



El Saber de mis Hijos
hará mi Grandeza

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

**DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN
POLÍMEROS Y MATERIALES**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE
SULFURO DE COBRE Y SULFURO DE PLOMO**

Tesis que presenta:

Anderson Klay Romero Jaime

para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

Dirigida por:

Diana Vargas Hernández (Directora)

Santos Jesús Castillo (Codirector)

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**

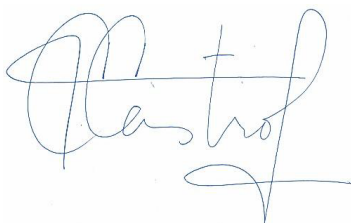


Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

La información generada en esta tesis es propiedad intelectual de la Universidad de Sonora y del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM). Se permiten y agradecen las citas breves del material contenido en esta tesis sin permiso especial del director de tesis, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente. Para la reproducción parcial o total de la tesis con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita del Director de la Tesis.

La publicación en comunicaciones científicas o de divulgación popular de los datos contenidos en esta tesis, deberá dar los créditos al DIPM, previa autorización escrita del manuscrito en cuestión del director de tesis.

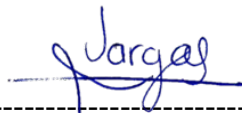
A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Castro', with a stylized flourish at the end.

Dra. Teresa del Castillo Castro

Jefe del Departamento

APROBACIÓN DE TESIS

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de doctorado de Anderson Klay Romero Jaime han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.



Dra. Diana Vargas Hernandez
(Presidente)



Dr. Santos Jesús Castillo
(Secretario)



Dra. Judith Celina Tanori Córdova
(Sinodal)



Dra. Aned de Leon Flores
(Sinodal)



Dr. José Ronaldo Herrera Urbina
(Sinodal Suplente)



Dr. Manuel Angel Quevedo López
(Sinodal Externo)

DEDICATORIAS

Dedico este trabajo con mucho cariño a: mis padres Andrés R. Romero Vázquez (†) e Iris M. Jaime Guerra. Mis hijas Claudia Lorena Romero Suárez, Carolina Romero Suárez y a mi esposa Maydel L. Suárez Galindo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Programa de Doctorado en Ciencias de Materiales del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales junto con el Laboratorio de Semiconductores, del Departamento de Investigación en Física (DIFUS) ambos de la Universidad de Sonora (UNISON), donde se me proveyó del conocimiento y la infraestructura necesaria para llevar a cabo mis investigaciones. También agradezco a los responsables los equipos especializados de caracterización que se nos facilitaron, específicamente al Laboratorio de Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), el Laboratorio de Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X del DIFUS y el Laboratorio de Espectroscopía del CIO Guanajuato. Agradezco inmensamente a mi directora de tesis: Dra. Diana Vargas Hernández y mi codirector Dr. Santos Jesús Castillo por brindarme su guía, confianza y apoyo. A mi comité de evaluación y seguimiento que me asesoró durante el doctorado: Dra. Judith Tánori Córdova, Dr. Manuel Quevedo López, Dra. Aned de León Flores y el Dr. José Ronaldo Herrera Urbina. A otros profesores y alumnos que me apoyaron durante el desarrollo de esta investigación: Dra. Milka del Carmen Acosta Enríquez, Dr. Horacio Antolín Pineda León, Ing. Roberto Mora, MsC. Julio Valenzuela Badilla, Dr. Alan German Acedo Mendoza. También agradezco en general a todos mis profesores, compañeros y amigos del Doctorado en Ciencia de Materiales, así como al personal administrativo del Dpto de Polímeros. Finalmente agradezco al CONACYT por la beca que recibí durante mis estudios a través del CVU: 785190.

Índice

Lista de figuras.....	I
Resumen.....	II
Abstract.....	III
1. Introducción	1
1.1 Objetivos	4
1.1.1 Objetivo General:.....	4
1.1.2 Objetivos particulares:	4
2. Antecedentes	5
2.1 Calcogenuros.....	6
2.1.1 Materiales de calcogenuros y su clasificación	6
2.1.2 Calcogenuros de metales de transición (TMCs).....	7
2.1.3 Calcogenuros nanoestructurados	8
2.1.4 Sulfuro de cobre.....	9
2.1.5 Sulfuro de plomo.....	11
3. Materiales y métodos	13
3.1 Síntesis de la nanoestructura núcleo-coraza de PbS-SiO ₂	13
3.2 Síntesis de nanopartículas de CuS.....	14
3.2.1 Materiales.....	14
3.2.2 Síntesis de nanoesferas de CuS (Muestra 1).....	14
3.2.3 Síntesis de nanoesferas de CuS (Muestra 2).....	14
3.3 Caracterización de las muestras	14
4. Resultados y discusión.....	16

4.1	Artículo 1 Novel route for simplified and efficient synthesis of spiky-like copper sulfide nanoballs by soft chemistry method and their basic physicochemical characterizations	16
4.2	Artículo 2 Synthesis and characterization of silica–lead sulfide core–shell nanospheres for applications in optoelectronic devices.....	27
5.	Conclusiones.....	30
6.	Recomendaciones.....	31
7.	Bibliografía.....	32
8.	Anexos.....	38
9.	Productos de la tesis.....	48

Lista de Figuras

Figura 1. Estructuras cristalinas para (a) calcocita baja, (b) calcocita alta, (c) calcocita cúbica, (d) djurleita, (e) digenita, (f) anilita y (g) covelita. Las esferas azules y amarillas son átomos de cobre y azufre, respectivamente.....	10
Figura 2.(a) Galena(PbS) en su estado natural (b) Estructura cristalográfica del sulfuro de plomo... ..	12
Figura 3. Fotografía de un microscopio electrónico de barrido	39

Resumen

En la presente investigación se describe la síntesis de nanopartículas de sulfuro de cobre y nanoestructuras núcleo-coraza de sílice-sulfuro de plomo utilizando métodos de “química suave”. Del material de sulfuro de cobre se obtuvieron dos muestras, una mediante reacción en baño de agua caliente a temperatura constante y la otra con el empleo de baño ultrasónico. En el caso de las nanoesferas núcleo-coraza de sílice-sulfuro de plomo, se usó el método de Stöber modificado, con el uso de un baño ultrasónico en lugar de agitación magnética, para obtener nanopartículas de sílice monodispersas de alta estabilidad. Estas se usaron como base para el crecimiento de nanopartículas de sulfuro de plomo por el método sonoquímico, formándose una película delgada homogénea de PbS sobre el núcleo de SiO₂. Como fuentes de cobre, plomo y azufre, se usaron soluciones de nitrato de cobre, acetato de plomo y tiourea, respectivamente. Las principales propiedades fisicoquímicas de las muestras se estudiaron utilizando diversas técnicas de caracterización. La formación de sulfuro de cobre con estructura cristalina hexagonal fue corroborada, coincidiendo con los valores reportados previamente para la covelita. La capa exterior de las partículas núcleo-coraza corresponde a PbS cúbico con distancias interplanares de 2.95 Å y 3.41 Å. Las pruebas ópticas revelaron brechas de banda prohibida de 1.69 y 2.05 eV, para las nanoesferas de CuS con emisiones de fotoluminiscencia a 421 y 430 nm. Los nanocompuestos núcleo-coraza SiO₂-PbS presentaron una energía de banda prohibida de 3.75 eV. Con base en sus propiedades, los calcogenuros sintetizados muestran posibilidades prometedoras para aplicaciones en celdas solares, catálisis y dispositivos optoelectrónicos.

Palabras clave: sulfuro de cobre(CuS); sulfuro de plomo (PbS); nanoesferas; calcogenuros.

Abstract

In the present research the synthesis of copper sulfide nanoparticles and core-shell silica-lead sulfide nanostructures using “soft chemistry” methods is described. Two samples of the copper sulfide material were obtained, one by reaction in a hot water bath at constant temperature and the other with the use of an ultrasonic bath. In the case of the core-shell silica-lead sulfide nanospheres, modified Stöber method was used, with the help of an ultrasonic bath instead of magnetic stirring, to obtain highly stable monodisperse silica nanoparticles. These were used as the basis for the growth of lead sulfide nanoparticles by sonochemical method, forming a homogeneous thin film of PbS on the SiO₂ core. As sources of copper, lead, and sulfur, solutions of copper nitrate, lead acetate, and thiourea, respectively, were used. Physicochemical properties of the samples were studied using various characterization techniques. Formation of copper sulfide with a hexagonal crystalline structure was corroborated, coinciding with the values previously reported for covellite. The shell of the core-shell particles corresponds to cubic PbS with interplanar distances of 2.95 Å and 3.41 Å. Bandgaps of 1.69 and 2.05 eV, for the CuS nanospheres with photoluminescence emissions at 421 and 430 nm were revealed in the optical tests. The SiO₂-PbS core-shell nanocomposites presented a band gap of 3.75 eV. Based on their properties, synthesized chalcogenides show promising possibilities for applications in solar cells, catalysis, and optoelectronic devices.

Keywords: copper sulfide (CuS); lead sulfide (PbS); nanospheres; chalcogenides.

1. Introducción

El vertiginoso desarrollo de la internet, las telecomunicaciones y la informatización de la sociedad a nivel mundial, ha disparado la demanda de componentes electrónicos cada vez más pequeños y potentes, impulsando profundos avances en el campo de la nanotecnología y la ciencia de materiales. Una de las líneas de investigación con mayor impacto en la evolución científico-tecnológico en la actualidad es el estudio de las propiedades fisico-químicas, electro-ópticas y aplicaciones de los semiconductores inorgánicos. Estos materiales se emplean en una extensa gama de dispositivos optoelectrónicos como celdas solares, láseres semiconductores, circuitos integrados, fotodetectores entre otros.

En el proceso de fabricación de estos elementos optoelectrónicos se han utilizado desde semiconductores tradicionales como Silicio (Si) y Germanio (Ge) hasta materiales compuestos como los calcógenos. La palabra calcógeno se emplea con referencia a los elementos del grupo 16 de la tabla periódica (S, Se y Te). Los calcógenos metálicos se basan en la unión de calcógeno con elementos metálicos en sistemas binarios o múltiples. Dentro del amplio espectro de compuestos binarios, destacan el sulfuro de cobre (CuS) y el sulfuro de plomo (PbS), los cuales, en escala nanométrica presentan propiedades físicas, químicas, ópticas y electrónicas singulares, que se diferencian considerablemente del material en bulto.

El sulfuro de cobre nanocristalino con fórmula general Cu_xS_y ha generado un gran interés en el campo de investigación de materiales semiconductores debido a su excelente comportamiento optoelectrónico [1]. Por ejemplo, se han investigado una variedad de composiciones estequiométricas de $Cu_{2-x}S$ que van desde Cu_2S rico en cobre hasta CuS rico en azufre con diferentes arreglos cristalinos, lo que lleva a una mejora de las características eléctricas y un mejor control de los valores de *band gap* en el rango de 1.2-2.0 eV [2]. Entre estos, la síntesis de sulfuro de cobre covelita (CuS) se ha desarrollado debido a sus aplicaciones en varios dispositivos como celdas solares [3], baterías de iones de litio [4], [5], catalizadores [6], [7], biosensores [8], [9], supercondensadores [10], películas delgadas [11] etc. El sulfuro de cobre se ha fabricado para formar una diversidad de materiales nanoestructurados semiconductores con múltiples formas, incluyendo nanohojas [12], nanotubos [9], nanoláminas [13], nanoflores [14], nanoplatos [15], nanodiscos [16], nanoagujas [17], esferas huecas [18], nanoesferas [19]. Varios métodos físicos y químicos han sido reportados para la síntesis de CuS, entre los que se distinguen los siguientes:

reacción en estado sólido, método hidrotérmico [19], método sonoquímico [20], síntesis coloidal [21], ruta acuosa asistida por microondas [22], aerosol asistido por deposición química de vapor [23], método solvotermal [24], etcétera. Muchos de esos procedimientos sintéticos tienen varios inconvenientes, incluyendo requisitos de alta temperatura y presión, condiciones críticas de reacción, largos períodos de reacción, altos costos de implementación y uso de precursores contaminantes. Por lo tanto, la síntesis de nanoestructuras de CuS con las propiedades deseadas mediante un método rápido y de bajo costo sigue siendo una tarea de importancia. En la presente investigación, se sintetizaron con éxito esferas de CuS de tamaño nanométrico con dos morfologías de superficie distintas: (nanobolas con puntas y esferas rugosas) a partir de nitrato de cobre, trietanolamina y tiourea como precursores utilizando la síntesis química suave a través de sonicación y baño de agua caliente. A diferencia de trabajos anteriores, por primera vez se utilizó una formulación libre de amonio en baño de agua caliente para la síntesis de nanopartículas coloidales de CuS uniformes. Además, la simplicidad del método aplicado de sonicación rápida a temperatura ambiente es notable con respecto a publicaciones anteriores de síntesis sonoquímica.

El sulfuro de plomo, por su parte, es un semiconductor que, a escala nanométrica exhibe efectos de confinamiento cuántico, lo que le permite tener múltiples aplicaciones dentro del campo de la ciencia y la tecnología tales como detectores de infrarrojo, fotorresistencias, celdas solares y transistores de películas delgadas. Como aplicaciones del sulfuro de plomo se pueden mencionar transistores de películas delgadas (TFTs, *thin film transistors*), los cuales son usados en muchas aplicaciones electrónicas, aunque los TFTs de silicio amorfo son los más comunes en matrices de cristal líquidas. Desde antiguas investigaciones en TFTs, los metales calcogenuros como el Cu₂S, CdS y CdSe han sido usados en capas de dispositivos semiconductores tipo MOS (*Metal Oxide Semiconductor*). El sulfuro de plomo es una de las películas basada en calcogenuros más estudiada por años en aplicaciones de dispositivos TFTs. Por ejemplo, se ha encontrado que el efecto de campo en TFTs basados en PbS puede ser usado para estimular la fotoconductividad y señal en proporción al ruido en dispositivos basados en PbS. Así, la fotosensibilidad de los fotodetectores basados en PbS pueden ser mejorados ajustando el voltaje de compuerta en el TFT. El PbS es un semiconductor de gap estrecho, lo cual lo hace diferente de la mayoría de los semiconductores en carácter de temperatura y dependencia de deformación del *band gap*; es conocido que el PbS es un buen candidato para dispositivos nanoestructurados. Por otra parte, el efecto de generación

múltiple de excitones fue recientemente descubierto en nano estructuras de PbS, lo cual es muy prometedor para aplicaciones con celdas solares.

Las nanopartículas de materiales semiconductores se han sintetizado mediante técnicas como la síntesis solvotermal [25], la sonoquímica [26], [27], [28], el sol-gel[29], [30], la irradiación UV [31], la ablación con láser [32], la microemulsión coloidal [33] y la precipitación química de soluciones acuosas [34]. La síntesis sonoquímica ha llamado la atención en la preparación de este tipo de materiales ya que, cuando los precursores son tratados con ultrasonido, se promueve la formación de partículas de tamaños muy pequeños debido a la cavitación acústica [35]. Además, estas nanopartículas pueden servir como base para la construcción de nanopartículas de semiconductores multicapa concéntricas comúnmente llamadas núcleo/coraza [36]. La relevancia de las nanopartículas núcleo/coraza ha aumentado exponencialmente en los últimos 20 años, ya que estas nanopartículas han emergido en la frontera entre la química de los materiales y muchos otros campos, como la electrónica [37], la biomédica [38] y la óptica [39]. Particularmente interesantes son las aplicaciones potenciales de estas nanoestructuras en electrónica, potenciando la fotoluminiscencia y la fabricación de cristales fotónicos [40], [41]. En este trabajo, se utilizó el proceso Stöber [42] para lograr una dispersión coloidal que contiene esferas monodispersas a escala nanométrica, este proceso consiste en la preparación de partículas de sílice de tamaño uniforme y controlable mediante hidrólisis y condensación de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) en una solución agua/alcohol y usando hidróxido de amonio como sistema catalizador. Para reducir el tiempo de reacción, se utilizó la técnica sonoquímica, sumergiendo la solución en un baño ultrasónico en lugar de la agitación magnética tradicional. Las nanopartículas de PbS se sintetizaron en fase acuosa usando un compuesto orgánico de azufre (tiourea) y acetato de plomo como precursores. En el caso de los agentes complejantes, la trietanolamina se combinó con ácido cítrico, un elemento orgánico muy común, de bajo costo y fácilmente biodegradable, para mejorar la adhesión y el control de depósito del compuesto. Finalmente, ambas soluciones se mezclaron y, utilizando el método sonoquímico, las nanoesferas de sílice se cubrieron con PbS, formándose las estructuras núcleo/coraza nanométricas.

El presente trabajo está organizado de forma diferente al manuscrito de tesis convencional, según los requisitos de obtención de grado del Programa de Doctorado en Ciencia de Materiales del Dpto de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora. Específicamente, los

estudiantes que cuenten con al menos dos artículos publicados y/o aceptados dentro de los 8 semestres de duración del programa podrán titularse mediante un esquema alternativo al tradicional. Atendiendo a lo anterior, la sección Resultados y Discusión corresponde íntegramente a los artículos publicados como parte de la presente investigación.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo General:

Sintetizar nanopartículas de CuS en suspensión y nanoesferas núcleo/coraza de SiO₂-PbS, mediante las técnicas de síntesis química suave y baño ultrasónico, encontrando los parámetros óptimos para obtener nanocompuestos con propiedades que permitan su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

1.1.2 Objetivos particulares:

- Establecer las condiciones óptimas para obtener las nanopartículas de CuS empleando síntesis coloidal.
- Estudiar el método de fabricación de materiales sol-gel para obtener la matriz de sílice que pueda ser empleadas como base del material CuS.
- Generar nanoestructuras de CuS mediante reacción en baño de agua caliente y con el empleo de baño ultrasónico
- Utilizar la técnica de sol-gel para obtener nanopartículas de sílice monodispersa que puedan ser empleadas como núcleo del material PbS.
- Producir nanoesferas PbS/SiO₂ tipo núcleo-coraza empleando síntesis sonoquímica.
- Difundir los resultados obtenidos, a través de la participación en al menos un congreso internacional y la publicación de un artículo en una revista indexada y arbitrada de circulación internacional.

2. Antecedentes

La disponibilidad de partículas coloidales que sean monodispersas en tamaño y forma juega un papel muy importante en el control de las propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y mecánicas asociadas con esta clase de materiales, en especial a escalas nanométricas. En estudios recientes, los coloides esféricos también se han explotado como bloques de construcción o plantillas para fabricar cristales fotónicos tridimensionales a través de una ruta de autoensamblaje [43]. La mayoría de estos análisis, sin embargo, se han limitado a dieléctricos como poliestireno y sílice porque solo estos materiales se pueden procesar fácilmente como coloides esféricos uniformes con diámetros adecuados y en cantidades copiosas. Como se muestra en una serie de investigaciones recientes, los coloides esféricos hechos de semiconductores y metales también podrían servir como bloques de construcción para cristales fotónicos con bandas prohibidas fotónicas amplias [44]. Con este fin, se han preparado coloides esféricos monodispersos a partir de una gama de semiconductores (por ejemplo, CdS, ZnS, TiO₂ y Se amorfo) y luego se cristalizaron en redes opalinas con bandas prohibidas fotónicas ubicadas en el régimen visible [45], [46]. Sin embargo, sigue siendo un gran desafío procesar metales como esferas uniformes en cantidades y diámetros controlables en el rango nanométrico 10-100 nm. En este aspecto, son significativas las posibilidades de los calcogenuros binarios CuS y PbS, cuyas propiedades físicas, ópticas y eléctricas pueden controlarse por medio de la composición elemental y la estequiometría de su distribución. El alto interés en estos materiales reside en tres aspectos claves: (1) su abundancia y bajo costo respecto a otros compuestos semiconductores; (2) sus excelentes propiedades funcionales intrínsecas, que incluyen una brecha de banda prohibida apropiada para la absorción de luz solar, una notable movilidad de los portadores de carga y propiedades plasmónicas; y (3) su versatilidad estructural, composicional y estequiométrica, especialmente para el caso del CuS. Aunque el sulfuro de plomo posee un impacto ambiental mucho mayor que el sulfuro de cobre, el uso de este material puede reducirse con el empleo de estructuras núcleo/coraza, que permiten combinar las mejores propiedades de distintos materiales para obtener los resultados deseados. En este trabajo se estudia la síntesis de nanopartículas de sulfuro de cobre y nanoesferas núcleo-coraza de sílice y sulfuro de plomo, donde se aprovecha la morfología esférica nanométrica que se puede lograr con métodos sencillos en el SiO₂ [30], fungiendo en este caso como núcleo. Por otro lado, se utilizan las propiedades electro-ópticas de una coraza exterior de PbS que, además, al tener un espesor por debajo de los 18 nm, introduce otros interesantes fenómenos, derivados del

confinamiento cuántico que amplían el campo de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos. Para una mejor comprensión del proceso de fabricación de las nanoesferas, así como de su caracterización y potenciales usos, se realiza en este capítulo una breve revisión de los principales fundamentos teóricos que sustentan la investigación.

2.1 Calcogenuros

El término calcogenuro se refiere a un material que contiene átomos de un material anfígeno (como lo son el azufre, el selenio y el telurio) como elemento no metálico, enlazados con átomos de un material metálico. Un elemento anfígeno es un elemento que tienen un estado de oxidación de -2 y pertenece al grupo VI B de la tabla periódica. En particular, el azufre (S), el selenio (Se) y el telurio (Te) encuentran aplicaciones en una variedad de dispositivos utilizados en la industria electrónica y optoelectrónica. Los materiales a base de azufre exhiben propiedades interesantes, como un alto índice de refracción, grandes no linealidades de Kerr, la capacidad de modelarse directamente mediante la exposición a la luz de banda prohibida cercana, buena transmisión en el IR más allá de 1,5 μm . Además, muchas composiciones de vidrio de calcogenuro no son higroscópicas y tienen buena resistencia química, lo que las convierte en candidatas deseables para diversas aplicaciones prácticas, como redes de Bragg de fibra, comunicación de fibra óptica y sensores de fibra de onda evanescente. Los materiales a base de selenio encuentran amplias aplicaciones en rectificadores, células solares, exposímetros fotográficos, xerografía y agentes anticancerígenos. También se utiliza en la industria del vidrio para eliminar burbujas y eliminar tintes indeseables producidos por el hierro. Además, el selenio también tiene una alta reactividad frente a una gran cantidad de productos químicos que pueden explotarse potencialmente para convertir el selenio en otros materiales funcionales como CdSe, ZnSe, Ag₂Se, etc. Los materiales a base de selenio en forma amorfa se utilizan para aplicaciones biomédicas y de imagen. En forma cristalina, su combinación con otros materiales como el plomo (Pb), el Cobre (Cu). y el indio (In) se usa ampliamente para aplicaciones fotovoltaicas y de fotodetección.

2.1.1 Materiales de calcogenuros y su clasificación

La palabra "calcógeno" significa "materiales formadores de minerales" y se deriva de una combinación de la palabra griega *khalkós* que significa principalmente cobre (mineral o moneda), y la palabra griega latinizada *genes*, que significa nacido o producido. Los calcogenuros son compuestos químicos que consisten en al menos un anión calcógeno y al menos un elemento

electropositivo más. Los calcogenuros a veces se denominan elementos de la familia del oxígeno e incluyen sulfuros, selenuros y telururos, y el elemento radiactivo polonio (Po). A menudo, el oxígeno se trata por separado de los otros calcógenos, a veces incluso excluidos del alcance del término "calcógeno", debido a su comportamiento químico muy diferente del azufre, el selenio, el telurio y el polonio. Los compuestos calcógenos más comunes incluyen: azufre (S), selenio (Se) y telurio (Te). En particular, los materiales basados en S encuentran aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos. Los materiales a base de Se se utilizan más comúnmente para aplicaciones de imágenes y biomédicas. También encuentran aplicaciones para sensores selectivos de iones y células solares modernas. Los materiales basados en Te se utilizan ampliamente en dispositivos de memoria basados en detectores infrarrojos y de cambio de fase. Los derivados del calcógeno son conocidos para todos los elementos del grupo principal excepto los gases nobles. En la mayoría de los casos, sus estequiometrías siguen las tendencias de valencia clásicas, por ejemplo, SiS_2 , B_2S_3 y Sb_2S_3 . Las estructuras de muchos de los materiales del grupo principal están dictadas, no por un empaquetamiento cerrado, sino por enlaces covalentes direccionales [47]. Al calcógeno se le asignan estados de oxidación positivos para haluros, nitruros y óxidos. Estos compuestos, por ejemplo, SCl_2 , generalmente no se clasifican como calcogenuros.

2.1.2 Calcogenuros de metales de transición (TMCs)

Los TMCs más investigados son los calcogenuros de zinc (ZnS , ZnSe , ZnTe), cadmio (CdS , CdSe , CdTe), MoS_2 y mercurio (HgCdTe). Los calcogenuros de metales de transición se presentan con muchas estequiometrías y muchas estructuras. Las más importantes son las estequiometrías simples, como 1:1 y 1:2. Los TMCs exhiben un comportamiento no iónico altamente covalente indicado por su estructura de blenda de zinc o wurtzita. En el primer caso, los átomos de sulfuro se empaquetan en simetría cúbica y los iones Zn^{2+} ocupan la mitad de los huecos tetraédricos dando como resultado una estructura diamantina. En el segundo caso, a saber, la estructura de wurtzita, las conectividades de los átomos principales son similares (tetraédricas), pero la simetría del cristal es hexagonal. Un tercer motivo para los TMCs es la red de arseniuro de níquel, donde el metal y los calcogenuros tienen cada uno una coordinación prismática octaédrica y trigonal, respectivamente. Este motivo está comúnmente sujeto a la no estequiometría. Entre los monosulfuros se encuentran algunos minerales y menas como las calcopiritas (FeS) y pigmentos como el sulfuro de cadmio. Estos pueden clasificarse además como mono y di-calcogenuros sobre la base de las configuraciones de enlace con los metales de transición. Los monocalcogenuros

metálicos (MC) tienen la fórmula MC, donde "M" es un metal de transición y "C" es uno de los calcogenos: S, Se o Te. Los dicalcogenos metálicos (MDCs) tienen la fórmula MC₂, donde "M" es un metal de transición y C se refiere al elemento S, Se o Te. Los MDCs más comunes son sulfuros diamagnéticos insolubles que exhiben propiedades semiconductoras. Los más importantes incluyen el disulfuro de titanio investigado en prototipos de cátodos para baterías secundarias, explotando su capacidad de sufrir intercalación reversible por litio. El disulfuro de molibdeno (también llamado molibdenita es el principal mineral de molibdeno) ha sido objeto de muchas investigaciones, se utiliza como lubricante sólido y catalizador para la hidrosulfuración. Los diteluros y diselenos correspondientes son conocidos y necesitan más investigaciones para aplicaciones. Los MDCs suelen adoptar estructuras octaédricas similares a CdI₂ o estructuras prismáticas trigonales como las de MoS₂. La fuerte unión entre el metal y los ligandos de calcogeno contrastan con el débil enlace calcogeno-calcogeno entre las capas. Estas fuerzas de unión contrastantes permiten que estos materiales participen en la intercalación con metales alcalinos. El proceso de intercalación va acompañado de transferencia de carga, reduciendo los centros M(IV) a M(III). A diferencia de los dicalcogenos metálicos clásicos, la pirita de hierro (FeS₂), un mineral común, generalmente se describe como compuesta por Fe²⁺ y el anión persulfido S₂²⁻. Los átomos de azufre dentro del dianión de disulfuro están unidos mediante un enlace S-S corto. Los disulfuros de metales de transición tardíos como Mn, Fe, Co y Ni casi siempre adoptan la pirita o el motivo de marcasita relacionado, en contraste con los metales tempranos como V, Ti, Mo y W, que adoptan el estado de oxidación 4⁺ con dos di-aniones de calcogeno.

2.1.3 Calcogenos nanoestructurados

Los nanocristales (NC) o puntos cuánticos (QD) de los semiconductores IV-VI PbS, PbSe y PbTe proporcionan propiedades únicas para investigar los efectos del confinamiento fuerte en electrones y fonones. Los materiales de PbSe y PbS en bulto tienen una estructura cristalina cúbica (sal de roca) y una brecha de banda directa estrecha (0,28–0,41 eV a 300 K), degenerada cuatro veces en el punto L de la zona de Brillouin. Su alta constante dieléctrica ($\epsilon=18,0-24,0$) y las pequeñas masas efectivas de electrones y huecos ($<0,1 m^*$; m^* : masa de electrones libres) crean excitones con un radio de Bohr efectivo relativamente grande ($\alpha_B(\text{PbSe})=46$ nm, ocho veces mayor que la de CdSe). Los estudios ópticos interbanda de PbSe NC coloidal revelan transiciones excitónicas de borde de banda bien definidas que se ajustan entre 0,3 y 1,1 eV, un pequeño cambio de Stoke

y tiempos de vida de subnanosegundos y nanosegundos para las transiciones intrabanda e interbanda, respectivamente. En PbSe, los radios de Bohr del electrón, hueco y excitón son 23, 23 y 46 nm, respectivamente. Estos grandes radios permiten lograr un fuerte confinamiento en estructuras relativamente grandes. Por lo tanto, los QD de los materiales IV-VI pueden tener propiedades que reflejen todos los beneficios del confinamiento cuántico fuerte, con una influencia reducida de los efectos superficiales; para el mismo nivel de confinamiento que el de los QD de los materiales II-VI o III-V, la relación superficie-volumen puede ser bastante baja en los materiales IV-VI. Además, estos grandes radios de Bohr también permiten que los materiales se fabriquen con un confinamiento cuántico mucho más fuerte que el que es posible con los materiales II-VI o III-V [12]. De hecho, los estudios de QD IV-VI extremadamente confinados han revelado que estos materiales tienen modos de vibración únicos [13], pueden exhibir un acoplamiento electrón-fonón extremadamente débil [14], tienen energías de intercambio y de Coulomb insignificantes [15] y pueden tener una brecha de banda independiente de la temperatura [16]. Los puntos cuánticos de sal de plomo se encuentran entre los pocos materiales que pueden proporcionar transiciones electrónicas cuantificadas por tamaño en longitudes de onda infrarrojas tecnológicamente importantes. Estas estructuras pueden encontrar uso en aplicaciones optoelectrónicas, así como en aplicaciones biofísicas como la microscopía de fluorescencia. Se han producido QD monodispersos de PbS [17] y PbSe [18] en hosts de vidrio. Sin embargo, algunas aplicaciones se beneficiarán de la procesabilidad de las soluciones coloidales. El grado de confinamiento de los portadores de carga puede ser muchas veces mayor que en la mayoría de los semiconductores II-VI y III-V, y las nanoestructuras de sal de plomo pueden ser los únicos materiales en los que las energías electrónicas están determinadas principalmente por el confinamiento cuántico.

En específico este trabajo se centrará en dos calcogenuros binarios comunes y de amplio uso, el sulfuro de cobre (covelita) y el sulfuro de plomo (galena) los cuales se abordarán detalladamente a continuación.

2.1.4 Sulfuro de cobre

El sulfuro de cobre (Cu_{2-x}S) es probablemente el calcogenuro binario más complicado, en términos de evaluar su fase cristalina, y la nomenclatura utilizada es algo confusa. Desde el punto de vista de las aplicaciones, es fundamental ajustar con precisión la fase cristalina porque las propiedades

de los compuestos de Cu_{2-x}S son sensibles tanto a la estequiometría de Cu-S como a la estructura cristalina. El sistema binario Cu-S exhibe un rico diagrama de fase [48] y es conocido por su diversidad de fases cristalinas, que se componen de numerosas composiciones no estequiométricas en un amplio rango. Hay siete fases cristalinas dominantes (mostradas en la Fig. 1 a-g) en el sistema Cu-S, que se distinguen entre sí según el contenido de Cu: baja calcocita (monoclónica $\text{Cu}_{2.0-1.997}\text{S}$), alta calcocita (hexagonal $\text{Cu}_{2.0-1.94}\text{S}$), calcocita cúbica (Cu_2S), djurleita ($\text{Cu}_{2.0-1.97}\text{S}$ – $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$), digenita (Cu_9S_5 o $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$), anilita (Cu_7S_4 o $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$), y covelita (CuS). Estas estructuras cristalinas se caracterizan por hcp o fcc (también conocido como empaquetamiento cerrado cúbico) de átomos de azufre (S), con átomos de Cu que ocupan varios sitios intersticiales.

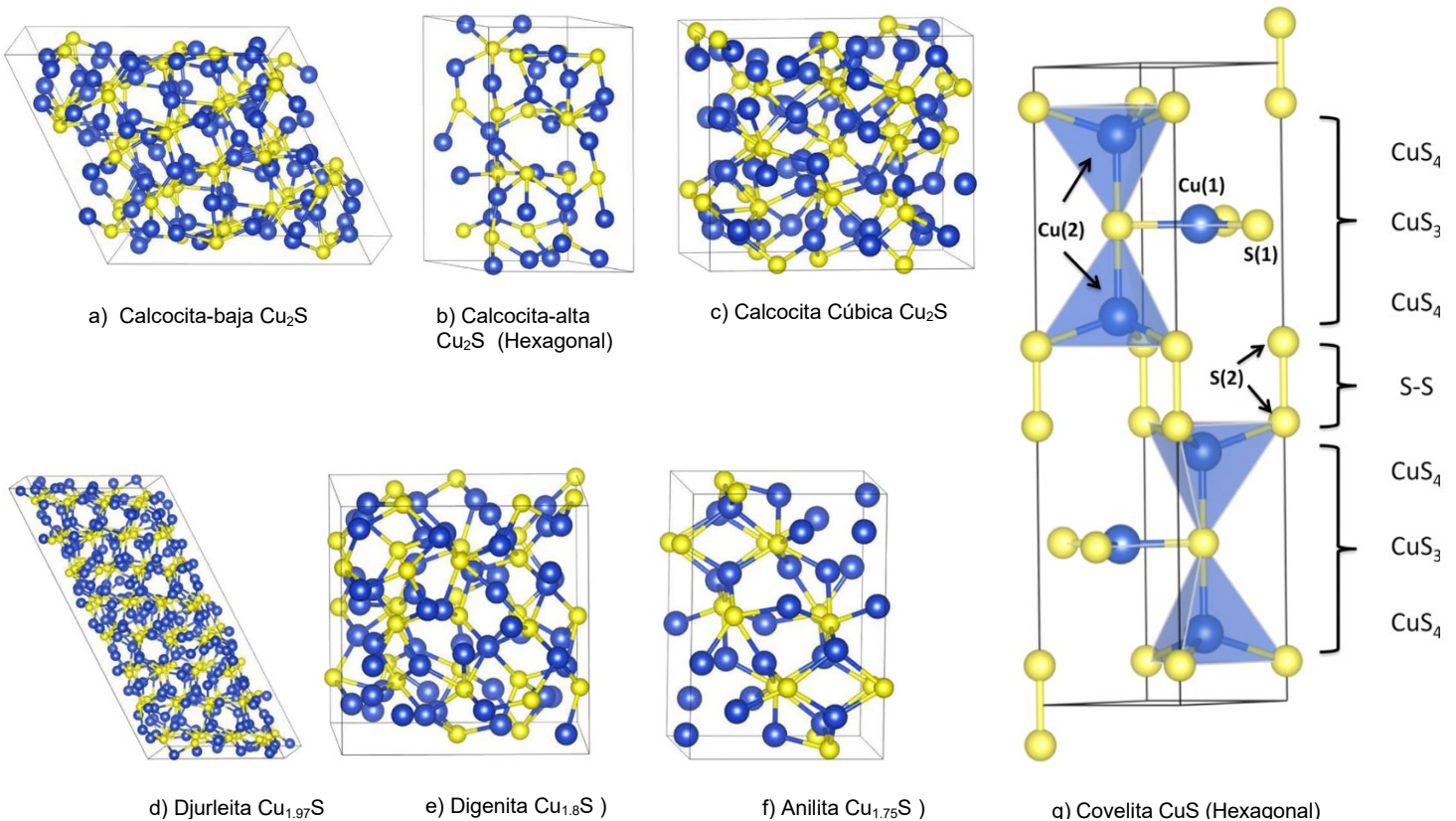


Fig. 1 Estructuras cristalinas para (a) calcocita baja, (b) calcocita alta, (c) calcocita cúbica, (d) djurleita, (e) digenita, (f) anilita y (g) covelita. Las esferas azules y amarillas son átomos de cobre y azufre, respectivamente.

La complejidad de estas estructuras cristalinas ha llevado a un problema desafiante y de larga data para dilucidar la estructura de las diversas formas minerales de Cu_{2-x}S , principalmente porque las posiciones de los átomos de Cu dentro de la subred compacta de átomos de S no están bien definidas. A temperaturas elevadas, los átomos de Cu son inusualmente móviles, lo que convierte

al Cu_2S en un conductor parcialmente iónico. Además, las transformaciones que involucran la disposición de los átomos de S de empaquetamiento cúbico a hexagonal (y viceversa) son extremadamente lentas (particularmente a bajas temperaturas), lo que conduce a una serie de fases metaestables de Cu_{2-x}S , todas las cuales exhiben un carácter electrónico de tipo *p*. como resultado del dopaje por vacancia de Cu. Estas vacantes pueden formarse por la pérdida de Cu a oxígeno o dióxido de carbono en una superficie libre o en un límite de grano. En general, se entiende que la concentración de vacantes (es decir, huecos) en Cu_{2-x}S depende de la estequiometría y aumenta con el número de vacantes de Cu(*x*), con densidades de portadores notificadas normalmente del orden de 10^{21} cm^{-3} .

2.1.5 Sulfuro de plomo

El sulfuro de plomo es un material semiconductor binario del grupo IVA–VIA, también denominado galena, es una sustancia oscura, insoluble en agua y ácidos débiles que se forma fácilmente a partir de otras sales de plomo y sulfuros. Su fórmula química es PbS , pertenece a la familia de sulfuros. Se ha usado como semiconductor tipo-p en celdas solares y fotodetectores. Tiene un peso molecular de 239.27 g/mol, contiene 86.6% plomo y 13.4% azufre, según las propiedades físicas y químicas reportadas del PbS . El mineral de sulfuro de plomo en estado natural se conoce comúnmente como galena, este es un mineral del grupo de los sulfuros. Los yacimientos de galena casi siempre tienen un origen de tipo magmático hidrotermal, formándose por consolidación de los residuos del magma que quedan después de la formación de rocas como los granitos y las pegmatitas; en estos casos, el mineral aparece asociado a esfalerita, argentita, cuarzo y fluorita (Figura Fig. 2a). Es un compuesto isométrico, forma una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) (Figura Fig. 2b) con los siguientes parámetros de red: $a=b=c=5.9237 \text{ \AA}$ y los ángulos $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. La celda unitaria posee 8 átomos, un volumen de 207.8639 \AA^3 , densidad atómica de $0.0385 \text{ átomos/\AA}^3$ y un factor de empaquetamiento del 54.97%. La densidad del material es de 7.6455 g/cm^3 . La galena cristaliza generalmente formando cristales cúbicos opacos de un característico color gris plomo los cuales aparecen con aristas biseladas o vértices truncados, llegando a la forma octaédrica.

Más frecuentes son las masas compactas granulares muy brillantes en las superficies de fracturas frescas, pero que con el transcurso del tiempo ennegrecen (Fig. 2a). El color es gris plomo, con la raya gris oscura, e incoloro en sección fina. El lustre es metálico en fracturas recientes, y

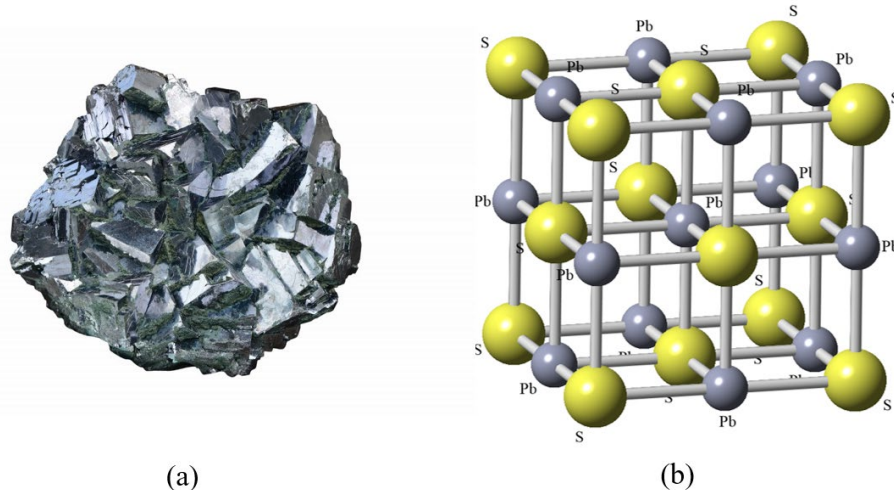


Fig. 2 (a) Galena(PbS) en su estado natural (b) Estructura cristalográfica del sulfuro de plomo.

mate en superficies antiguas. Posee un hábito cristalino masivo, fibroso y granular. Tiene un brillo metálico y una dureza de 2.5 a 3 Mohs¹ con tenacidad frágil. La exfoliación es cúbica perfecta y la fractura es de tipo subconcoidea. El peso específico del elemento es 7,58 g/cm³, su masa molar es de 239,28 g/mol, el punto de fusión se encuentra a 1386,1 K (1113 °C), mientras que el punto de ebullición se alcanza a los 1554,3 K (1281 °C).

El sulfuro de plomo tiene una banda prohibida de 0.37eV a temperatura ambiente y constante dieléctrica de 170, es un semiconductor que, a escala nanométrica exhibe efectos de confinamiento cuántico, lo que le permite tener múltiples aplicaciones dentro del campo de la ciencia y la tecnología tales como fotorresistencias y transistores de películas delgadas. El sulfuro de plomo es un representante de la abundante familia de calcogenuros semiconductores. Es uno de los semiconductores de banda estrecha (0,41 eV para muestras de grano grueso) más demandados. Se utiliza en varios dispositivos, como fotodetectores que funcionan en un amplio rango de longitud de onda [desde el infrarrojo (IR) hasta el ultravioleta (UV)], células solares de alta eficiencia, transductores termoeléctricos e interruptores ópticos. El paso del PbS de grano grueso al PbS nanoestructurado ha ampliado considerablemente el ámbito de su aplicación, especialmente en aquellos casos en los que el tamaño de partícula es comparable (o inferior) al radio del excitón del sulfuro de plomo, que es de 18 nm.

¹ Fue propuesta por el geólogo alemán Friedrich Mohs en 1825 y se basa en el principio de que una sustancia cualquiera puede rayar a otras más blandas, sin que suceda lo contrario, con base en lo cual se establece una escala creciente de dureza del material.

3. Materiales y métodos

3.1 Síntesis de la nanoestructura núcleo-coraza de PbS-SiO₂

Primeramente, se sintetizaron las nanopartículas de sílice monodispersas mediante el proceso sol-gel, mediante un método de Stöber modificado. Para reducir el tiempo de reacción se utilizó la técnica sonoquímica, sumergiendo la solución en un baño ultrasónico en lugar de la tradicional agitación magnética. Se utilizan los siguientes compuestos: ortosilicato de tetraetilo ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) (TEOS, 1mL) como precursor de sílice, agua desionizada (1mL) y etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 27 mL) como disolventes líquidos e hidróxido de amonio (NH_4OH , 1mL) como catalizador. TEOS y agua desionizada se mezclaron en un vial de plástico transparente de 50 ml, posteriormente se depositó en un matraz y se agitó durante 15 s, observándose una mezcla transparente. Posteriormente se agregaron hidróxido de amonio y alcohol y se aplicaron 5 min de vibraciones ultrasónicas en un Limpiador Ultrasónico Cole-Parmer 8891 hasta formar una solución blanquecina homogénea.

Las estructuras de SiO₂-PbS Se sintetizaron en fase acuosa utilizando un compuesto orgánico de azufre (tiourea), a su vez, acetato de plomo como precursores. Se prepararon partículas de PbS colocando 2.5 ml de solución de acetato de plomo ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) 0.5M en un vaso de precipitados de 100 ml, seguido de la adición de 2,5 mL de hidróxido de sodio (NaOH) 2M, 3 mL de tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) 1 M, 1 mL de trietanolamina TEA ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) 1 M, 0,5 mL de ácido cítrico ácido ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 1M (después de 15 min), y luego se completó el volumen total de la solución a 50 mL agregando agua desionizada. Se utilizaron trietanolamina y ácido cítrico como agentes complejantes. Se añadió a la preparación la solución de esferas coloidales y se colocó el recipiente en el baño de ultrasonidos durante 4 h hasta que la suspensión coloidal adquirió un aspecto turbio y oscuro. Toda la reacción transcurrió a temperatura ambiente. Se separó una muestra de nanopartículas de sílice sin recubrimiento para comparar. Las muestras obtenidas de nanopartículas de sílice y de las recubiertas con PbS fueron centrifugadas en una microcentrífuga Fisher Scientific modelo 59A durante tres sesiones de 3 minutos a 7500 RPM, siendo lavadas con etanol para eliminar los compuestos remanentes entre sesiones.

3.2 Síntesis de nanopartículas de CuS

3.2.1 Materiales

El nitrato cúprico hidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, > 98.0%), fue adquirido de Meyer, México y se obtuvo hidróxido de bario ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ > 98.0%) de FagaLab, México. La trietanolamina ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ > 99.0%) y tiourea ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ > 99.0%) empleadas provienen de Fermont, México. Todos estos productos químicos se utilizaron sin purificación adicional.

3.2.2 Síntesis de nanoesferas de CuS (Muestra 1)

Se prepararon nanoesferas de sulfuro de cobre utilizando la formulación seguida por Castillo [25] mediante la adición consecutiva de agua desionizada (31 ml), 2 ml de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M), 2 ml de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.01 M), 2 ml de $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (1 M), 4 ml de $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (1 M) y 19 ml de agua desionizada, con la posterior inmersión de la mezcla en baño de agua caliente a 54 °C durante 30 min. Luego, el precipitado negro oscuro se recogió por centrifugación, se lavó tres veces con agua desionizada para eliminar los desechos de la reacción y luego se secó a 80 °C durante 2 h.

3.2.3 Síntesis de nanoesferas de CuS (Muestra 2)

El segundo material se preparó de manera similar, pero las cantidades utilizadas en el método anterior se redujeron a la mitad. Además, se cambió la temperatura y la dosis de hidróxido de bario con el objetivo de modificar la morfología de la superficie y los tamaños de las nanoesferas. En un procedimiento típico, se mezcló 1 ml de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M) con 15 ml de agua desionizada, luego se añadieron 0.2 ml de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.01 M) y 1 ml de $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (1 M) para formar una solución azul transparente. Posteriormente, se usaron 2 ml de $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (1 M) como fuente de azufre, seguido de la adición de 11 ml de agua desionizada. A continuación, la solución se sonicó durante un período de 15 min. La reacción completa se realizó a temperatura ambiente. Finalmente, la suspensión de nanocristales obtenida se lavó y centrifugó tres veces con agua desionizada y luego se secó a 80 °C durante 2 h.

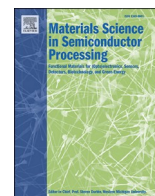
3.3 Caracterización de las muestras

La identificación de la fase de los productos se realizó empleando difracción de rayos X (XRD, difractómetro Bruker D2-Phaser A26-X1-A2B0B2A) con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15418$ nm). La morfología y los componentes químicos de las muestras se caracterizaron por microscopio

electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM, JEOL JSM-7800F) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, JEOL JEM 2010F), ambos acoplados con espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS). La configuración elemental se estudió mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, Perkin-Elmer PHI 5100) con una fuente dual Al/Mg y 15 Kva. Para obtener los espectros infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR), los polvos resultantes se mezclaron con KBr y se analizaron en el espectrómetro Perkin Elmer Frontier. Los espectros Raman se tomaron mediante un espectrómetro Renishaw inVia equipado con un láser de 50 mW que funciona a una longitud de onda de 532 nm. Las mediciones ópticas se realizaron usando un espectrofotómetro Agilent 8453 UV-visible y espectroscopía de fotoluminiscencia en el espectrofluorómetro Horiba Jobin-Yvon Fluorolog 3.

4. Resultados y discusión

4.1 Artículo 1



Novel route for simplified and efficient synthesis of spiky-like copper sulfide nanoballs by soft chemistry method and their basic physicochemical characterizations

A.K. Romero-Jaime^a, D. Vargas-Hernández^{b,*}, M.C. Acosta-Enríquez^c, J.C. Tánori-Córdova^a, J. Valenzuela-Badilla^c, S.J. Castillo^c

^a Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, 83000, Hermosillo, Sonora, Mexico

^b CONACYT-Universidad de Sonora, 83000, Hermosillo, Sonora, Mexico

^c Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, 83000, Hermosillo, Sonora, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Copper sulfide
Spiky nanoballs
Soft chemistry
Covellite
Chalcogenides

ABSTRACT

Growth of copper sulfide nanoparticles using two different methods is reported in the present investigation. The first reaction was carried out by applying half an hour of heating in constant temperature water bath while in the second case the mixture was sonicated. As copper and sulfur sources, copper nitrate and thiourea solutions were used respectively. Main physicochemical properties of the synthesized samples were studied using various characterization techniques. Formation of copper sulfide with hexagonal crystalline structure was corroborated, coinciding with previously reported values for covellite. The most relevant results corresponded to the unsonicated sample, which exhibited spiky-like nanoballs morphology and better size distribution. Optical tests revealed band gaps of 1.69 and 2.05 eV, while photoluminescence emissions at 421 and 430 nm, showing promising possibilities for applications in solar cells, catalysis and optoelectronic devices.

1. Introduction

Within the wide range of copper chalcogenide compounds, fabrication of nano-crystalline copper sulfide with general formula Cu_xS_y has generated great interest in research field of semiconductor materials due to its excellent optoelectronic behavior [1]. For instance, a variety of stoichiometric compositions of Cu_{2-x}S that ranges from copper rich Cu_2S to sulfur rich CuS with different crystal arrangements had been investigated, leading to improvement of electrical features and better control of direct band gap values in the range of 1.2–2.0 eV [2]. Among these, preparation of covellite copper sulfide (CuS) has been developed due to potential applications in several devices such as solar cells [3], lithium ion batteries [4,5], catalyst [6,7], biosensors [8,9], super capacitors [10], thin films [11] etc. Copper sulfide has been fabricated to form a diversity of semiconductor nanostructured materials with multiple shapes including nanosheets [12], nanotubes [9], nanowalls [13], nanoflowers [14], nanoplates [15], nanodisks [16], nanoneedles [17], hollow spheres [18], nanospheres [19]. Various physical and chemical approaches have been reported for CuS synthesis distinguishing the followings: solid state reaction, hydrothermal method [19],

sonochemical method [20], wet chemical route [21], microwave-assisted aqueous route [22], aerosol assisted chemical vapor deposition [23], solvothermal method [24] etc. Many of those synthetic procedures have various inconveniences including requirements of high temperature and pressure, critical reaction conditions, long reaction periods, high implementation costs and use of polluting precursors. Therefore, synthesis of CuS nanostructures with desired properties by a protocol-based fast and low-cost method is still a challenging task. For the present research, nano-sized CuS spheres with two distinctives surface morphologies (spiky-like nanoballs and rough spheres) were successfully synthesized from copper nitrate, triethanolamine and thiourea as precursors using simple chemical arrangement through ultrasound or heated water bath. Unlike previous works, for the first time we used an ammonium-free formulation in a hot water bath for the synthesis of uniform CuS colloidal nanoparticles. Also, simplicity of fast sonication method at room temperature applied is remarkable with respect to previous publications of sonochemical synthesis.

* Corresponding author.

E-mail address: dvargashe@conacyt.mx (D. Vargas-Hernández).

<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104830>

Received 8 August 2019; Received in revised form 6 November 2019; Accepted 7 November 2019

Available online 16 November 2019

1369-8001/© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

2. Experimental

2.1. Materials

Cupric nitrate hydrated ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, >98.0%), was acquired from Meyer, Mexico; barium hydroxide ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ >98.0%) was obtained from FagaLab, Mexico; triethanolamine ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ >99.0%) and thiourea ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ >99.0%) were purchased from Ferromont, Mexico. All these chemicals were used without extra purification.

2.2. Synthesis of CuS spiky-like nanoballs (sample 1)

Copper sulfide spiky-like nanoballs were prepared using the formulation followed by Castillo [25] by the consecutive addition of deionized water (31 mL), 2 mL of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M), 2 mL of $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.01 M), 2 mL of $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (1 M), 4 mL of $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (1 M) and 19 mL of deionized water, using water bath at 54 °C during 30 min. Then the dark black precipitate was collected by centrifugation, washed three times using deionized water to remove the waste from the reaction and later dried at 80 °C for 2 h.

2.3. Synthesis of CuS rough spheres (sample 2)

The second material was prepared similarly, but the quantities used in the previous method were reduced by half. Additionally, the temperature and the barium hydroxide proportion were changed in order to modify the surface morphology and the sizes of the nanoballs. In a typical procedure, 1 mL of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M) was mixed with 15 mL of deionized water, then 0.2 mL of $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.01 M) and 1 mL of $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (1 M) were added to form a clear blue solution. Afterwards, 2 mL of $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (1 M) were used as sulfur source, followed of addition of 11 mL of deionized water. Subsequently, the solution was sonicated for a period of 15 min. The entire reaction proceeded at room temperature. Finally, the obtained nanocrystals suspension was washed and centrifuged three times with deionized water and then dried at 80 °C for 2 h.

2.4. Characterization

Phase identification of products was carried out employing X-ray diffraction (XRD, Bruker D2-Phaser A26-X1-A2B0B2A desktop diffractometer) with Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15418$ nm). Morphology and chemical constituents of the samples were characterized by Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM, JEOL JSM-7800F) and Transmission Electron Microscopy (TEM, JEOL JEM 2010F) both coupled with energy dispersive X-ray (EDS) spectroscopy. Elemental configuration was studied using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, PerkinElmer PHI 5100) with an Al/Mg dual source and 15 Kva. In order to obtain the Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra, the resulting powders were mixed with KBr and analyzed on PerkinElmer Frontier spectrometer. Raman spectra were taken by means of Renishaw inVia spectrometer equipped with 50 mW laser operating at wavelength of 532 nm. Optical measurements were done using Agilent 8453 UV-visible spectrophotometer and photoluminescence spectroscopy on Horiba Jobin-Yvon Fluorolog 3 spectrofluorometer.

3. Results and discussion

3.1. XRD studies

XRD patterns of nanoparticles are showed in Fig. 1. In both samples, diffraction XRD peaks can be associated to the hexagonal structure covellite [JCPDS file No. 01-074-1234] with lattice constants $a = b = 3.79$ Å, $c = 16.34$ Å and elemental sulfur [JCPDS file No. 01-083-2284] with orthorhombic crystal system. These results are corresponding to those reported in literature for triethanolamine complexing agent

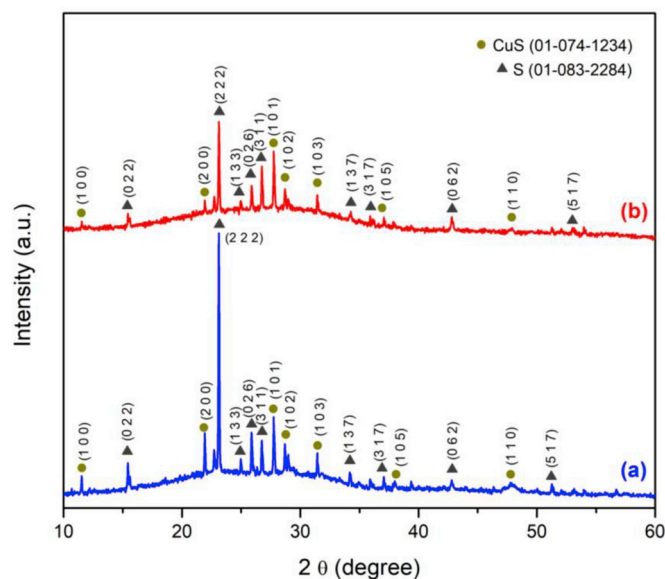


Fig. 1. XRD patterns of copper sulfide nanocrystals (a) sample 1 and (b) sample 2.

based CuS synthesis [26]. The presence of sulfur can be attributed to the formation of cyclo-octasulfur, S_8 , with ring form, which remained as residuum derived from the reactions [27]. XRD data was processed in HighScore Plus software to calculate lattice parameters of powders by mean of Rietveld tool. For sample 1 $a = b = 3.812$ Å, $c = 17.82$ Å and sample 2 $a = b = 3.791$ Å, $c = 16.97$ Å, also space group was $P 63/mmc$ (194) in both cases. Scherrer's formula [28] was used to find crystallite sizes of obtained materials. From the average of (1 0 1), (1 0 2) and (1 0 3) peaks at $2\theta = 27.74^\circ$, 29.20° and 31.51° respectively, crystallite size of sample 1 was estimated to be 51.43 nm. Same three indexes were applied in diffractogram of sample 2 at $2\theta = 27.75^\circ$, 28.98° and 31.51° resulting a crystallite size of 123.87 nm. These values are in good agreement with the average lengths from SEM and TEM images.

3.2. FESEM and EDS

FESEM images at different amplifications and the EDS spectra of the sample 1 were depicted in Fig. 2. Nanosized and large agglomeration of structures were showed in Fig. 2(a) and (b) (c).

It is clear from Fig. 2 d, presence of prevailing peaks of Cu and S elements in the EDS signals. ImageJ software was employed to determine the size distribution from 220 particles randomly count (Fig. 4a). Mean diameter was 63.11 nm with standard deviation (SD) of 11.66 nm. Percentage ratio of these two quantities is called coefficient of variation and is a measure of spread of the distribution or polydispersity [29]. In this case coefficient of variation was 18.4% which shows low degree of polydispersity of particles. Morphology of sample 2 is displayed in Fig. 3 including EDS analysis. FESEM micrographs revealed well-defined spherical shape of nanoparticles with slightly roughness.

Similarly to sample 1, the EDS results of sample 2 indicated in Fig. 3 (d) confirmed a major contain of copper and sulfur in the compounds measured. The atomic ratios of both samples expose higher percentages of sulfur than copper due to sulfur presence showed at XRD measurements. Mean diameter of $151.5 \text{ nm} \pm 6.2 \text{ nm}$ was calculated for sample 2 as shown in Fig. 4 b with coefficient of 34.9%. It is observed from Fig. 4 that nanostructures in sample 1 possess smaller sizes and more uniform distribution than particles of second sample. Morphologically, although both have spherical shape, in sample 1 a greater surface roughness of particles is noticed.

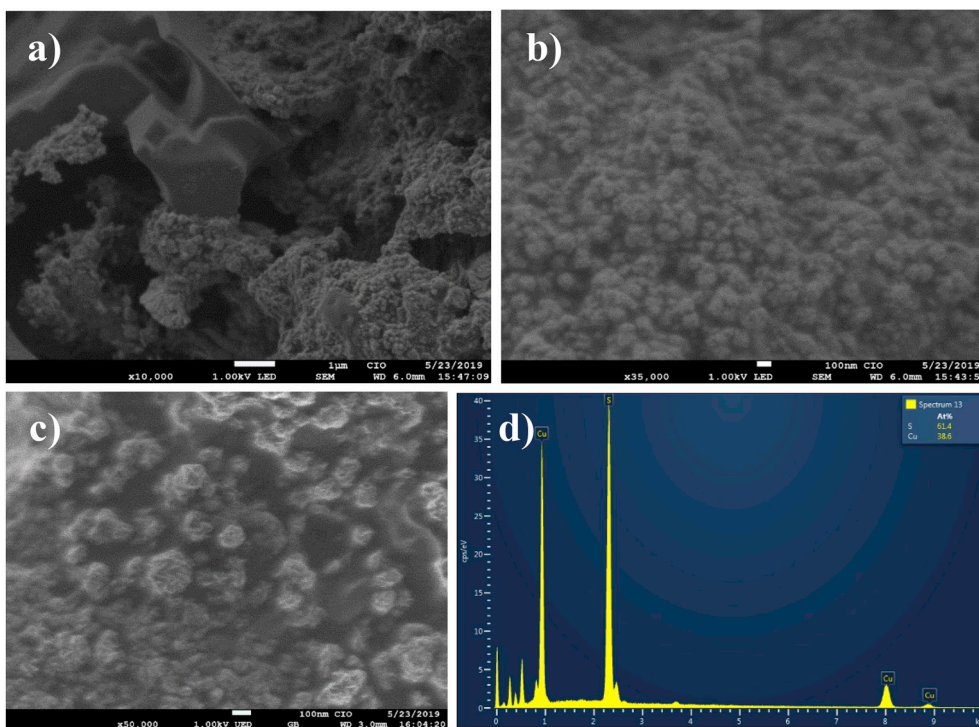


Fig. 2. (a), (b), (c) FESEM images of CuS nanoparticles (Sample 1) and (d) the corresponding EDS spectrum.

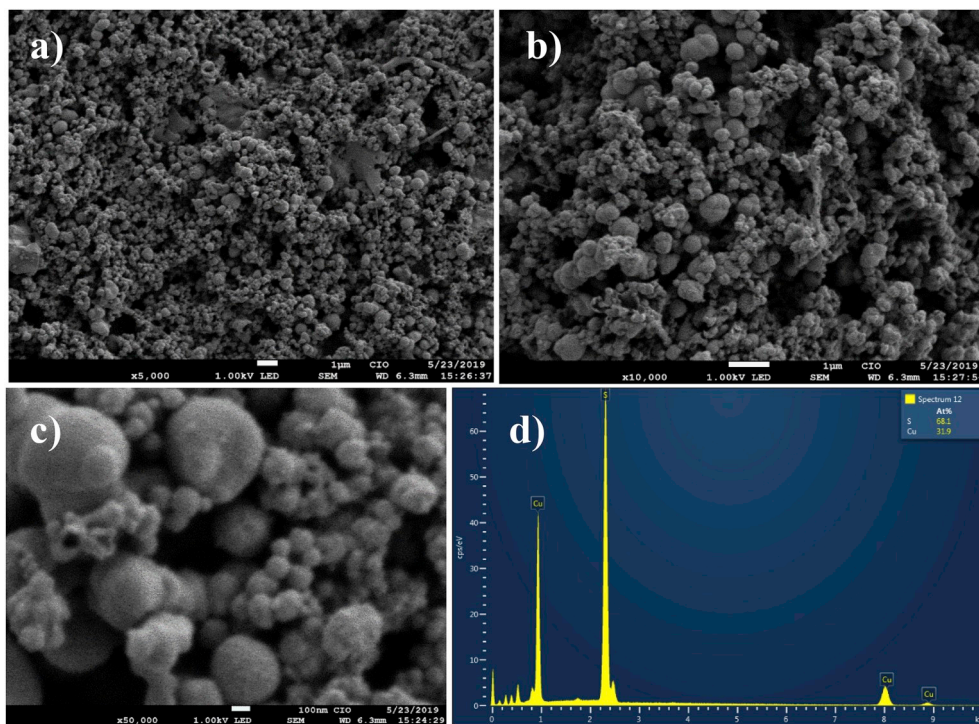


Fig. 3. (a), (b), (c) FESEM images of CuS nanoparticles (Sample 2) and (d) the corresponding EDS spectrum.

3.3. TEM, EDS and HR-TEM

Additionally, the morphological and microstructural features of the CuS nanocrystals were reviewed by TEM, HR-TEM, EDS and Selection Area Electron Diffraction (SAED) techniques. Fig. 5 (a) and (c) show TEM images of the particles synthesized employing heated water bath (sample 1), which exhibit spiky-like balls shape with average diameter

of 58.47 ± 0.31 nm as seen in Fig. 7a. A narrow size distribution and low polydispersity are evidenced from $SD = 6.77$ nm and coefficient of 11.6% respectively. For sample 1, measurement of 520 particles in ImageJ was possible due to a better definition of TEM images than SEM and, therefore, more accurate results were obtained in the size distribution displayed in Fig. 7a.

Detection of typical Cu and S energies as relevant traces in the

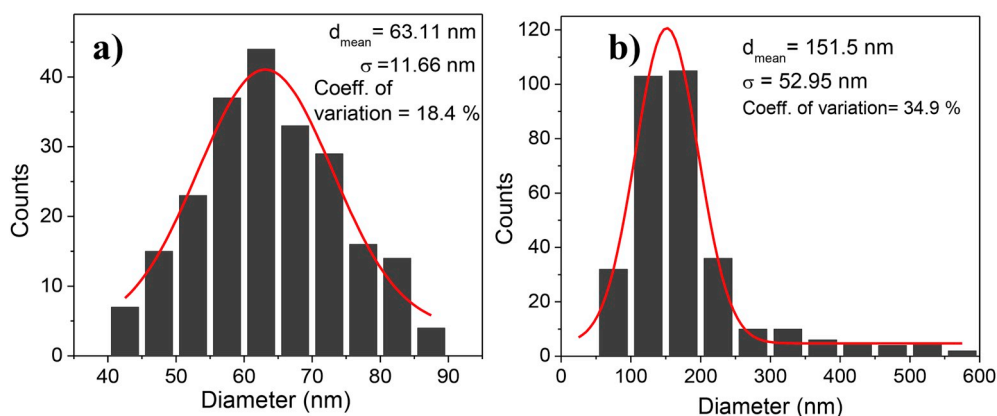


Fig. 4. Size distribution histograms obtained from SEM images of (a) sample 1 and (b) sample 2.

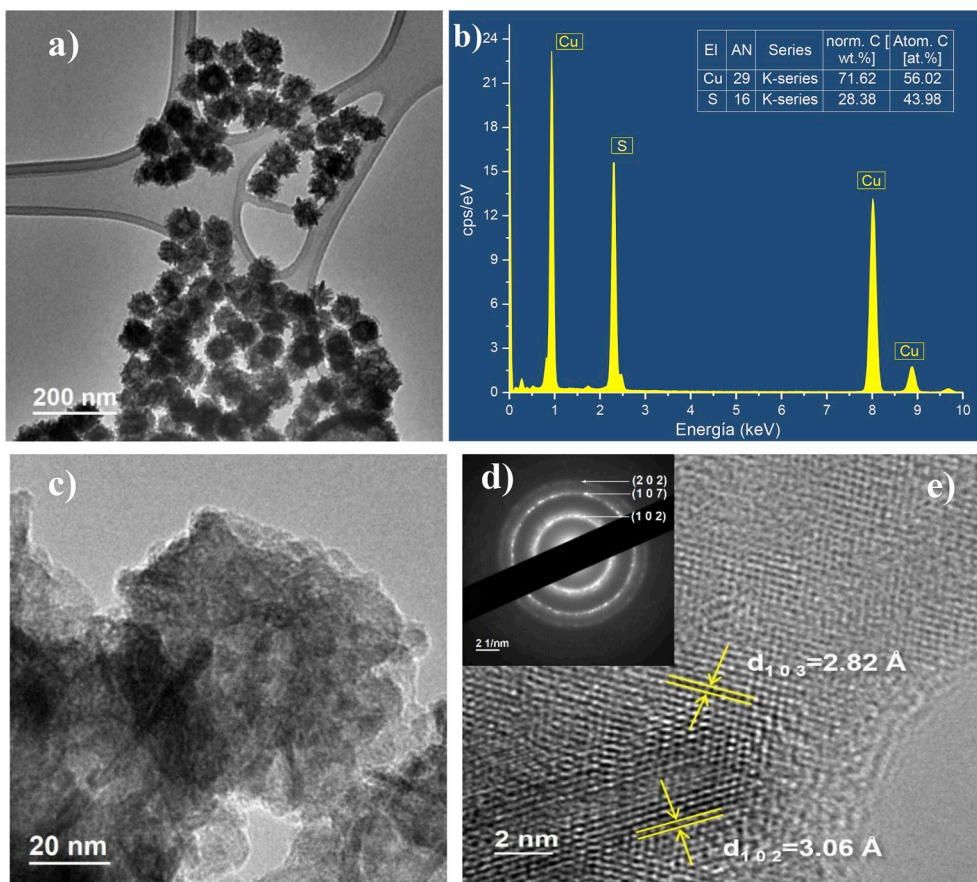


Fig. 5. (a), (c) TEM images, (b) EDS spectra, (d) SAED pattern and HR-TEM image of CuS nanoparticles (Sample 1).

obtained compounds was corroborated from the TEM-EDS line profiles in Figs. 5 b) and Fig. 6 b). The atomic ratios of copper to sulfur in both the sample 1 and sample 2 were calculated to be approximately 1.02:1 (inset tables of Figs. 5 b) and 6 b) which is consistent with the CuS stoichiometric values reported in the literature [30–32]. Two distinct interplanar distances of 0.281 nm and 0.322 nm were identified in HR-TEM imaging of sample 1, see Fig. 5e, corresponding to (1 0 1) and (1 0 3) planes of hexagonal covellite (CuS) registered in JCPDS-01-074-1234 [26,33]. The concentric diffraction rings detected in SAED pattern, shown in Fig. 5d match with (1 0 2), (1 0 7) and (2 0 2) reflections of polycrystalline CuS. In general, TEM tests showed that, either in hot water bath or in sonication treatment, the nanoparticles have the same hexagonal covellite phase, which confirms XRD results.

On the other hand, differences in size and morphology can be clearly appreciated in TEM images for each method. Smaller size and better distribution control are achieved in formulation 1 with the help of water bath heating.

Sonication applied in the second synthesis affected morphology of products as shown in Fig. 6 a), c) resulting in nanoparticles spherical in shape with an increase of spread of the distribution (SD = 56.07) like SEM analysis. From histogram of Fig. 7 b) is determined that average particle size is around 125 nm for sample 2. Fig. 6 e) displays high-resolution TEM (HRTEM) image recorded near the edge of a CuS nanocrystal. Such a crystallographic arrangement match with interplanar spaces of 2.81 y 3.22 Å corresponding to the (1 0 3) and (1 0 1) planes of the hexagonal CuS crystal like sample 1. Furthermore, the

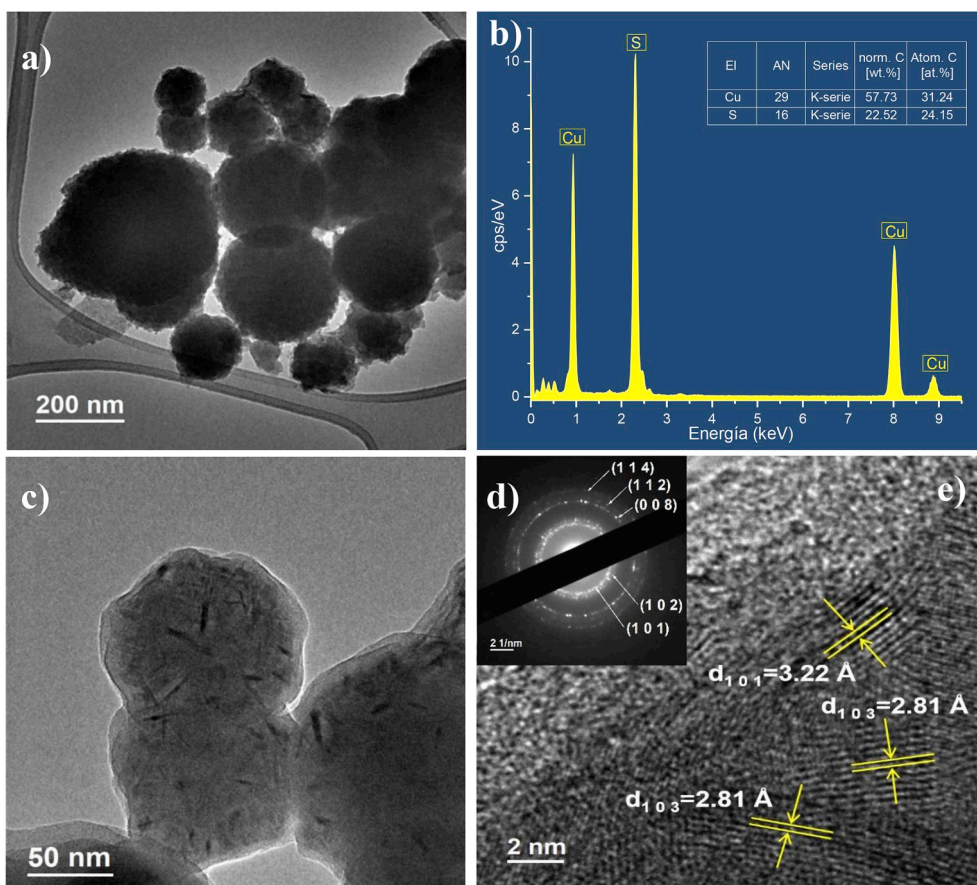


Fig. 6. (a), (c) TEM images, (b) EDS spectra, (d) SAED pattern and HR-TEM image of CuS nanoparticles (Sample 1).

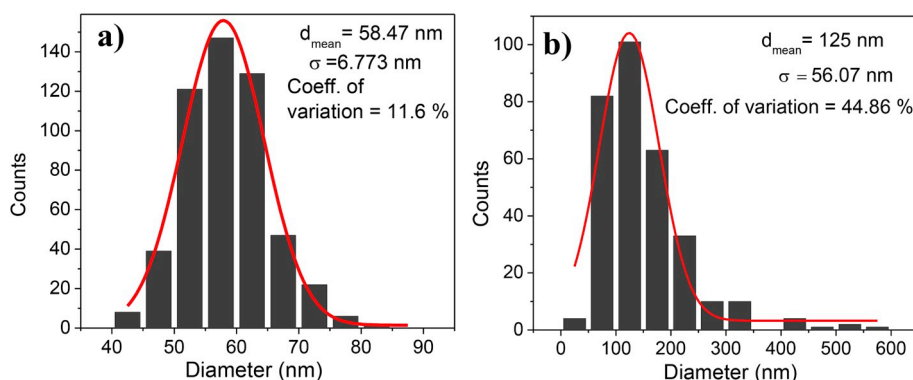


Fig. 7. Size distribution histograms obtained from TEM images of (a) sample 1 and (b) sample 2.

SAED pattern, Fig. 6d, implies the polycrystalline nature of CuS nanoparticles due to the presence of diffractions rings which could be indexed to (1 0 1), (1 0 2), (0 0 8), (1 1 2) and (1 1 4) facets of hexagonal covellite (JCPDS-01-074-1234) [26,33].

3.4. XPS

Further studies about the surface composition and the oxidation states of nanostructures were done with the help of XPS measurements. Fig. 8 shows the deconvoluted spectra of the Cu 2p, C 1s, O 1s and S 2p elements. The raw XPS data were corrected by shifting all peaks to the adventitious C 1s spectral component (C–C, C–H) binding energy set to 284.6 eV. In view of the similarity of results in both products, only the XPS information of sample 1 is described from Fig. 8. This explanation

also applies to sample 2 shown in Fig. 9. In the Cu 2p region, Fig. 8a, the typical doublet of copper located at 932.06 and 951.87 eV indicates the characteristic shifts of Cu 2p_{3/2} and Cu 2p_{1/2} in the CuS nanocompounds [6,34–36]. The presence of satellites signals (~943 and 963 eV) is generally accepted as evidence of Cu²⁺ oxidation states in copper sulphides [37–39]. Therefore, the lack of such lines in the Cu 2p region as well as the narrowness of principal peaks can be interpreted as valence state of 1+ in Cu ions [6,11,40,41]. Moreover, the deconvolution brought out two peaks with less intensity positioned at 932.1 and 952.4 eV which could be associated to asymmetric constituents of the Cu (S)-(I) strong peak, caused by the electronic excitation in the proximity of the Fermi level [42].

The rather sharp humps (Cu L1, Cu L2 and Cu L3) were produced by energy losses due to collisions of the photoelectrons with neighboring

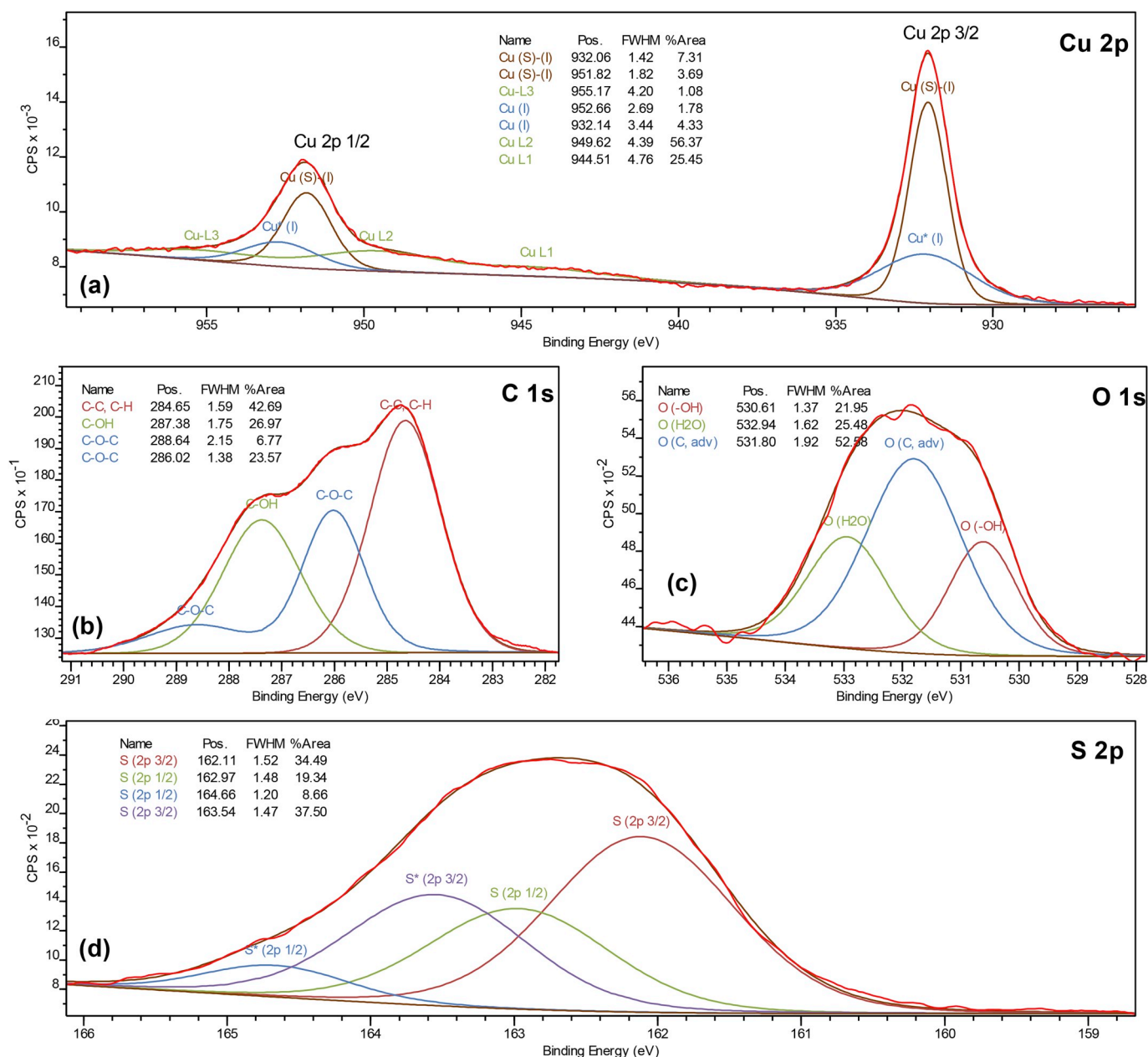


Fig. 8. High resolution spectra of (a) Cu 2p, (b) C 1s, (c) O 1s and (d) S 2p of CuS nanocrystals (Sample 1).

electrons [42].

The deconvoluted C 1s spectrum, Fig. 8b, shows four peaks corresponding more likely to oxidized carbon species C–O–C (288.64 eV) with a component typical of alkoxy functions (286.02 eV), C–OH (287.38 eV) and C–C/C–H (284.65 eV) respectively [41,42,43,44]. Furthermore, the O 1s region, Fig. 8c, was decomposed into three peaks which were assigned to hydroxyl (530.6 eV), carbon adventitious contamination (531.8 eV), and water adsorption (532.9 eV) bonds [32, 40]. The analysis of the S 2p spectrum, Fig. 8d, revealed two apparent doublets for the nanostructures. The first photoelectron lines are set at binding energies of 162.11 eV (S 2p_{3/2}) and 162.97 eV (S 2p_{1/2}) which are in agreement with characteristic shifts of S in CuS [19,35,45,46]. The second peaks positioned at 163.54 and 164.66 eV could be ascribed to S–S peak position, see Fig. 8d [34,38,40,47].

As can be seen in figures Figs. 8 and 9, there are many similarities in the XPS spectra of the samples. Only a drastic decrease in the peak attributed to OH in sample 2 is observed in the C 1s region (Fig. 9c). This might be related to reduction of amount of barium hydroxide used in

second formulation. In general, it is confirmed that chemical composition of obtained products did not vary in both treatments.

3.5. FT-IR

A comparative graph of FTIR spectra samples is depicted in Fig. 10. The range of measurements was selected from 500 to 4000 cm⁻¹. Various coincident absorption bands were detected in both spectrograms. The weak stretching at 616 cm⁻¹ is related with the transmittance band of Cu–S bond revealing the effective synthesis of copper sulfide [6,34,48,49]. The bands around 1000–1200 cm⁻¹ are attributable to C–O, C–O–C stretching [6,49–51], and the peak at 1105 cm⁻¹ is probably caused by the copper-thiourea complex [52]. Other common peaks in the two signals were identified such as, the band at 1406 cm⁻¹ matching to the C=O vibration mode from absorbed CO₂ [6,50,53], and the stretching at 1630 cm⁻¹ ascribed to the absorption peaks of H–O–H groups [6,34,54]. The broad absorption region of 3500–3200 cm⁻¹ is attached to the bending vibrations of O–H groups, implying the water

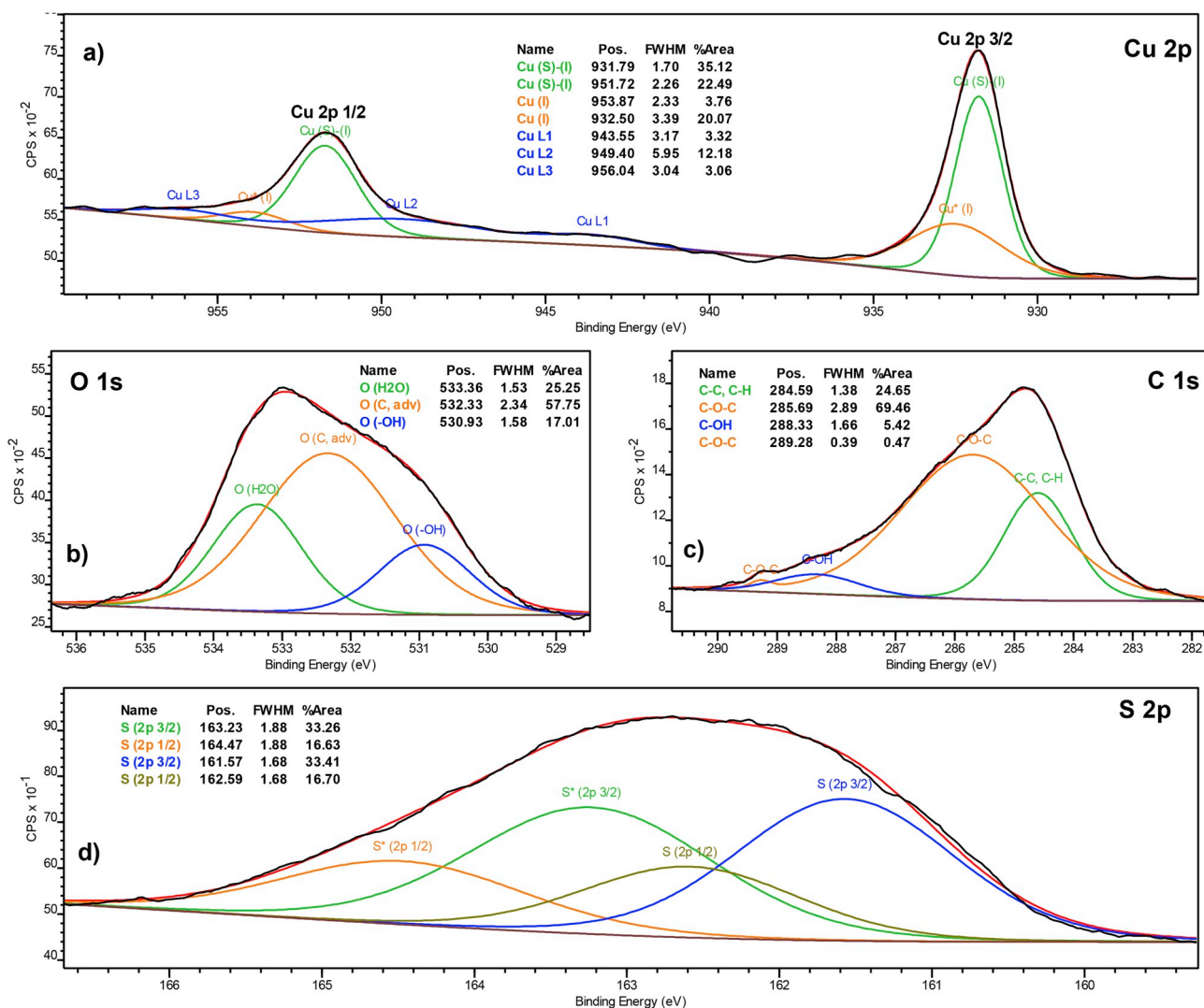


Fig. 9. High resolution spectra of (a) Cu 2p, (b) C 1s, (c) O 1s and (d) S 2p of CuS nanocrystals (Sample 2).

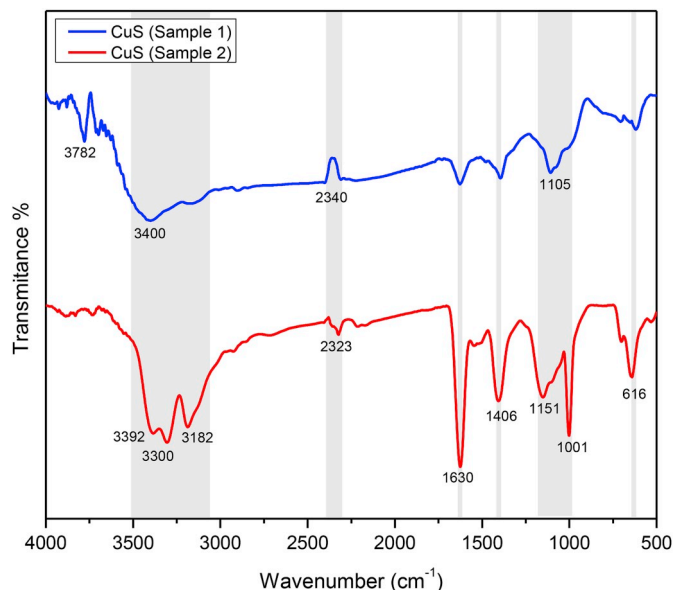


Fig. 10. FT-IR spectra of as ground copper sulfide nanocrystals.

and CO₂ adsorption in the products from the environment [6,34,49]. The influence of atmospheric moisture and CO₂ is also visible in the IR spectrum at 2340 and 3782 cm⁻¹, respectively [51].

3.6. Raman

The Raman spectra of CuS nanoparticles are displayed in Fig. 11. In the sonicated nanostructures (sample 2), the principal peak intensity becomes stronger, indicating a better crystallinity.

Both the spectra are distinctive of crystalline CuS registered in previous studies [21,26,30,55]. The peaks at 265.73 and 262.84 cm⁻¹ are associated to the A_{1g} transverse (TO) due to the CuS vibrational stretching [56] while the sharp bands at 469.76 and 468.35 cm⁻¹ corresponding to longitudinal optic modes (LO), which are linked to polar S-S covalent bonds [30,57-59].

3.7. UV-vis

The optical features of obtained materials were investigated in order to distinguish the effect of synthesis methods on the absorption and the band gap. The UV-Vis curves of CuS nanocrystals were plotted in Fig. 12 (a). From the spectra, it obviously seen that CuS solutions presents a wide absorption band on visible region at the range of about 380-600 nm, which exhibits more intensity in sample 1. In both cases, it

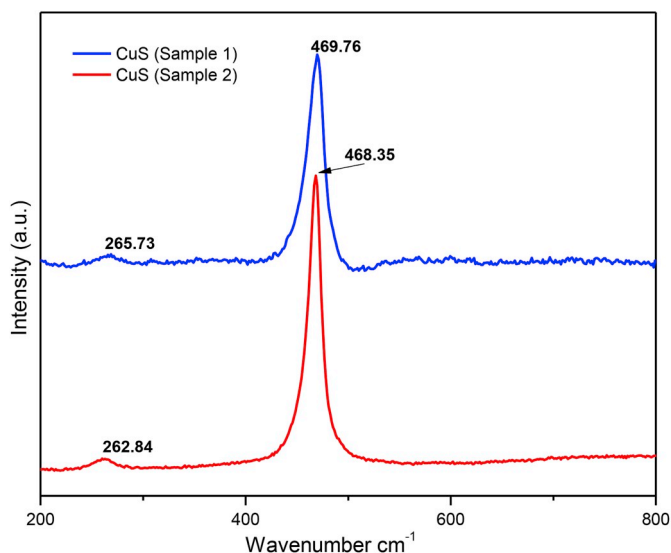


Fig. 11. RAMAN spectra of CuS nanocrystals.

is observed a shoulder in the absorption curve between 600 and 700 nm followed by smooth increase in near infrared area corresponding to covellite CuS parameters [9,12,17,21,38,60,61]. It is deducible from these results that CuS nanospheres could have application as photovoltaic material, in solar cells [11,62].

The band gap energies of the samples were calculated by the well-known Tauc equation [57,63] plotting $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ as shown Fig. 12 (b), where the band gap values (E_g) are obtained by extrapolating the linear region of curves to the horizontal axis. Based in this method, the determined band gap energies for sample 1 and 2 were 2.05 and 1.69 eV, respectively, which are consistent with previous reports for CuS nanostructures [21,34,62,64]. Compared with sonicated nanoparticles (sample 2), the spiky shape nanospheres show an apparent blue-shift, which is probably caused by a decreasing in the copper sulfide sizes [34,65] and quantum confinement effects [12] of the thin CuS nanospikes in sample 1, see Fig. 5 a) and c).

3.8. Photoluminescence (PL)

The photoluminescence studies of CuS materials are of great relevance because of its exceptional photoconductive, photovoltaic and rectifying properties under illumination. Fig. 13 illustrates the room

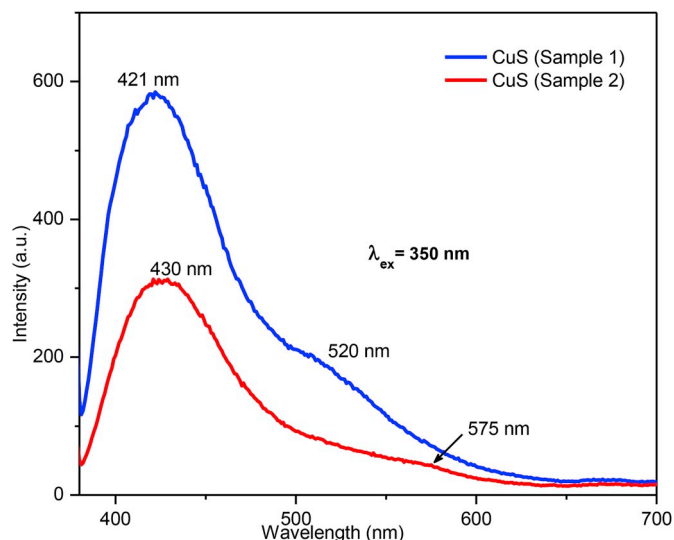


Fig. 13. PL spectra of CuS nanostructures.

temperature PL response of as ground CuS NCs using an excitation wavelength of 350 nm. It can be observed that both spectra 1 and 2 present broad emission peaks at 421 and 430 nm in that order. These measurements are according with the reported literatures [39,52,66–69], however, the reason for these peaks is debated and has not yet been studied enough. Early studies reported by Ou and co-workers [66] and P. Roy, S.K. Srivastava [69] attributed these violet emissions to shape differences of copper sulfide. More recent works such as Li et al. [70]. and Z.K. Heiba, M.B. Mohamed [68] had associated these peaks with the transition between electronic states near band edges (band to band transition). The photoemission band of sample 1 shows higher intensity and a shoulder peak about the 520 nm compared with the second one, which has another lateral lobe at 575 nm.

Some authors had reported that these bands in the green region come from the trap energy states in the band structure [70], or due to radiative recombination between the conduction band and the copper-vacancy-related acceptor levels carrier [59]. Moreover, these differences between both samples may be resulting from a greater occurrence of electrons and holes transitions in the surface states of spiky nanoballs aside from variations in the size and morphologies of the products [67,68].

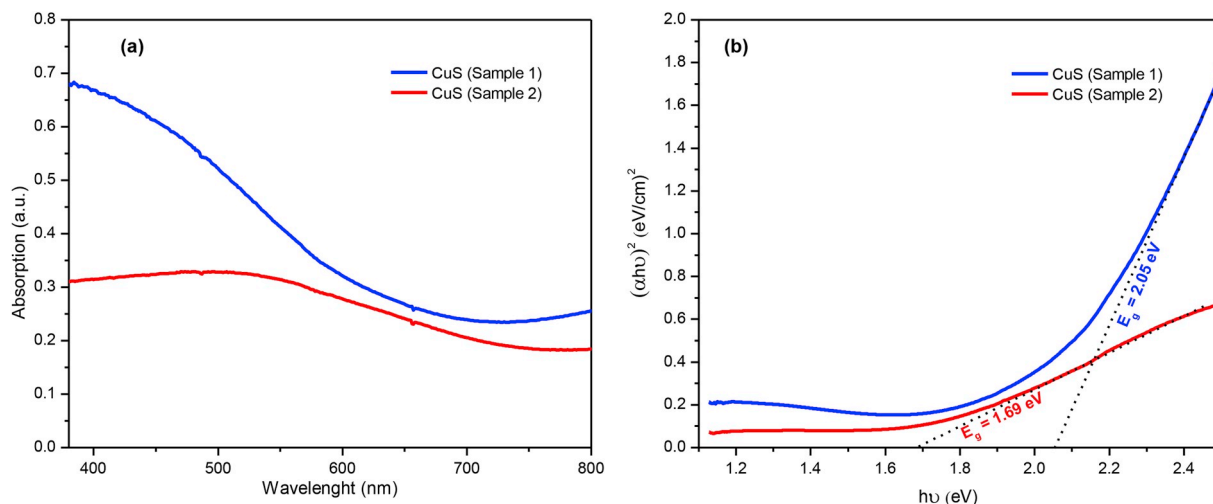


Fig. 12. UV-vis absorption spectra of copper sulfide samples in deionized water (a) and corresponding $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ plot (b).

4. Conclusions

Spherical copper sulfide nanoparticles with dissimilar sizes and morphologies were successfully synthesized using fast sonochemical and wet chemical routes. Two different nanostructures of copper sulfide such as spiky-like nanoballs and rough spheres were obtained through changes in reaction conditions. XRD and SAED patterns confirmed formation of covellite with hexagonal phase in both nanostructures. SEM and TEM measurements revealed less polydispersity for nanoparticles obtained by heated water bath compared with the as-sonicated nanostructures. The optical band gap of CuS NPs were 1.69 and 2.05 eV while PL characterizations exhibit strong emission peaks in the violet range of 420–430 nm and lateral lobes in green region at 520 and 574 nm. These results suggest that obtained nanocrystals promise to be useable for many potential applications such as buffer layers to improve solar cells, catalysts, sensors, biological labeling and optical materials. The synthesis methods used stand out for their simplicity, speed and low cost, being applicable for the fabrication of other chalcogenides.

Declaration of competing interest

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

Acknowledgements

The authors thank CONACYT México for the support through projects 242943, 244797 and scholarship No. 722393. TEM experiments were conducted in the Transmission Electron Microscopy of Universidad de Sonora. Also thank the use of the facilities of Spectroscopy Laboratory in the CIO Guanajuato.

References

- U. Shamraiz, R.A. Hussain, A. Badshah, Fabrication and applications of copper sulfide (CuS) nanostructures, *J. Solid State Chem.* 238 (2016) 25–40, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.02.046>.
- S. Sun, P. Li, S. Liang, Z. Yang, Diversified copper sulfide (Cu₂-XS) micro-/nanostructures: a comprehensive review on synthesis, modifications and applications, *Nanoscale* 9 (2017) 11357–11404, <https://doi.org/10.1039/c7nr03828c>.
- J. Li, T. Jiu, G.H. Tao, G. Wang, C. Sun, P. Li, J. Fang, L. He, Manipulating surface ligands of Copper Sulfide nanocrystals: synthesis, characterization, and application to organic solar cells, *J. Colloid Interface Sci.* 419 (2014) 142–147, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.12.057>.
- H.C. Tao, X.L. Yang, L.L. Zhang, S.B. Ni, One-pot facile synthesis of CuS/graphene composite as anode materials for lithium ion batteries, *J. Phys. Chem. Solids* 75 (2014) 1205–1209, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.06.010>.
- C. An, Y. Ni, Z. Wang, X. Li, X. Liu, Facile fabrication of CuS microflower as a highly durable sodium-ion battery anode, *Inorg. Chem. Front.* 5 (2018) 1045–1052, <https://doi.org/10.1039/c8qi00117k>.
- M.M. Mezgebe, A. Ju, G. Wei, D.K. MacHaria, S. Guang, H. Xu, Structure based optical properties and catalytic activities of hydrothermally prepared CuS nanostructures, *Nanotechnology* 30 (2019), <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaf758>.
- U. Shamraiz, A. Badshah, R. Azadar, M. Amtiaz, S. Saba, Surfactant free fabrication of copper sulphide (CuS – Cu₂S) nanoparticles from single source precursor for photocatalytic applications, *J. Saudi Chem. Soc.* 21 (2017) 390–398, <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.07.005>.
- X. Wang, P. Gao, T. Yan, R. Li, R. Xu, Y. Zhang, B. Du, Q. Wei, Ultrasensitive photoelectrochemical immunosensor for insulin detection based on dual inhibition effect of CuS-SiO₂ composite on CdS sensitized C-TiO₂, *Sens. Actuators B Chem.* 258 (2018) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.073>.
- J. Liu, D. Xue, Rapid and scalable route to CuS biosensors: a microwave-assisted Cu-complex transformation into CuS nanotubes for ultrasensitive nonenzymatic glucose sensor, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 223–228, <https://doi.org/10.1039/c0jm01714k>.
- K. Krishnamoorthy, G.K. Veerasubramani, A.N. Rao, S.J. Kim, One-pot hydrothermal synthesis, characterization and electrochemical properties of CuS nanoparticles towards supercapacitor applications, *Mater. Res. Express* 1 (2014), <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/3/035006>.
- S. Li, T. Zha, Q. Wang, C. Wang, Y. Ren, Y. Chen, D. Pan, Facile fabrication of p-type CuxS transparent conducting thin films by metal sulfide precursor solution approach and their application in quantum dot thin films, *J. Alloy. Comp.* 716 (2017) 278–283, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.069>.
- F. Idrees, M. Tahir, C. Cao, M. Tanveer, W.S. Khan, N. Mahmood, I. Aslam, F.K. But, Z. Ali, Template free synthesis of CuS nanosheet-based hierarchical microspheres: an efficient natural light driven photocatalyst, *CrystEngComm* 16 (2014) 5290, <https://doi.org/10.1039/c4ce00090k>.
- X. Feng, Y. Li, H. Liu, Y. Li, S. Cui, N. Wang, L. Jiang, X. Liu, M. Yuan, Controlled growth and field emission properties of CuS nanowalls, *Nanotechnology* 18 (2007), <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/14/145706>.
- F. Tao, Y. Zhang, S. Cao, K. Yin, X. Chang, Y. Lei, R. Fan, L. Dong, Y. Yin, X. Chen, CuS nanoflowers/semipermeable colloid membrane composite for high-efficiency solar vapor generation, *Mater. Today Energy* 9 (2018) 285–294, <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.06.003>.
- Y. Xie, A. Riedinger, M. Prato, A. Casu, A. Genovese, P. Guardia, S. Sottini, C. Sangregorio, K. Misztal, S. Ghosh, T. Pellegrino, L. Manna, Copper sulfide nanocrystals with tunable composition by reduction of covellite nanocrystals with Cu⁺ ions, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 17630–17637, <https://doi.org/10.1021/ja409754v>.
- J.S. Cruz, S.A.M. Hernández, O.Z. Angel, R.C. Pérez, G.T. Delgado, *Optical and Electrical Properties of Thin Films of CuS Nanodisks Ensembles Annealed in a Vacuum and Their Photocatalytic Activity* vol. 2013, 2013.
- S.J. Hoseini, R.H. Fath, Formation of nanoneedle Cu(O)/CuS nanohybrid thin film by the disproportionation of a copper(I) complex at an oil-water interface and its application for dye degradation, *RSC Adv.* 6 (2016) 76964–76971, <https://doi.org/10.1039/c6ra14995b>.
- Y. Huang, H. Xiao, S. Chen, C. Wang, Preparation and characterization of CuS hollow spheres, *Ceram. Int.* 35 (2009) 905–907, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.02.003>.
- Y.C. Zhang, X.Y. Hu, T. Qiao, Shape-controlled synthesis of CuS nanocrystallites via a facile hydrothermal route, *Solid State Commun.* 132 (2004) 779–782, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.09.034>.
- A. Singh, R. Manivannan, S. Noyel Victoria, Simple one-pot sonochemical synthesis of copper sulphide nanoparticles for solar cell applications, *Arab. J. Chem.* 8 (2015) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.03.013>.
- M. Pal, N.R. Mathews, U. Pal, X. Mathew, Synthesis of CuS nanoparticles by a wet chemical route and their photocatalytic activity, *J. Nanoparticle Res.* (2015), <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3103-5>.
- H. Hu, J. Wang, C. Deng, C. Niu, H. Le, Microwave-assisted controllable synthesis of hierarchical CuS nanospheres displaying fast and efficient photocatalytic activities, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 14250–14261, <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2669-6>.
- M.D. Khan, M.A. Malik, J. Akhtar, S. Mlowe, N. Revaprasadu, Phase pure deposition of flower-like thin films by aerosol assisted chemical vapor deposition and solvent mediated structural transformation in copper sulfide nanostructures, *Thin Solid Films* 638 (2017) 338–344, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.07.064>.
- F. Li, T. Kong, W. Bi, D. Li, Z. Li, X. Huang, Synthesis and optical properties of CuS nanoplate-based architectures by a solvothermal method, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 6285–6289, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.02.001>.
- S.J. Castillo, A. Apolinar-Irbe, A. De León, C. Ruvalcaba-Cornejo, Optical and structural analysis of ammonia-free copper sulphide thin films using chemical deposition method, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 13 (2011) 1258–1261.
- A. Apolinar-Irbe, M.C. Acosta-Enriquez, D. Berman-Mendoza, T. Mendivil-Reynoso, E. Larios-Rodríguez, R. Ramírez-Bon, S.J. Castillo, Effects of the annealing on CuS thin films using triethanolamine as complexing agent by CBD, *Chalcogenide Lett.* 10 (2013) 543–553.
- S. Li, Z. Ge, B. Zhang, Y. Yao, H. Wang, J. Yang, Y. Li, C. Gao, Y. Lin, Applied Surface Science Mechanochemically synthesized sub-5 nm sized CuS quantum dots with high visible-light-driven photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 384 (2016) 272–278, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.034>.
- M. Kristl, N. Hojnik, S. Gyergyek, M. Drogenik, Sonochemical preparation of copper sulfides with different phases in aqueous solutions, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1184–1188, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.12.020>.
- R.J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, second ed., Oxford University Press, Oxford, 2002 [https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(02\)00170-x](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(02)00170-x).
- S. Yadav, K. Shrivastava, P.K. Bajpai, Role of precursors in controlling the size, shape and morphology in the synthesis of copper sulfide nanoparticles and their application for fluorescence detection, *J. Alloy. Comp.* 772 (2019) 579–592, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.132>.
- H. Zhu, J. Wang, D. Wu, Fast synthesis, formation mechanism, and control of shell thickness of CuS hollow spheres, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 7099–7104, <https://doi.org/10.1021/ic900201p>.
- Z. Cheng, S. Wang, D. Si, B. Geng, Controlled synthesis of copper sulfide 3D nanoarchitectures through a facile hydrothermal route, *J. Alloy. Comp.* 492 (2010) 44–49, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.132>.
- G.P. Bernardini, A. Catani, *Atti Accad. Naz. dei Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rendiconti* 44 (1968) 290.
- S. Li, Z. Zhang, L. Yan, S. Jiang, N. Zhu, J. Li, W. Li, S. Yu, Fast synthesis of CuS and Cu₉S₅ microcrystal using subcritical and supercritical methanol and their application in photocatalytic degradation of dye in water, *J. Supercrit. Fluids* 123 (2017) 11–17, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.12.014>.
- A.C. Castillo, R.C. Ambrosio Lázaro, E.M. Lira Ojeda, M.A. De La Mota González, M.A. Quevedo López, M. Moreno Moreno, V.R. Gonzalez Diaz, J.F. Guerrero Castellanos, Characterization of amorphous CuS thin films obtained from fast time and low temperature of deposition, *Chalcogenide Lett.* 13 (2016) 217–224.
- Q. Li, X. Du, C. Xia, X. Wang, T. Yang, Y. Jiang, Fabrication and photocatalytic properties of nano CuS/MoS₂ composite catalyst by dealloying amorphous


- Ti–Cu–Mo alloy, *Appl. Surf. Sci.* 467–468 (2019) 221–228, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.139>.
- [37] X. Liu, L. Ai, J. Jiang, Interconnected porous hollow CuS microspheres derived from metal-organic frameworks for efficient adsorption and electrochemical biosensing, *Powder Technol.* 283 (2015) 539–548, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.06.016>.
- [38] M. Tanveer, C. Cao, I. Aslam, Z. Ali, F. Idrees, W.S. Khan, M. Tahir, S. Khalid, G. Nabi, A. Mahmood, Synthesis of CuS flowers exhibiting versatile photo-catalyst response, *New J. Chem.* 39 (2015) 1459–1468, <https://doi.org/10.1039/c4nj01834f>.
- [39] M. Tanveer, C. Cao, I. Aslam, Z. Ali, F. Idrees, M. Tahir, W.S. Khan, F.K. Butt, A. Mahmood, Effect of the morphology of CuS upon the photocatalytic degradation of organic dyes, *RSC Adv.* 4 (2014) 63447–63456, <https://doi.org/10.1039/c4ra04940c>.
- [40] K. Sumiyama, Y. Fukunaka, T. Kuzuya, M. Ichidate, T. Wakamatsu, K. Itoh, Facile synthesis of nearly monodispersed copper sulfide nanocrystals, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 213–217, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.033>.
- [41] J.C.W. Folmer, F. Jellinek, The valence of copper in sulphides and selenides: an X-ray photoelectron spectroscopy study, *J. Less Common. Met.* 76 (1980) 153–162, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90019-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90019-3).
- [42] D. Cabrera-German, J.A. García-Valenzuela, M. Martínez-Gil, G. Suárez-Campos, Z. Montiel-González, M. Sotelo-Lerma, M. Cota-Leal, Assessing the chemical state of chemically deposited copper sulfide: a quantitative analysis of the X-ray photoelectron spectra of the amorphous-to-covellite transition phases, *Appl. Surf. Sci.* 481 (2019) 281–295, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.054>.
- [43] F. Laffineur, J. Delhalle, S. Guittard, S. Gëribaldi, Z. Mekhalif, Mechanically polished copper surfaces modified with n-dodecanethiol and 3-perfluorooctylpropanethiol, *Colloid. Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 198–200 (2002) 817–827, [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)01007-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)01007-X).
- [44] J. Shan, P. Pulkkinen, U. Vainio, J. Maijala, J. Merta, H. Jiang, R. Serimaa, E. Kauppinen, H. Tenhu, Synthesis and characterization of copper sulfide nanocrystallites with low sintering temperatures, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 3200–3208, <https://doi.org/10.1039/b803547d>.
- [45] A. Venkadesh, S. Radhakrishnan, J. Mathiyarasu, Eco-friendly synthesis and morphology-dependent superior electrocatalytic properties of CuS nanostructures, *Electrochim. Acta* 246 (2017) 544–552, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.077>.
- [46] H. Wang, J.R. Zhang, X.N. Zhao, S. Xu, J.J. Zhu, Preparation of copper monosulfide and nickel monosulfide nanoparticles by sonochemical method, *Mater. Lett.* 55 (2002) 253–258, [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00656-5](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00656-5).
- [47] H. Liu, Z. Guo, X. Wang, J. Hao, J. Lian, CuS/MnS composite hexagonal nanosheet clusters: synthesis and enhanced pseudocapacitive properties, *Electrochim. Acta* 271 (2018) 425–432, <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2018.03.048>.
- [48] N.L. Botha, P.A. Ajibade, Effect of temperature on crystallite sizes of copper sulfide nanocrystals prepared from copper(II) dithiocarbamate single source precursor, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 43 (2016) 149–154, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.12.006>.
- [49] F. Nekouei, S. Nekouei, H. Kargazadeh, Enhanced adsorption and catalytic oxidation of ciprofloxacin on hierarchical CuS hollow nanospheres@N-doped cellulose nanocrystals hybrid composites: kinetic and radical generation mechanism studies, *Chem. Eng. J.* 335 (2018) 567–578, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.179>.
- [50] J. Shi, X. Zhou, Y. Liu, Q. Su, J. Zhang, G. Du, Sonochemical synthesis of CuS/reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced absorption and photocatalytic performance, *Mater. Lett.* 126 (2014) 220–223, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.051>.
- [51] M.C. Altay, E.Y. Malikov, G.M. Eyvazova, M.B. Muradov, O.H. Akperov, R. Puskás, D. Madarász, Z. Kónya, Á. Kukovecz, Facile synthesis of CuS nanoparticles deposited on polymer nanocomposite foam and their effects on microstructural and optical properties, *Eur. Polym. J.* 68 (2015) 47–56, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.036>.
- [52] T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, Synthesis and analysis of CuS with different morphologies using cyclic microwave irradiation, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 9316–9323, <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1909-y>.
- [53] J.Z. Xu, S. Xu, J. Geng, G.X. Li, J.J. Zhu, The fabrication of hollow spherical copper sulfide nanoparticle assemblies with 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin as a template under sonication, *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 451–454, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2005.09.003>.
- [54] J. Shi, X. Zhou, Y. Liu, Q. Su, J. Zhang, G. Du, Sonochemical synthesis of CuS/reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced absorption and photocatalytic performance, *Mater. Lett.* 126 (2014) 220–223, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.051>.
- [55] A.C. Castillo, M.D.L. Mota González, M.M. Ramírez, S.J. Castillo, R.C. Ambrosio Lázaro, P.A. Luque, C.M. Gómez-Gutiérrez, M.A. Quevedo López, Study of optical, microstructural and electrical properties for multiple dip deposition of CuS films prepared by a simple CBD, *Chalcogenide Lett.* 14 (2017) 55–60.
- [56] Z. Zhan, C. Liu, L. Zheng, G. Sun, B. Li, Q. Zhang, Photoresponse of multi-walled carbon nanotube-copper sulfide (MWNT-CuS) hybrid nanostructures, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 20471–20475, <https://doi.org/10.1039/c1cp22340b>.
- [57] Z. Cui, J. Zhou, S. Ge, H. Zhao, Preparation and optical properties of CuS nanoflms by a facile two-step process, *Int. J. Nanosci.* 16 (2016) 1650021, <https://doi.org/10.1142/s0219581x16500216>.
- [58] A.G. Milekhin, N.A. Yeryukov, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, E.E. Rodyakina, V. A. Gridchin, E.S. Sheremet, D.R.T. Zahn, Combination of surface- and interference-enhanced Raman scattering by CuS nanocrystals on nanopatterned Au structures, *Beilstein J. Nanotechnol.* 6 (2015) 749–754, <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.77>.
- [59] S.H. Chaki, J.P. Taylor, M.P. Deshpande, Covellite CuS - single crystal growth by chemical vapour transport (CVT) technique and characterization, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27 (2014) 577–585, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.07.038>.
- [60] Jining Gao, Quanshui Li, Huabo Zhao, Lianshan Li, Chunling Liu, Qihuang Gong, Limin Qi, One-pot synthesis of uniform Cu₂O and CuS hollow spheres and their optical limiting properties, *Chem. Mater.* 20 (2008) 6263–6269, <https://doi.org/10.1021/cm801407q>.
- [61] L. Chen, W. Yu, Y. Li, Synthesis and characterization of tubular CuS with flower-like wall from a low temperature hydrothermal route, *Powder Technol.* 191 (2009) 52–54, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.09.007>.
- [62] F. Ghribi, A. Alyamani, Z. Ben Ayadi, K. Djessas, L.E.L. Mir, Study of CuS thin films for solar cell applications sputtered from nanoparticles synthesised by hydrothermal route study of CuS thin films for solar cell applications sputtered from nanoparticles synthesised by hydrothermal route, *Energy Procedia* 84 (2015) 197–203, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.12.314>.
- [63] M. Saranya, R. Ramachandran, E.J. Jebaseelan, S. Kwan, A. Nirmala, Enhanced visible light photocatalytic reduction of organic pollutant and electrochemical properties of CuS catalyst, *Powder Technol.* 279 (2015) 209–220, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.03.041>.
- [64] P. Roy, S.K. Srivastava, Nanostructured copper sulfides: synthesis, properties and applications, *CrystEngComm* 17 (2015) 7801–7815, <https://doi.org/10.1039/c5ce01304f>.
- [65] Y. Zhao, C. Burda, J. Zhu, Y. Lou, H. Pan, X. Qiu, Plasmonic Cu₂-xS nanocrystals: optical and structural properties of copper-deficient copper(I) sulfides, *ChemInform* 40 (2009) 4253–4261, <https://doi.org/10.1002/chin.200928022>.
- [66] S. Ou, Q. Xie, D. Ma, J. Liang, X. Hu, W. Yu, Y. Qian, A precursor decomposition route to polycrystalline CuS nanorods, *Mater. Chem. Phys.* 94 (2005) 460–466, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.04.057>.
- [67] Z. Ali, M. Tahir, A. Mahmood, F.K. Butt, I. Aslam, C. Cao, W.S. Khan, F. Idrees, M. Tanveer, Facile synthesis of CuS nanostructures: structural, optical and photocatalytic properties, *Sci. Adv. Mater.* 6 (2015) 2694–2701, <https://doi.org/10.1166/sam.2014.1988>.
- [68] Z.K. Heiba, M.B. Mohamed, Changes in structural, optical and magnetic properties of nano-CuS upon doping with Mn and Fe: a comparative study, *Appl. Phys. Mater. Sci. Process* 124 (2018) 1–11, <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1864-2>.
- [69] P. Roy, S.K. Srivastava, Hydrothermal growth of CuS nanowires from Cu-dithioamide, a novel single-source precursor, *Cryst. Growth Des.* 6 (2006) 1921–1926, <https://doi.org/10.1021/cg060134+>.
- [70] X. Li, Y. Li, F. Xie, W. Li, W. Li, M. Chen, Y. Zhao, Preparation of monodispersed CuS nanocrystals in an oleic acid/paraffin system, *RSC Adv.* 5 (2015) 84465–84470, <https://doi.org/10.1039/c5ra18475d>.

4. Resultados y discusión

4.2. Artículo 2



Synthesis and characterization of silica–lead sulfide core–shell nanospheres for applications in optoelectronic devices

A. K. Romero-Jaime^{1,*} , M. C. Acosta-Enríquez³, D. Vargas-Hernández^{1,2}, J. C. Tánori-Córdova¹, H. A. Pineda León³, and S. J. Castillo³

¹Department of Research in Polymers and Materials, University of Sonora, 83000 Hermosillo, Sonora, Mexico

²CONACYT-University of Sonora, 83000 Hermosillo, Sonora, Mexico

³Department of Physics Research, University of Sonora, 83000 Hermosillo, Sonora, Mexico

Received: 12 February 2021

Accepted: 16 July 2021

Published online:
23 July 2021

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2021

ABSTRACT

Nanoscale miniaturization of chalcogenide semiconductors such as lead sulfide (galena) can generate interesting quantum confinement effects in the field of optoelectronic applications. In this work, we developed a process in order to obtain SiO₂ nanospheres coated with Galena, as the denominated core–shell system; this process is based on Stöber's method, where the magnetic stirring was replaced by an ultrasonic bath to achieve well rounded and highly stable silica nanoparticles with diameters average of 70 nm. The PbS shell cover presents a thickness of 10 nm around. The nanostructures' chemical composition, morphology, and optical properties were determined by transmission electron microscopy and UV–Vis spectroscopy. As a result, the nanoshells correspond to cubic PbS, presenting some interplanar distances of 2.95 Å and 3.41 Å; this nanoshell also shown an optical spectrum shift toward blue and a remarkable increase of 3.75 eV in its band gap, compared with the PbS bulk value. The chemical composition is studied by energy scattering spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy analysis.

1 Introduction

Heavy metal sulfides, like PbS, are semiconductor materials used in different electronic devices as thermal detectors [1], photoresistors [2], and thin-film solar cells [3]. Due to their size scales, from nanometric to macroscopic, it is possible to observe changes in their physicochemical properties. Some

semiconductor nanoparticles are comparable in size to their excitons, that lead to significantly affect their optical, electronic, luminescent, and material oxidation-reduction properties [4, 5]. This way, new applications are found by reducing their size. For instance, there are reports that PbS nanoparticles have interesting nonlinear optical properties, with applications in gates and as optical signal processors

Address correspondence to E-mail: andersonklayrj@gmail.com

[6]. Some semiconductor nanoparticles are synthesized by different techniques like solvothermal synthesis [7], sonochemistry [8, 9] sol-gel [10, 11], colloidal microemulsion [12], and chemical precipitation of aqueous solutions [13]. The sonochemical synthesis technique is used in order to obtain very small particles through acoustic cavitation [8, 9] and also with the intention of building concentric multi-layer semiconductor nanoparticles' core-shell type [14].

The relevance of core-shell nanoparticles has increased exponentially in the last 20 years since these nanostructures allowed the exploration of a new range of applications that link the chemistry of materials with other areas such as electronics [15], biomedicine [16], and optics [12]. The potential applications of these nanostructures in electronics are particularly interesting: enhancing photoluminescence and the manufacture of photonic crystals [17–20]. We used the Stöber process to achieve a colloidal dispersion containing monodisperse spheres on a nanometric scale. This process consists of the preparation of controllable and uniform-sized silica particles through hydrolysis and condensation of tetraethyl orthosilicate (TEOS) in a water/alcohol solution and using ammonium hydroxide as the catalyst system [21]. Other metal oxide nanocomposite materials obtained through green synthesis are copper nanoparticles supported on titanium dioxide, used in the reduction of various pollutants [22]; cerium oxide, with applications in electronic/semiconducting devices [23]; and zinc oxide and copper oxide used as anti-bacterial agents [24]. There are reports of green synthesis of nanospheres with PbS star-like coatings [25]; however, the main advantage is the simplicity of the procedure implemented and the use of manageable reagents of low toxicity.

In the case of complexing agents, to improve the adhesion and deposit control of the compound, triethanolamine was combined with citric acid, that is commonly found and easily biodegraded. Then, both solutions are mixed and the silica nanospheres are covered with PbS using the sonochemical method, and finally, the core-shell nanometric structures are formed. Through the results obtained in the characterizations made to the samples, the success of the synthesis of nanoparticles with the desired size, morphology, and composition was achieved. The above confirms the validity of the new formulation used, with which is possible to considerably reduce

the reaction times without affecting the stability of the final product.

2 Experimental

At first, monodisperse silica nanoparticles were produced by the sol-gel process through a modified Stöber's method. To reduce the reaction time, we used the sonochemical technique, submerging the solution in an ultrasonic bath instead of the traditional magnetic stirring. The following compounds were used: tetraethyl orthosilicate $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ (TEOS, 1 ml) as a precursor of silica, deionized water (1 ml) and ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 27 ml) as solvent liquids, and ammonium hydroxide (NH_4OH , 1 ml) as a catalyst. TEOS and deionized water were mixed into a clear 50 ml plastic vial, and later, it was deposited into a flask and was shaken for 15 s observing a transparent mixture. Subsequently, we added ammonium hydroxide and alcohol and applied 5 min of ultrasonic vibrations in a Cole-Parmer 8891 Ultrasonic Cleaner to form a homogeneous whitish solution.

We synthesized SiO_2 -PbS structures in aqueous phase by an organic compound of sulfur (thiourea), and at the same time, we prepared lead acetate as precursors, PbS particles by placing 2.5 ml of lead acetate $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$ 0.5 M solution in a 100 ml beaker, followed by adding 2.5 ml of sodium hydroxide (NaOH) 2 M, 3 ml of thiourea $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$ 1 M, 1 ml of triethanolamine TEA ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) 1 M, 0.5 ml of citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 1 M (after 15 min), and then the total volume of the solution was completed to 50 ml by adding deionized water. We used triethanolamine and citric acid as complexing agents. We added the solution of colloidal spheres to the preparation and the container was placed in the ultrasonic bath for 4 h until the colloidal suspension acquired a cloudy and dark appearance. The entire reaction proceeded at room temperature. We separated a sample of uncoated silica nanoparticles for comparison. The obtained samples of silica nanoparticles and of the ones coated with PbS were centrifuged using a model 59 A Fisher Scientific microcentrifuge during three sessions of 3 min at 7500 RPM and then washed with ethanol to remove remnant compounds in between sessions. The chemical composition and morphology of the nanostructures were determined by the techniques of

energy-dispersive spectroscopy and transmission electron microscopy, respectively.

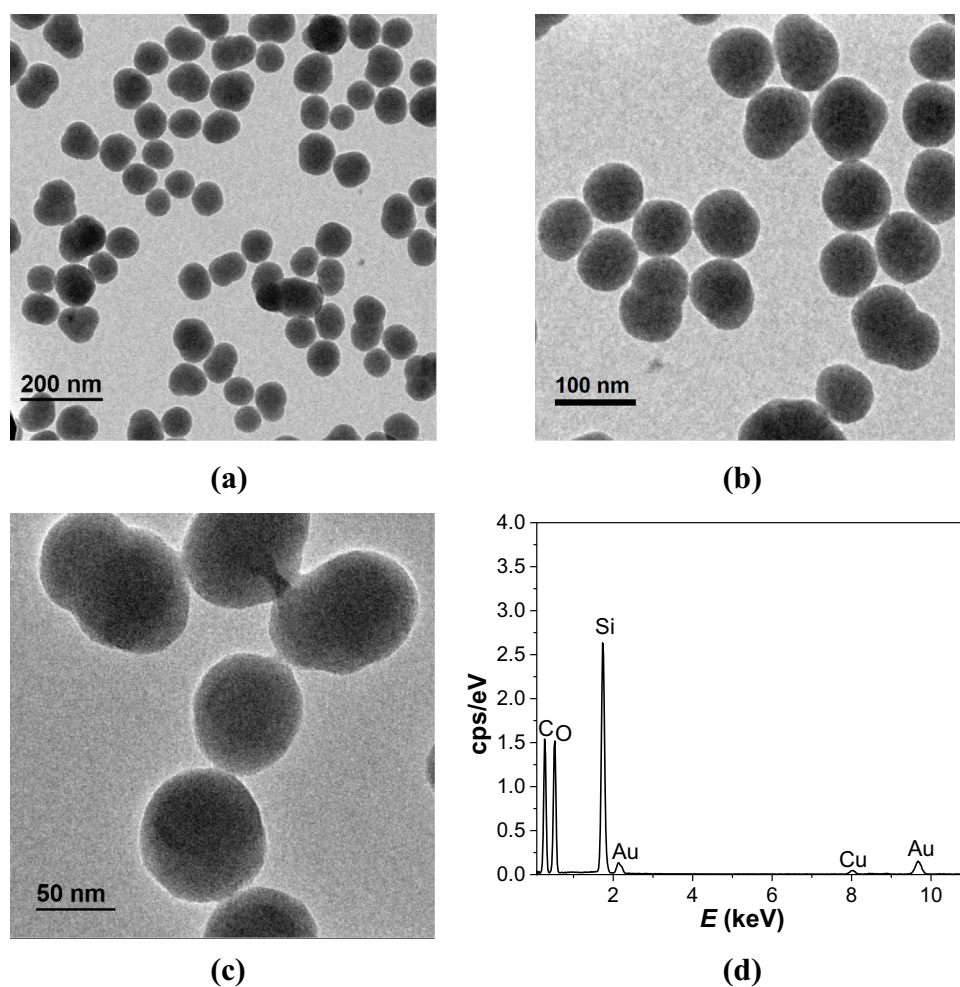
3 Results and discussion

We prepared two samples for characterization: one is the uncoated SiO₂ nanoparticles and the other coated with PbS. Both were analyzed and compared with TEM and EDS techniques. Figure 1 shows the TEM images at different magnifications of the pure silica sample. A homogeneous and spheroidal pattern in size and shape is remarkable in nanoparticles, which exhibited a narrow size distribution ($\sim 70 \pm 10$ nm). 60 days after we accomplished the synthesis, the TEM measures, which demonstrates the stability of the nanoparticles.

Spectroscopy studies (EDS) in Fig. 1d revealed the presence of oxygen and silicon with atomic percentages of 59.79 and 40.21 %, respectively, something that is consistent with the SiO₂ stoichiometry. Traces of carbon, copper, and gold were also detected corresponding to the grating where the sample was deposited and are not significant. Figure 3 represents the evidence of the core-shell nanostructures where the formation of a uniform outer layer of PbS (~ 10 nm) surrounds the silica.

In the sample corresponding to silica-lead sulfide core-shell, that had more time of ultrasonic bath were formed some agglomerates, this can be attributed high surface energy of each particle, causing them to attract each other to form these agglomerates [26], where the coalescence of the nanoparticles is not observable, rather they seem to be embedded within what could be the protective agent and lead residues (dark areas).

Fig. 1 a and b y. c TEM images of the SiO₂ nanoparticles. d EDS graph of the sample



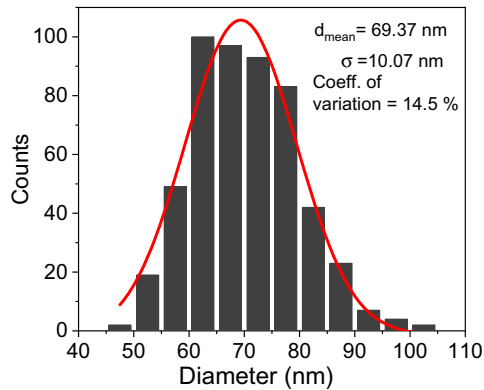
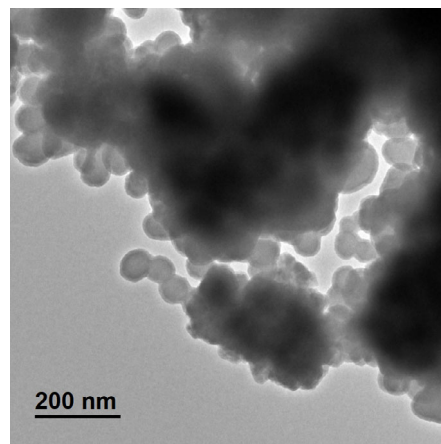


Fig. 2 Size distribution histogram obtained from TEM images of SiO₂ nanoparticles

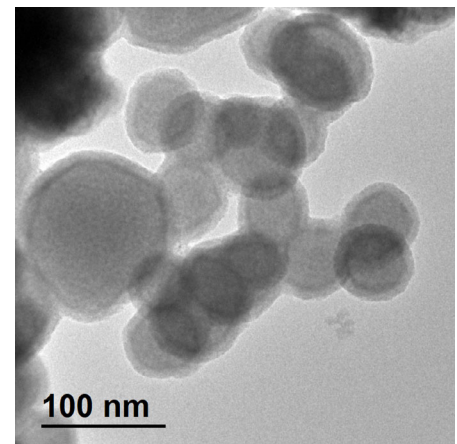
In the obtained EDS spectrum, Fig. 3d, it can be observed the presence of oxygen, silicon, lead, and sulfur, with atomic percentages of 46.75 %, 36.06 %, 14.94 %, and 2.27 %, respectively. In the case of lead and sulfur, they overlap in the same peak, and where it is deconvoluted, there clearly appears two individual peaks of 2.34 keV (lead) and 2.46 keV (sulfur). There were also identified traces of carbon, copper, and gold due to the grating as explained above. The surface layer of the core–shell corresponds to cubic PbS (JCPDS # 01-078-1897) with interplanar distances of 2.95 Å and 3.41 Å with (2 0 0) and (1 1 1) Miller indexes, respectively (see Fig. 4).

For the analysis, we used high-resolution images obtained in the TEM, which were processed in the Digital Micrograph software to find the interplanar distances.

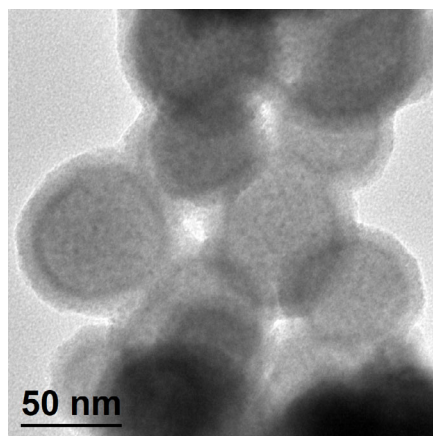
Fig. 3 a and b y. c TEM images of the SiO₂ nanoparticles coated with PbS. d EDS graph of the sample



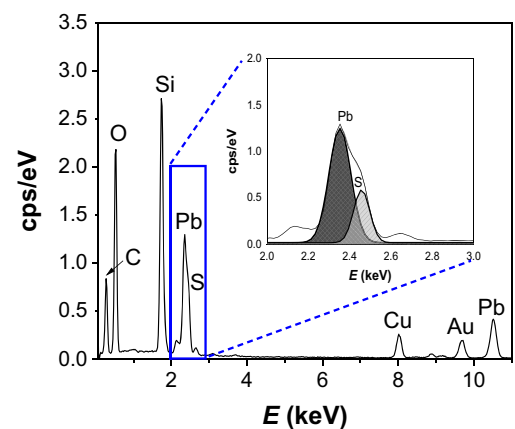
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4 **a** and **b** HRTEM images of SiO₂ nanoparticles coated with PbS. **b** and **d** Diffraction patterns of (a) y (c)

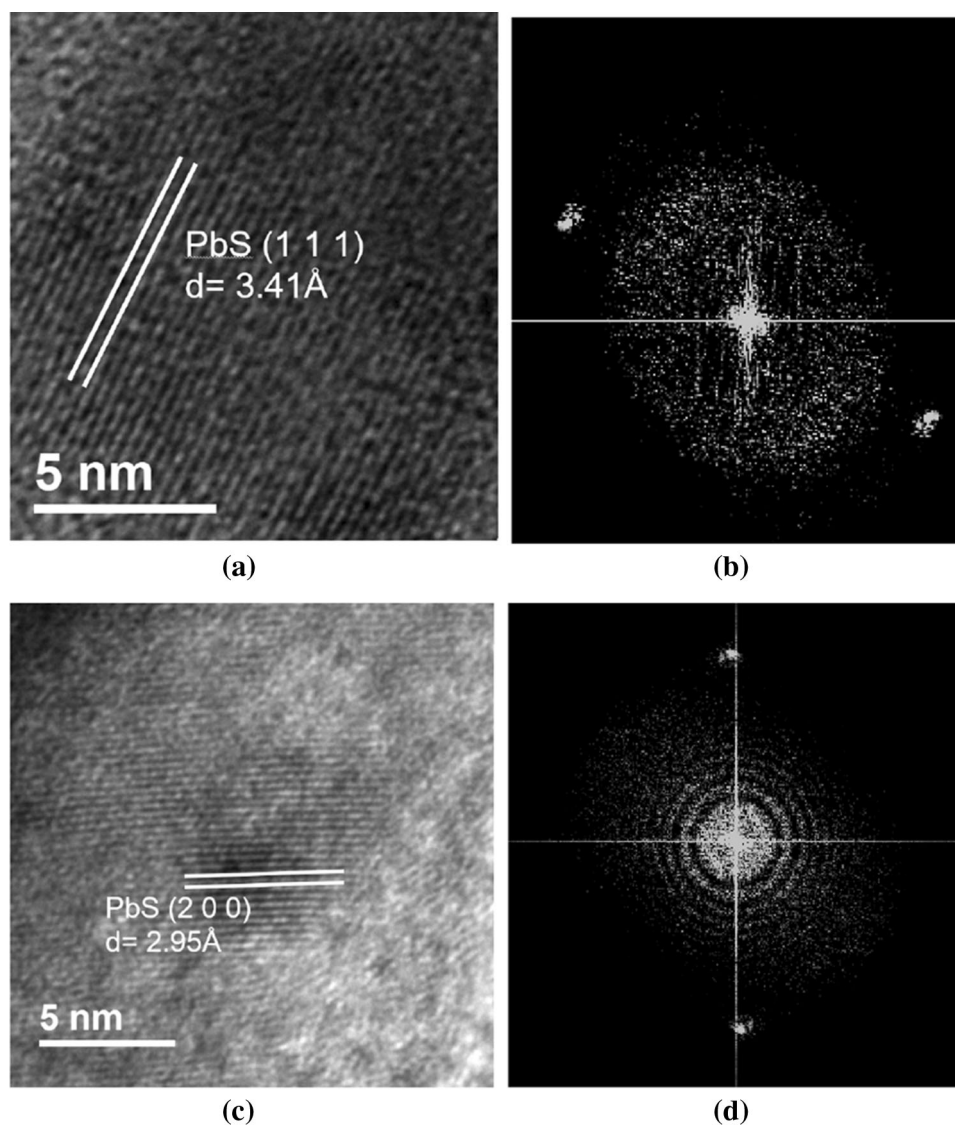


Figure 5 shows the XPS spectra of SiO₂-PbS core-shell and uncoated silica nanospheres, as high-resolution XPS spectra for C 1 s, O 1 s, Si 2p, and Pb 4f of the silica-lead sulfide system. The raw XPS data were corrected by shifting all peaks to the standard value of C 1 s spectral component (C-C, C-H), with binding energy set to 284.85 eV.

Figure 5a shows the typical results of XPS spectra for silica nanospheres before (A) and after coating with lead sulfide shell (B). The peaks at bond energy (BE) of 103, 285, and 532 eV correspond to the Si 2p,

C 1 s, and O 1 s spectra, respectively, which exist in both samples. After the silica nanoparticles are coated with PbS, it appears new doublet peaks with binding energies of 21, 138, 413, and 645 eV, which could be assigned to the Pb 5d₃, 4 f₇, 4 d₅, and 4 p₃ orbitals, respectively.

The deconvoluted C 1 s spectrum shows peaks at 284.03, 284.85 (reference peak), and 285.75 eV, corresponding to C-C, C-H, and C-N bonds, which can be explained due to used precursors. Furthermore, the O 1 s spectrum was deconvoluted into three peaks assigned to O=C (529.40 eV), C (530.65 eV), and SiO₂

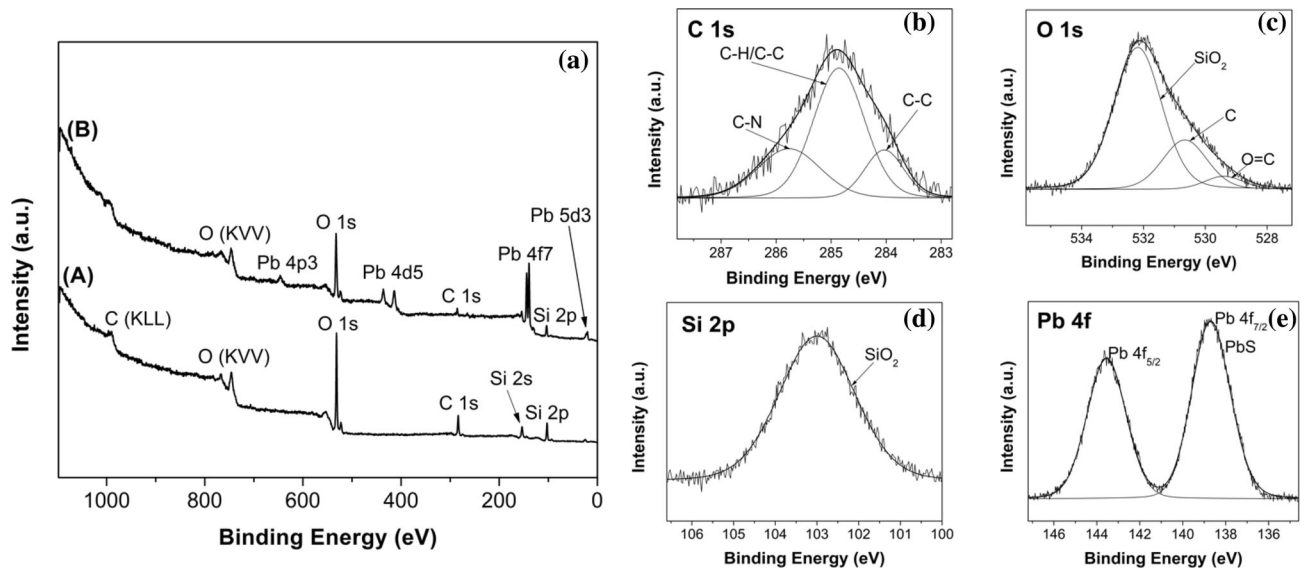


Fig. 5 XPS spectra of silica–lead sulfide nanoparticles (a): typical survey of silica–lead sulfide core–shell (A) and uncoated silica nanospheres (B), high-resolution XPS spectra for C 1s (b), O 1s (c), Si 2p (d), and Pb 4f (e)

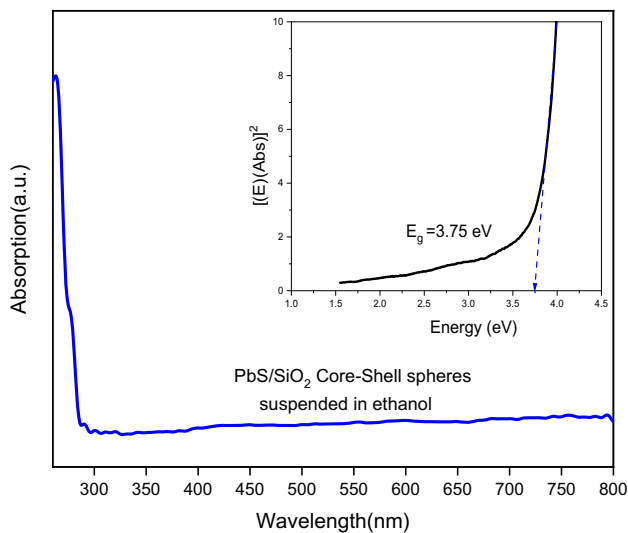


Fig. 6 The optical absorption of SiO₂–PbS core–shell spheres suspended in ethanol at wavelengths of 250–800 nm. The inset presents the diagram used to determine the band gap of nanocomposite

(532.2 eV) bonds. The peak of Si 2p is at 103.1 eV, which agrees with Si 2p in SiO₂.

The Pb 4f_{7/2} and Pb 4f_{5/2} peaks are observed at 138.7 and 143.7 eV, presenting a shift with respect to the expected values for Pb bound with sulfur. This XPS size shift can be explained by the relation of the growth of surface with respect to the volume atoms and correspondingly relative increase of dangling bonds on the surface while particles' size decreases,

providing a nonlinear growth of XPS energy shift to higher values [27]. These results illustrate that the nanoparticles have a SiO₂ core and a lead sulfide surface layer. According to the results of EDS, TEM, and XPS, we can affirm that the PbS is bonded to the surface of SiO₂ nanoparticles.

Figure 6 presents the optical absorption of SiO₂–PbS core–shell nanospheres suspended in ethanol at the wavelengths ranging from 250 nm to 800 nm, which shows a low and constant absorption in visible region, resulting in this material with desirable features for use in window layers in solar cells [28]. The inset in Fig. 6 exhibits the Tauc diagram used to determine the band gap of nanoparticles. The band gap obtained is about 3.75 eV, which is higher than the PbS bulk band gap value, due to quantum confinement effect in the nanocrystalline PbS shell, with thickness of approximately 10 nm, as was referred previously [9, 29]. The increased effective band gap causes that nanocrystalline PbS structures to be a more suitable window material in solar cell applications.

4 Conclusion

We successfully synthesized silica nanospheres with well-formed PbS shells adding citric acid as a second complexing agent to a typical formulation with tri-ethanolamine. Monodisperse silica nanoparticles are

obtained and simplified through the modified Stöber's method, where ultrasonic bath is used instead of magnetic stirring. Both routes are remarkable for low cost and simplicity to prepare a chalcogenide core-shell with perspectives in photonic crystals, solar cells, electronics, and biomedical sensors.

Acknowledgements

The authors thank CONACYT-México for the support through project 242943, 244797 and scholarship No. 722393. TEM experiments were conducted in the transmission electron microscopy of Universidad de Sonora.

Funding

This work was supported by CONACYT-México for the support through project 242943, 244797 and scholarship No. 722393.

Data availability

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author, [A. K. Romero-Jaime], upon reasonable request.

Declarations

Conflict of interest No potential conflict of interest was reported by the author(s).

References

1. A.G.U. Perera, P.V.V. Jayaweera, G. Ariyawansa, S.G. Mat-sik, K. Tennakone, M. Buchanan, H.C. Liu, X.H. Su, P. Bhattacharya, *Microelectron. J.* **40**, 507 (2009)
2. K. Bolek, M. Urbański, *Acta Phys. Pol. B Proc. Suppl.* **11**, 765 (2018)
3. X. Zhu, B. Cheng, X. Li, J. Zhang, L. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **487**, 32 (2019)
4. H.W. Hillhouse, M.C. Beard, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **14**, 245 (2009)
5. A.M. Smith, S. Nie, *Acc. Chem. Res.* **43**, 190 (2010)
6. I. Moreels, K. Lambert, D. De Muynck, F. Vanhaecke, D. Poelman, J.C. Martins, G. Allan, Z. Hens, *ACS Nano* **3**, 3023 (2009)
7. T. Duan, W. Lou, X. Wang, Q. Xue, *Colloids Surf. A* **310**, 86 (2007)
8. S.F. Wang, F. Gu, M.K. Lü, *Langmuir* **22**, 398 (2006)
9. Y. Zhao, X. Liao, J. Hong, J. Zhu, *Mater. Chem. Phys.* **87**, 149 (2004)
10. I.A. Rahman, V. Padavettan, *J. Nanomater.* **2012**, 15 (2012)
11. R. Sato-Berrú, J.M. Saniger, J. Flores-Flores, M. Sanchez-Espindola, *J. Mater. Sci. Eng. A* **3**, 237 (2013)
12. M. Corricelli, N. Depalo, E. Di Carlo, E. Fanizza, V. Laquintana, N. Denora, A. Agostiano, M. Striccoli, M.L. Curri, *Nanoscale* **6**(14), 7924 (2014)
13. S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, *J. Alloys Compd.* **586**, 105 (2014)
14. R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, *Chem. Rev.* **112**, 2373 (2012)
15. J.S. Lee, E.V. Shevchenko, D.V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9673 (2008)
16. R. He, X. You, J. Shao, F. Gao, B. Pan, D. Cui, *Nanotechnology* **18**(31), 315601 (2007)
17. C. Barth, S. Roder, D. Brodoceanu, T. Kraus, M. Hammer-schmidt, S. Burger, C. Becker, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 1 (2017)
18. D. Wang, A.L. Rogach, F. Caruso, *Chem. Mater.* **15**, 2724 (2003)
19. A. Diacon, E. Rusen, A. Mocanu, L.C. Nistor, *J. Mater. Chem. C* **1**, 4350 (2013)
20. M.D. Birowosuto, M. Takiguchi, A. Olivier, L.Y. Tobing, E. Kuramochi, A. Yokoo, W. Hong, M. Notomi, *Opt. Commun.* **383**, 555 (2017)
21. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968)
22. R. Akbari, *J. Mater. Sci.* (2021). <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06133-9>
23. O. Ejeromedoghene, O. Oderinde, X. Ma et al., *J. Mater. Sci.* (2021). <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06183-z>
24. R. Mohammadi-Aloucheh, A. Habibi-Yangjeh, A. Bayrami et al., *J. Mater. Sci.* (2018). <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9487-0>
25. N. Asiabani, G. Nabiyouni, S. Khaghani et al., *J. Mater. Sci.* (2017). <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5635-6>
26. P.A. Ajibade, N.L. Botha, *Results Phys.* **6**, 581 (2016)
27. A.I. Kovalev, D.L. Wainstein, A.Y. Rashkovskiy, A. Osherov, Y. Golan, *Surf. Interface Anal.* **42**, 850 (2010)
28. E. Esakkiraj, K. Mohanraj, G. Sivakumar, J. Henry, *Optik* **126**, 2133 (2015)
29. E. Akbay, T.G. Ölmez, *Mater. Lett.* **215**, 263 (2018)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

5. Conclusiones

Se sintetizaron con éxito nanopartículas esféricas de sulfuro de cobre con tamaños y morfologías diferentes utilizando métodos rápidos y eficientes de química suave. Se obtuvieron dos nanoestructuras diferentes de sulfuro de cobre, nanoesferas con puntas y nanoesferas rugosas a través de cambios en las condiciones de reacción. Los patrones XRD y SAED confirmaron la formación de sulfuro de cobre (covelita) con fase hexagonal en ambas nanoestructuras. Las mediciones SEM y TEM revelaron menos polidispersidad para las nanopartículas obtenidas por baño de agua caliente en comparación con las nanoestructuras sonicadas. Las brechas de banda prohibida calculadas de las nanopartículas de CuS fueron de 1.69 y 2.05 eV, mientras que las caracterizaciones de fotoluminiscencia exhibieron fuertes picos de emisión de las muestras en el rango violeta de 420-430 nm y lóbulos laterales menores en la región verde a 520 y 575 nm. Adicionalmente se obtuvieron nanopartículas de sílice cubiertas con sulfuro de plomo en una estructura tipo núcleo-coraza uniforme y estable. Se comprobó la efectividad de la variante propuesta de añadir ácido cítrico como agente complejante a la tradicional trietanolamina para lograr la adherencia de una capa homogénea de PbS con un espesor de aproximadamente 10 nm alrededor del núcleo de sílice. Se logró agilizar y simplificar la obtención de nanopartículas de sílice monodispersas a través del método de Stöber con el empleo del baño ultrasónico en sustitución de la agitación magnética. Estos resultados sugieren que los nanocristales obtenidos prometen ser utilizables para muchas aplicaciones potenciales, como capas *buffer* para mejorar las celdas solares, catalizadores, sensores, etiquetado biológico y materiales ópticos. Los métodos de síntesis utilizados destacan por su simplicidad, velocidad y bajo costo, siendo aplicables para la fabricación de otros calcogenuros.

6. Recomendaciones

- Realizar la medición integral de los parámetros eléctricos de los productos sintetizados incluyendo caracterizaciones Hall y propiedades ópticas con vistas a determinar su posible aplicación en celdas solares , detectores de radiación infrarroja, baterías y biosensores entre otras.
- Continuar trabajando en la formulación y síntesis de las nanopartículas de sulfuro de cobre para mejorar la pureza del producto obtenido.
- Explorar la combinación de las nanopartículas sintetizadas con otros materiales mediante dopaje, específicamente un trabajo iniciado de nanocompuestos de sulfuro de cobre y óxido de grafeno reducido con el uso de la técnica de baño ultrasónico.
- Investigar y desarrollar una aplicación de las nanopartículas de sulfuro de cobre en fotocátalisis.

7. Bibliografia

- [1] U. Shamraiz, R.A. Hussain, A. Badshah, Fabrication and applications of copper sulfide (CuS) nanostructures, *J. Solid State Chem.* 238 (2016) 25–40. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.02.046>.
- [2] S. Sun, P. Li, S. Liang, Z. Yang, Diversified copper sulfide (Cu₂-XS) micro-/nanostructures: A comprehensive review on synthesis, modifications and applications, *Nanoscale*. 9 (2017) 11357–11404. <https://doi.org/10.1039/c7nr03828c>.
- [3] J. Li, T. Jiu, G.H. Tao, G. Wang, C. Sun, P. Li, J. Fang, L. He, nanocrystals: Synthesis, characterization, and application to organic solar cells, *J. Colloid Interface Sci.* 419 (2014) 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.12.057>.
- [4] H.C. Tao, X.L. Yang, L.L. Zhang, S.B. Ni, One-pot facile synthesis of CuS/graphene composite as anode materials for lithium ion batteries, *J. Phys. Chem. Solids*. 75 (2014) 1205–1209. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2014.06.010>.
- [5] C. An, Y. Ni, Z. Wang, X. Li, X. Liu, Facile fabrication of CuS microflower as a highly durable sodium-ion battery anode, *Inorg. Chem. Front.* 5 (2018) 1045–1052. <https://doi.org/10.1039/c8qi00117k>.
- [6] M.M. Mezgebe, A. Ju, G. Wei, D.K. MacHaria, S. Guang, H. Xu, Structure based optical properties and catalytic activities of hydrothermally prepared CuS nanostructures, *Nanotechnology*. 30 (2019). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaf758>.
- [7] U. Shamraiz, A. Badshah, R. Azadar, M. Amtiaz, S. Saba, Surfactant free fabrication of copper sulphide (CuS – Cu₂S) nanoparticles from single source precursor for photocatalytic applications, *J. Saudi Chem. Soc.* 21 (2017) 390–398. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.07.005>.
- [8] X. Wang, P. Gao, T. Yan, R. Li, R. Xu, Y. Zhang, B. Du, Q. Wei, Ultrasensitive photoelectrochemical immunosensor for insulin detection based on dual inhibition effect of CuS-SiO₂ composite on CdS sensitized C-TiO₂, *Sensors Actuators B Chem.* 258 (2018) 1–9. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.073>.

- [9] J. Liu, D. Xue, Rapid and scalable route to CuS biosensors: A microwave-assisted Cu-complex transformation into CuS nanotubes for ultrasensitive nonenzymatic glucose sensor, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 223–228. <https://doi.org/10.1039/c0jm01714k>.
- [10] K. Krishnamoorthy, G.K. Veerasubramani, A.N. Rao, S.J. Kim, One-pot hydrothermal synthesis, characterization and electrochemical properties of CuS nanoparticles towards supercapacitor applications, *Mater. Res. Express.* 1 (2014). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/3/035006>.
- [11] S. Li, T. Zha, Q. Wang, C. Wang, Y. Ren, Y. Chen, D. Pan, Facile fabrication of p-type CuxS transparent conducting thin films by metal sulfide precursor solution approach and their application in quantum dot thin films, *J. Alloys Compd.* 716 (2017) 278–283. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.069>.
- [12] F. Idrees, M. Tahir, C. Cao, M. Tanveer, W.S. Khan, N. Mahmood, I. Aslam, F.K. But, Z. Ali, Template free synthesis of CuS nanosheet-based hierarchical microspheres: an efficient natural light driven photocatalyst, *CrystEngComm.* 16 (2014) 5290. <https://doi.org/10.1039/c4ce00090k>.
- [13] X. Feng, Y. Li, H. Liu, Y. Li, S. Cui, N. Wang, L. Jiang, X. Liu, M. Yuan, Controlled growth and field emission properties of CuS nanowalls, *Nanotechnology.* 18 (2007). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/14/145706>.
- [14] F. Tao, Y. Zhang, S. Cao, K. Yin, X. Chang, Y. Lei, R. Fan, L. Dong, Y. Yin, X. Chen, CuS nanoflowers/semipermeable collodion membrane composite for high-efficiency solar vapor generation, *Mater. Today Energy.* 9 (2018) 285–294. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.06.003>.
- [15] Y. Xie, A. Riedinger, M. Prato, A. Casu, A. Genovese, P. Guardia, S. Sottini, C. Sangregorio, K. Miszta, S. Ghosh, T. Pellegrino, L. Manna, Copper sulfide nanocrystals with tunable composition by reduction of covellite nanocrystals with Cu⁺ ions, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 17630–17637. <https://doi.org/10.1021/ja409754v>.
- [16] J.S. Cruz, S.A.M. Hernández, O.Z. Angel, R.C. Pérez, G.T. Delgado, Optical and Electrical Properties of Thin Films of CuS Nanodisks Ensembles Annealed in a Vacuum and Their

Photocatalytic Activity, 2013 (2013).

- [17] S.J. Hoseini, R.H. Fath, Formation of nanoneedle Cu(0)/CuS nanohybrid thin film by the disproportionation of a copper(i) complex at an oil-water interface and its application for dye degradation, *RSC Adv.* 6 (2016) 76964–76971. <https://doi.org/10.1039/c6ra14995b>.
- [18] Y. Huang, H. Xiao, S. Chen, C. Wang, Preparation and characterization of CuS hollow spheres, *Ceram. Int.* 35 (2009) 905–907. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.02.003>.
- [19] Y.C. Zhang, X.Y. Hu, T. Qiao, Shape-controlled synthesis of CuS nanocrystallites via a facile hydrothermal route, *Solid State Commun.* 132 (2004) 779–782. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.09.034>.
- [20] A. Singh, R. Manivannan, S. Noyel Victoria, Simple one-pot sonochemical synthesis of copper sulphide nanoparticles for solar cell applications, *Arab. J. Chem.* 8 (2015) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.03.013>.
- [21] M. Pal, N.R. Mathews, U. Pal, X. Mathew, Synthesis of CuS nanoparticles by a wet chemical route and their photocatalytic activity, *J. Nanoparticle Res.* (2015). <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3103-5>.
- [22] H. Hu, J. Wang, C. Deng, C. Niu, H. Le, Microwave-assisted controllable synthesis of hierarchical CuS nanospheres displaying fast and efficient photocatalytic activities, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 14250–14261. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2669-6>.
- [23] M.D. Khan, M.A. Malik, J. Akhtar, S. Mlowe, N. Revaprasadu, Phase pure deposition of flower-like thin films by aerosol assisted chemical vapor deposition and solvent mediated structural transformation in copper sulfide nanostructures, *Thin Solid Films.* 638 (2017) 338–344. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.07.064>.
- [24] F. Li, T. Kong, W. Bi, D. Li, Z. Li, X. Huang, Synthesis and optical properties of CuS nanoplate-based architectures by a solvothermal method, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 6285–6289. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.02.001>.
- [25] T. Duan, W. Lou, X. Wang, Q. Xue, Size-controlled synthesis of orderly organized cube-shaped lead sulfide nanocrystals via a solvothermal single-source precursor method,

- Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 310 (2007) 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.06.006>.
- [26] S.F. Wang, F. Gu, M.K. Lü, Sonochemical synthesis of hollow PbS nanospheres, *Langmuir*. 22 (2006) 398–401. <https://doi.org/10.1021/la0518647>.
- [27] H. Wang, J. Zhang, J.Z.-J. of crystal growth, undefined 2002, Sonochemical preparation of lead sulfide nanocrystals in an oil-in-water microemulsion, Elsevier. (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024802018080> (accessed March 6, 2018).
- [28] S. Fen Wang, F. Gu, M.K. Lü, G. Jun Zhou, A. Yu Zhang, Sonochemical synthesis of PbS nanocubes, nanorods and nanotubes, *J. Cryst. Growth*. 289 (2006) 621–625. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.11.100>.
- [29] M. Yu, J. Lin, J. Fang, Silica spheres coated with YVO 4:Eu 3+ layers via sol-gel process: A simple method to obtain spherical core-shell phosphors, *Chem. Mater*. 17 (2005) 1783–1791. <https://doi.org/10.1021/cm0479537>.
- [30] R. Sato-Berrú, J.M. Saniger, J. Flores-Flores, M. Sanchez-Espíndola, Simple Method for the Controlled Growth of SiO₂ Spheres, *J. Mater. Sci. Eng. A*. 3 (2013) 237–242. <https://doi.org/10.17265/2161-6213/2013.04.004>.
- [31] Y. Zhou, C.Y. Wang, Y.R. Zhu, Z.Y. Chen, A Novel Ultraviolet Irradiation Technique for Shape-Controlled Synthesis of Gold Nanoparticles at Room Temperature, *Chem. Mater*. 19 (1999) 2310–2312. <https://doi.org/10.1021/cm990315h>.
- [32] R. Zamiri, A. Zakaria, H. Abbastabar, M. Darroudi, A. Khorsand, G.P.C. Drummen, Aqueous starch as a stabilizer in zinc oxide nanoparticle synthesis via laser ablation, *J. Alloys Compd*. 516 (2012) 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.118>.
- [33] P.S. Khiew, S. Radiman, N.M. Huang, S. Ahmad, Studies on the growth and characterization of CdS and PbS nanoparticles using sugar-ester nonionic water-in-oil microemulsion, *J. Cryst. Growth*. 254 (2003) 235–243. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01175-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01175-8).

- [34] T. Trindade, P.O. Brien, N.L. Pickett, Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3843–3858. <https://doi.org/10.1021/cm000843p>.
- [35] N.A. Dhas, A. Zaban, A. Gedanken, Surface Synthesis of Zinc Sulfide Nanoparticles on Silica Microspheres: Sonochemical Preparation, Characterization, and Optical Properties, *Chem. Mater.* 11 (1999) 806–813. <https://doi.org/10.1021/cm980670s>.
- [36] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2373–2433. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>.
- [37] J.S. Lee, E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, Au-PbS core-shell nanocrystals: Plasmonic absorption enhancement and electrical doping via intra-particle charge transfer, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 9673–9675. <https://doi.org/10.1021/ja802890f>.
- [38] R. He, X. You, J. Shao, F. Gao, B. Pan, D. Cui, Core/shell fluorescent magnetic silica-coated composite nanoparticles for bioconjugation, *Nanotechnology.* 18 (2007) 315601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/31/315601>.
- [39] M. Corricelli, N. Depalo, E. Di Carlo, E. Fanizza, V. Laquintana, N. Denora, A. Agostiano, M. Striccoli, M.L. Curri, Biotin-decorated silica coated PbS nanocrystals emitting in the second biological near infrared window for bioimaging †, *Nanoscale.* (2014) 7924–7933. <https://doi.org/10.1039/c4nr01025f>.
- [40] D. V. Gulyaev, L.L. Sveshnikova, S.A. Bacanov, A.K. Gutakovskii, K.S. Zhuravlev, Photoluminescence of the PbS quantum dots fabricated by the Langmuir-Blodgett technique, *J. Phys. Conf. Ser.* 864 (2017). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/864/1/012074>.
- [41] A. Diacon, E. Rusen, A. Mocanu, L.C. Nistor, Polymer photonic crystal band-gap modulation using PbS quantum dots, *J. Mater. Chem. C.* 1 (2013) 4350. <https://doi.org/10.1039/c3tc30172a>.
- [42] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the

- micron size range, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 62–69. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5).
- [43] Y. Wang, L. Cai, Y. Xia, Monodisperse spherical colloids of Pb and their use as chemical templates to produce hollow particles, *Adv. Mater.* 17 (2005) 473–477. <https://doi.org/10.1002/adma.200401416>.
- [44] L. González-Urbina, K. Baert, B. Kolaric, J. Pérez-Moreno, K. Clays, Linear and nonlinear optical properties of colloidal photonic crystals, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2268–2285. <https://doi.org/10.1021/cr200063f>.
- [45] K.P. Velikov, A. Van Blaaderen, Synthesis and characterization of monodisperse core-shell colloidal spheres of zinc sulfide and silica, *Langmuir.* 17 (2001) 4779–4786. <https://doi.org/10.1021/la0101548>.
- [46] X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, Monodispersed Spherical Colloids of Titania: Synthesis, Characterization, and Crystallization, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1205–1209. <https://doi.org/10.1002/adma.200305105>.
- [47] D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, Cu-S Provisional The Cu-S (Copper-Sulfur) System Equilibrium Diagram, *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 4 (1983) 254–271.

8. Anexos

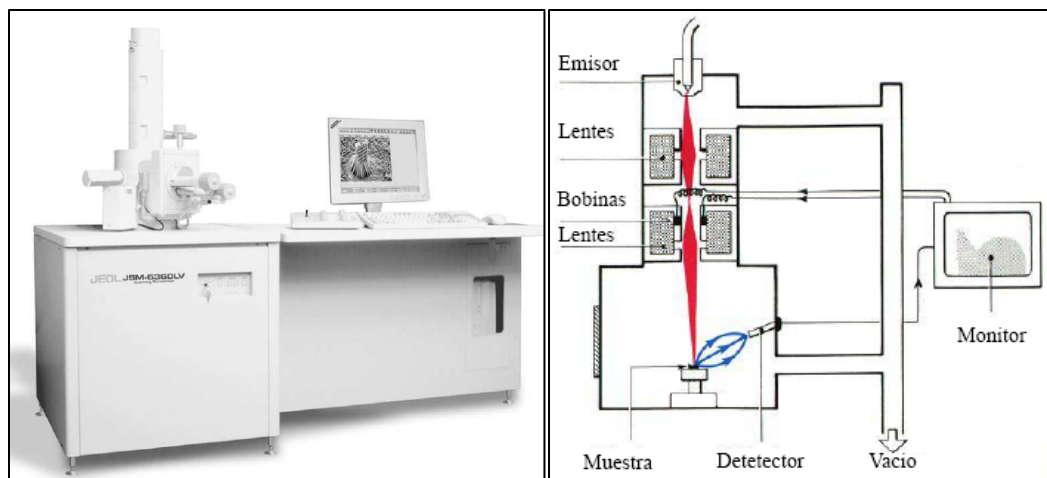
8.1 Técnicas de caracterización de materiales

La caracterización de nanopartículas núcleo/coraza es crítica debido a la presencia de material de cubierta en la superficie del núcleo; por lo tanto, siempre se requiere una técnica de caracterización adecuada tanto para el núcleo como para la coraza. La mayoría de las técnicas de caracterización utilizadas son las mismas que las utilizadas para partículas individuales, pero una técnica puede no ser suficiente. Las técnicas de caracterización más importantes utilizadas para nanopartículas núcleo-coraza son aquellas para la medición de tamaño, grosor de coraza, análisis elemental y de superficie, propiedades ópticas y estabilidad térmica, entre otras. Por lo tanto, las técnicas de caracterización habituales como, microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), y la espectroscopía UV/VIS son las más utilizadas. Dependiendo de las técnicas de caracterización y los diferentes instrumentos, el análisis se puede clasificar como se describe a continuación:

8.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es una herramienta muy importante en la ciencia de materiales y en la ingeniería; se utiliza para medir las características microscópicas, la clasificación de las fracturas, los estudios de la microestructura, las evaluaciones de los recubrimientos de poco espesor, el examen de la contaminación de la superficie y el análisis de fallas en los materiales. En contraposición a la microscopía óptica en la cual la superficie es expuesta a la luz visible incidente, el microscopio electrónico de barrido (SEM) dirige un haz de electrones enfocado a un punto de la superficie de una muestra a analizar y recoge y muestra las señales electrónicas emitidas por la muestra. La figura 4-a es la fotografía de un modelo reciente de microscopio electrónico de barrido y la figura 4-b ilustra esquemáticamente los principios de su manejo.

La técnica consiste en colocar la muestra en la cámara de vacío del MEB y retirar todo el aire que se encuentra dentro de ella. De manera inmediata se enciende el emisor de electrones para bombardear la muestra. Los electrones viajan a través del arreglo de lentes diseñados para obtener un haz convergente de electrones. Las bobinas ubicadas bajo el arreglo de lentes dirigen al haz de electrones de izquierda a derecha y de arriba a abajo de tal forma que se realiza un barrido en toda la superficie de la muestra que se encuentra en la base de la cámara de vacío.



a)

b)

Figura 3 a) Fotografía de un microscopio electrónico de barrido. Obsérvese la columna (que se evacua durante el uso) a la izquierda y la pantalla de observación a la derecha.

Los electrones que golpean la muestra salen difractados hacia el detector. Este último capta esa señal y la manda a un procesador donde se convierte en imagen. con una profundidad de campo de aproximadamente unas 300 veces superior a la del microscopio óptico (sobre $10\ \mu\text{m}$ a $10\ 000$ diámetros de aumento). La resolución de la mayoría de instrumentos SEM es de alrededor de $5\ \text{nm}$, con un amplio intervalo de amplificación (entre 15 a $100\ 000\ \text{X}$).

Las principales propiedades del material evaluadas con el SEM son: topografía (Características de la superficie), morfología (forma y tamaño de las partículas), composición (cantidades relativas de las partículas) e información cristalográfica (ordenamiento de los átomos)

8.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre un sensor con diminutas células fotoeléctricas que registran la imagen (en inglés charge-coupled device, conocido también como CCD), que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que

se obtiene es una imagen con distintas escalas de grises que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. La imagen del TEM tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina. Además, si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la condición de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura del/los cristales presentes. En el caso de los núcleo-coraza esta técnica puede ofrecer información fundamental sobre la formación de la estructura a través del contraste, además del tamaño tanto del núcleo como de la partícula en general.

8.1.3 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

El detector de energía dispersiva por lo general está acoplado al microscopio electrónico de transmisión. Es el que recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, podemos obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que deseemos de la superficie. Por ello se conoce esta técnica como Microanálisis por EDS.

8.1.4 Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS por sus siglas en inglés) es otra técnica espectroscópica importante utilizada para revelar información superficial, como composición elemental, estado químico, fórmula empírica, estado electrónico o modos de unión de ligandos de superficie, y análisis de profundidad o composición atómica con profundidad. Las aplicaciones más importantes de la técnica de XPS se basan en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas por lo que son detenidos muy fácilmente. Sólo electrones emitidos o que han interactuado en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados. Por esto la técnica XPS es superficial (informa sobre tres o cuatro capas de átomos en la superficie de la muestra). Un espectro XPS de amplio barrido y baja resolución sirve como base para la determinación de la composición elemental de la muestra.

8.1.5 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV/VIS)

Las propiedades ópticas generalmente son extremadamente sensibles a cualquier modificación de la superficie de nanocristales; en consecuencia, pueden dar algunas ideas indirectas sobre el recubrimiento de los materiales de la cubierta en la superficie del núcleo. La espectroscopía UV/VIS es una técnica común utilizada en el análisis de diferentes tipos de nanopartículas. En particular, aquellos con capacidad de absorción de energía en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético que proporcionarán un espectro de absorbancia en esta región. En la caracterización de nanopartículas núcleo-coraza, la espectroscopía UV/VIS se usa para comparar los espectros individuales del núcleo, la coraza y la estructura completa núcleo/coraza.

9. Productos de la tesis

Artículos relacionados con la tesis

Fecha	Nombre de Artículo	Revista publicada	DOI
16/11/2019	Novel route for simplified and efficient synthesis of spiky-like copper sulfide nanoballs by soft chemistry method and their basic physicochemical characterizations	Materials Science in Semiconductor Processing	https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104830
23/07/2021	Synthesis and characterization of silica-lead sulfide core-shell nanospheres for applications in optoelectronic devices.	Journal of Materials Science: Materials in Electronics	http://link.springer.com/article/10.1007/s10854-021-06648-1

Ponencias en eventos internacionales relacionados con trabajo de titulación

Fecha	Nombre Ponencia	Lugar de Evento	Nombre Evento
30/05/2020	Facile and efficient synthesis of copper sulfide (Cu_xS) nanoparticles for photovoltaic applications	Cancún, México	XXVIII International Materials Research Congress
27/11/2020	Fast and Simplified Synthesis of Spiky-Like Copper Sulfide Nanoballs by Soft Chemistry Method for Optoelectronics Applications	Boston, USA	2020 Virtual MRS Spring/Fall Meeting & Exhibit

Estancia en institución educativa nacional o internacional

Fecha	Institución	Tipo de Estancia
08/06/2022	Universidad de Texas en Dallas	ESTANCIA INTERNACIONAL