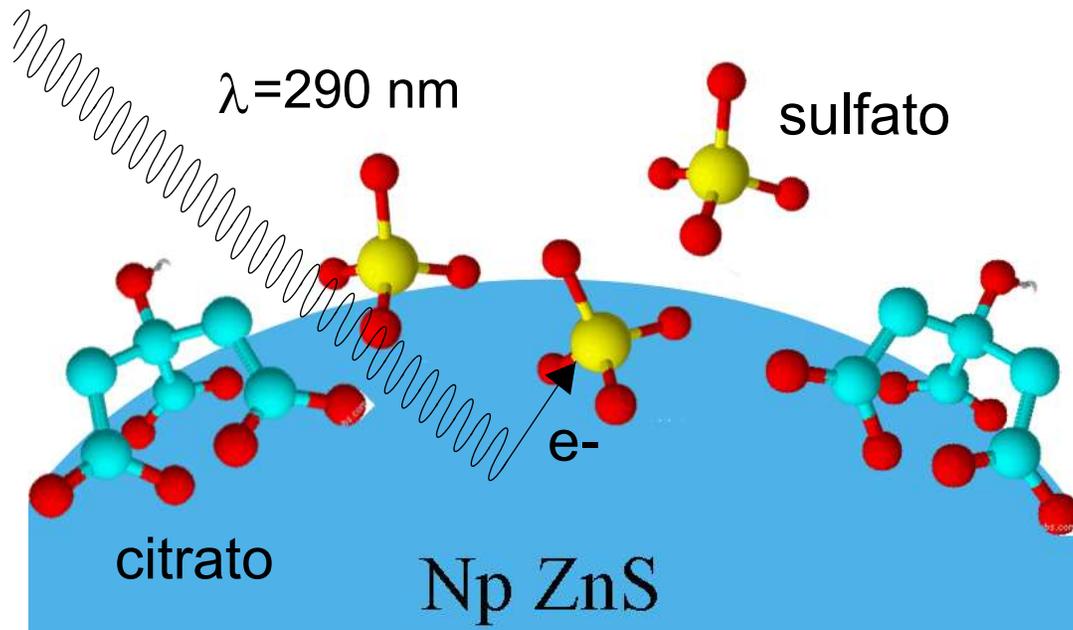


Figura 5.3. Representación esquemática. Los iones sulfatos capturan los electrones en sus orbitales d, promoviendo la excitación de los electrones en la partícula.

Capítulo 6

Conclusiones

En base a los resultados obtenidos en el presente trabajo es posible concluir lo siguiente:

1. La difracción de rayos X confirma la obtención de ZnS en dispersión acuosa mediante las condiciones experimentales descritas.
2. La potencia de irradiación y los precursores influyen sobre las propiedades ópticas de las Np's.
3. Utilizando el 100% de potencia se obtiene una mayor concentración de Np's de ZnS que al utilizar 60% de la misma, por lo que se presentan mayores absorciones y emisiones en el rango UV-Visible.
4. Las Np's sintetizadas partiendo de $ZnSO_4$ y utilizando el 100% de irradiación presentan tamaños promedio de 7 nm y morfología hexagonal.
5. Por medio de espectroscopía FT-IR se determinó la presencia de citrato adsorbido sobre las partículas.

6. La presencia de iones SO_4^{2-} en la dispersión favorece las propiedades ópticas de las Np's.

7. No se encontró evidencia de que los iones SO_4^{2-} en el medio modifiquen significativamente el tamaño ni la estructura cristalina de las partículas de ZnS.

8. La síntesis partiendo de acetato de zinc y agregando iones SO_4^{2-} permite obtener partículas con mayor luminiscencia.

Capítulo 7

Referencias bibliográficas

-
- ¹ P Gould. Nanomaterials Face Control Measures. *Nanotoday*. **2006**, 1, 34-39.
- ² C. P. Poole, F. J. Owens. Introduction to Nanotechnology. Wiley & Sons Inc. **2001**. p 226.
- ³ G. chiari, R. giustetto, J. druzik, E. doehne, G. ricchiardi. Pre-columbian nanotechnology: reconciling the mysteries of the maya blue pigment. *Appl. Phys.* **2008**. A 90, 3–7
- ⁴ S. Murugesan, T.J. Park, H. Yang, S. Mousa, R. J. Linhardt. Blood Compatible Carbon Nanotubes - Nano-based Neoproteoglycans. *Langmuir*. **2006**, 22, 3461-3463.
- ⁵ J. Lin, S. Qiu, K. Lewis, A. M. Klibanov. Bactericidal Properties of Flat Surfaces and Nanoparticles Derivatized with Alkylated Polyethylenimines. *Biotechnol. Prog.* **2002**, 18, 1082-1086.
- ⁶ Y. Xu, D. Zhao. Removal of Lead from Contaminated Soils Using Poly(amidoamine) Dendrimers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 1758-1765.
- ⁷ www.nanotechproject.org. Consultado el 08 de agosto de **2008** 16:08.
- ⁸ G. Cao. Nanostructures and Nanomaterials. Imperial College Press, **2004**.
- ⁹ W. Wang, I. Germanenko, S. M. El-Shall. Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CdS, ZnS, and Cd_xZn_{1-x}S. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 3028-3033.
- ¹⁰ H. Du, Q. G. Xu, S. W. Chin. Synthesis, Characterization, and Nonlinear Optical Properties of Hybridized CdS-Polystyrene Nanocomposites. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4473-4479.
- ¹¹ E. M. Wankhede, K. S. Haram. Synthesis and Characterization of Cd-DMSO Complex Capped CdS Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1296-1301.
- ¹² W. D. Callister. Fundamentals of Materials Science and Engineering. 5th Edition. John Wiley & Sons Inc. **2001**, 370.
- ¹³ Y. M. Chiang, D. Birnie III, W. D. Kingery. Physical Ceramics. Wiley & Sons Inc. **1997**.

-
- ¹⁴ T. Trindade. Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives. Review. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3843-3858.
- ¹⁵ A. Brian, Korgel, H. G. Monbouquette. Quantum Confinement Effects Enable Photocatalyzed Nitrate Reduction at Neutral pH Using CdS Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 5010-5017
- ¹⁶ E. Hao, H. Sun, Z. Zhou, J. Liu, B. Yang, J. Shen. Synthesis and Optical Properties of CdSe and CdSe/CdS Nanoparticles. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3096-3102
- ¹⁷ C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1025-1102
- ¹⁸ K. Soumitra, B. Satpati, P. V. Satyam, S. Chaudhuri. Synthesis and Optical Properties of CdS Nanoribbons. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 19134-19138
- ¹⁹ S. Sapra, J. Nanda, D. D. Sarma, F. Abed, G. Hodes. Blue Emission From Cysteine Ester Passivated Cadmium Sulfide Nanoclusters. *Chem. Commun.* **2001**, 2188-2189.
- ²⁰ L. García, D. Malacara, M. I. Gómez. Fotodegradación de CN⁻ con Nanopartículas de CdS. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2005**, 49, 25.
- ²¹ D-E Arafah, R. Ahmad-Bitar. Influence of Substrate Temperatura on the Processing of CdTe and CdS Thin Films. *Semicond. Sci. Technol.* **1998**, 13, 322-328.
- ²² S. Kar, S. Chaudhuri. Controlled Synthesis and Photoluminescence Properties of ZnS Nanowires and Nanoribbons. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 3298-3302.
- ²³ Y. Zhu, Y. Bando, D. Xue, D. Golberg. Nanocable-Aligned ZnS Tetrapod Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16196-16197.
- ²⁴ Q. Zhao, Z. Zhang, X. Bai. Size-selective Synthesis of Zinc Sulfide Hierarchical Structures and Their Photocatalytic Activity. *Crystal Growth & Design.* **2006**, 0, 1-6.
- ²⁵ X. Chen, H. Xu, F. Zhao, W. Lin, G. Lin, Y. Fu. Kinetically Controlled Synthesis of Wurtzite ZnS Nanorods through Mild Thermolysis of a Covalent Organic-Inorganic Network. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3100-3106.
- ²⁶ M. Chu, X. Shen, G. Liu. Microwave Irradiation Method for the Synthesis of Water-Soluble CdSe Nanoparticles with Narrow Photoluminescent Emission in Aqueous Solution. *Nanotechnology.* **2006**, 17, 444-449.

-
- ²⁷ S. Martínez, T. Serrano, M. I. Gómez, M. Hinojosa. Nanopartículas de CdS Obtenidas por Microondas. *Ingenierías*. **2006**, 9, 26-31.
- ²⁸ W. Tu, H. Liu. Continuous Synthesis of Colloidal Metal Nanoclusters by Microwave Irradiation. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 564-567.
- ²⁹ H. Grisar, O. Palchik, A. Gedanken, V. Palchik, M.A. Slifkin, A.M. Weiss, R. Hacoche. Preparation of Cd_{1-x}Zn_xSe Using Microwave-Assisted Polyol Synthesis. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4814-4815.
- ³⁰ Y. He, H. Lu, L. Sai, W. Lai, Q. Fan, L. Wang, W. Huang. Synthesis of CdTe Nanocrystals through Program Process of Microwave Irradiation. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 13352-13356
- ³¹ A. Panda, G. Glaspell, M. S. El-Shall. Microwave Synthesis of Highly Aligned Ultra Narrow Semiconductor Rods and Wires. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2790-2791
- ³² A. Vázquez. Estabilización de Nanopartículas de CdS en Dispersión. *Tesis de Licenciatura en Química Industrial, UANL-FCQ*, **2007**.
- ³³ H. Hosokawa, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida, M. Satoh. Extended X-ray Absorption Fine Structure Analysis of ZnS Nanocrystallites in *N,N*-Dimethylformamide. An Effect of Counteranions on the Microscopic Structure of a Solvated Surface. *Langmuir* **1996**, 12, 3598-3603
- ³⁴ M. Tiemann, Ö. Weiß, J. Hartikainen, F. Marlow, M. Lindén. Early Stages of ZnS Nanoparticle Growth Studied by In-Situ Stopped-Flow UV Absorption Spectroscopy. *ChemPhysChem.* **2005**, 6, 2113 – 2119.
- ³⁵ Michael Tiemann. "Early Stages of ZnS Growth Studied by Stopped-Flow UV Absorption Spectroscopy: Effects of Educt Concentrations on the Nanoparticle Formation". *J. Phys. Chem.* **2006**, 110, 23143-23144
- ³⁶ T. Trindade. Nanocrystalline semiconductors: synthesis, properties, and perspectives. Review. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3843-3858.

Índice de Figuras

Figura 1.1. Distribución de artículos en el mercado que actualmente emplean nanotecnología (606 artículos registrados, 22 de febrero de 2008).....	5
Figura 1.2. Representación esquemática de la estructura de bandas para un material conductor, semiconductor y aislante.....	8
Figura 2.1. Estructuras cristalinas de los polimorfos del ZnS. a) Esfalerita, b)Wurtzita.....	13
Figura 4.1. Espectros de absorción de UV-Vis de las dispersiones obtenidas.....	23
Figura 4.2. Espectros de fotoluminiscencia de las dispersiones obtenidas.....	23
Figura 4.3. Espectros de FT-IR/ATR para a) Citrato de sodio y b) Sólido obtenido de la dispersión S100.....	24
Figura 4.4. Difractograma del sólido obtenido de la dispersión S100.....	25
Figura 4.5. Micrografía de TEM para la dispersión S100. El recuadro muestra el patrón de difracción de electrones.....	26
Figura 4.6. Distribución de tamaños de partícula realizada mediante software de análisis de imagen.....	26
Figura 4.7. Espectros de absorbancia UV-Vis para la serie sintetizada a partir de ZnSO ₄	28
Figura 4.8. Espectros de absorbancia UV-Vis para la serie sintetizada a partir de Zn(CH ₃ COO) ₂	28
Figura 4.9. Espectros de fotoluminiscencia de la serie sintetizada a partir de Zn(CH ₃ COO) ₂	29

Figura 4.10. Micrografía de TEM para la dispersión OS 100. El recuadro muestra el patrón de difracción de electrones.....	30
Figura 5.1. Representación esquemática de la deconvolución de los espectros para distintos tamaños de partícula.....	32
Figura 5.2. Análisis de la energía de banda prohibida.....	34
Figura 5.3. Representación esquemática. Los iones sulfatos capturan los electrones en sus orbitales d, promoviendo la excitación de los electrones en la partícula.....	41