



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIA DE MATERIALES

“Propiedades ópticas y eléctricas de nanopartículas de sulfuro de cobre estabilizadas con ditiocarbamatos de cadena larga”.

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE MATERIALES

PRESENTADA POR:

ING. JOSÉ MARTÍNEZ SANTANA

DIRIGIDA POR:

DR. IVÁN GARCÍA OROZCO
DRA. LOURDES ISABEL CABRERA LARA
DR. ALFREDO RAFAEL VILCHIS NESTOR

TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO; DICIEMBRE 2017



AGRADECIMIENTOS

Quiero externar mi más grande agradecimiento a las siguientes personas que apoyaron en las técnicas de caracterización, en este trabajo de investigación.

M. en C. Lizbeth Triana Cruz, Espectroscopia infrarroja.

M. en C. Alejandra Núñez Pineda, Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial.

Dra. Dora Alicia Solís Casados, Espectroscopia UV-Vis y fluorescencia.

Dra. Rosa María Gómez Espinosa, Difracción de rayos X de polvos.

Dr. Uvaldo Hernández, Difracción de rayos X de polvos.

Dra. Susana Hernández López, Espectroscopia infrarroja.

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA) de la Facultad de Química UAEMex, bajo la dirección del Dr. Iván García Orozco, con número de registro de protocolo MCM-0917 ante la UAEMex.

A los profesores directivos de este proyecto por su tiempo, retroalimentación y guía, Dr. Iván García Orozco, Dra. Lourdes Isabel Cabrera Lara y Dr. Alfredo Rafael Vilchis Nestor.

Al CONACyT por el apoyo en la beca económica otorgada para el estudio de la Maestría en Ciencia de Materiales con número 520172.

Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICyT, por la realización de las micrografías electrónicas de barrido.

DEDICATORIA

A mi madre y padre:

María Cruz Santana B. y José Sebastián Martínez G. con la más profunda gratitud, por lo que representan en mi vida, por su valiosa ayuda y comprensión.

A mis hermanos:

Angel y Jesús. Por el apoyo y diversión en los tiempos libre, además por el sentimiento de amistad y comprensión que nos une.

A mi amigo:

Angel por ser hombre de carácter y valores fuertes.

Los doctores y profesores:

Por los conocimientos proporcionados en clase, que atribuyeron en la realización de este proyecto.

Al Doctor.

Dr. Iván García Orozco, por el asesoramiento y dirección que me brindó para la realización de esta tesis, manifestándole mi agradecimiento.

A Iveth

Porque eres increíble, tu confianza, energía, entusiasmo, pasión y porque tú eres mi motivo que inicio este cambio porque todo es IT'S A MINDSET.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Semiconductores	1
CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES	3
2.1 Sulfuro de cobre	3
2.2 Métodos de síntesis de nanopartículas de Cu_xS	8
2.3 Estudio de las propiedades eléctricas y ópticas de NP's de Cu_xS	14
CAPÍTULO 3 PROPÓSITO DE LA INVESTIGACIÓN	18
3.1 Hipótesis	18
3.2 Objetivo general	18
3.3 Objetivos específicos	18
CAPÍTULO 4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	19
4.1 Introducción	19
4.2 Teoría de bandas	19
4.3 Generación de corriente eléctrica en semiconductores	21
4.4 Semiconductores tipo N y tipo P	23
4.5 Propiedades en semiconductores de tamaño nanométrico	24
4.6 Cálculo de la energía de banda prohibida óptica	26
CAPÍTULO 5 DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
5.1 Disolventes y reactivos	30
5.2 Síntesis de NP's de Cu_xS estabilizadas con n-aquilditiocarbamato	30
5.3 Caracterización de NP's de Cu_xS estabilizadas con n-aquilditiocarbamato	30
5.3.1 Caracterización de la cadena estabilizadora de las NP's de Cu_xS	30
5.3.2 Análisis elemental de las NP's de Cu_xS	31
5.3.3 Caracterización de propiedad óptica	31
5.3.4 Caracterización de la estructura cristalina	31
5.4 Caracterización térmica de las nanopartículas de Cu_xS	32
5.4.1 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.	32
CAPÍTULO 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
6.1 Síntesis de las nanopartículas de Cu_xS	33
6.2 Caracterización de las nanopartículas de Cu_xS	34
6.2.1 Espectroscopia infrarroja	34
6.2.2 Difracción de rayos X de polvos	37
6.2.3 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia dispersiva de energía de rayos X	40

6.2.4 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido	43
6.3 Caracterización de las nanopartículas de Cu_xS post tratamiento térmico	45
6.3.1 Espectroscopia infrarroja	45
6.3.2 Difracción de rayos X de polvos	50
6.3.3 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido	53
6.3.4 Microscopia electrónica de transmisión	64
6.4 Caracterización de las propiedades ópticas y electrónicas	87
6.4.1 Espectroscopia de reflectancia difusa	87
CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES	92
Perspectivas a futuro	92
BIBLIOGRAFÍA	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fases de porcentaje de solubilidad de S en Cu.	4
Figura 2. Diagrama de fases parcial Cu - S (32 a 37 % de S) para temperaturas menores a 440 K.....	5
Figura 3. Fórmula estructural DTC.....	13
Figura 4. Representación esquemática de nanopartícula de Cu_xS estabilizada por DTC.....	14
Figura 5. Formación de un orbital molecular enlazante y otro antienlazante a partir de dos orbitales atómicos.....	20
Figura 6. Formación de una banda por la combinación de n orbitales atómicos en una disposición periódica.	20
Figura 7. Diagrama de energía para los tres tipos de materiales.	21
Figura 8. Diagrama de bandas de energía de un cristal de silicio intrínseco no excitado.	22
Figura 9. Diagrama de energía de la creación de pares electrón-hueco en un cristal de un semiconductor. ..	22
Figura 10. Representación de semiconductor tipo P.	23
Figura 11. Representación de semiconductor tipo N.....	23
Figura 12. Esquema de bandas energía de un semiconductor con transición directa.....	26
Figura 13. Esquema de bandas energía de un semiconductor con transición indirecta.....	27
Figura 14. Espectros de IR de los compuestos a) NP 6, b) NP 12 y c) NP 18.	35
Figura 15. Difractogramas de los compuestos a) NP 6, b) NP 12 y c) NP 18.	38
Figura 16. Espectros EDS de los compuestos a) NP 6, b) NP 12 y c) NP 18.	41
Figura 17. Análisis TGA y DSC del compuesto NP 6.	43
Figura 18. Análisis TGA y DSC del compuesto NP 12.	44
Figura 19. Espectros de IR post tratamiento térmico a 180° C por 10 minutos de los compuestos a) NP 6, b) NP 12 y c) NP 18.	46
Figura 20. Espectro de IR post tratamiento térmico a 180 °C por 5 minutos del compuesto NP 6.	49
Figura 21. Difractogramas post tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos de los compuestos a) NP 6, b) NP 12 y c) NP 18.	51

<i>Figura 22. Difractograma post tratamiento térmico a 180 °C por 5 minutos del compuesto NP 6.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 23. Análisis TGA y DSC del compuesto NP 6 post tratamiento térmico a 180 °C por 5 minutos.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 24. Análisis TGA y DSC del compuesto NP 12 post tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos.</i>	<i>55</i>
<i>Figura 25. Comparación de TGA en diferentes atmósferas (nitrógeno y aire sintético) del compuesto NP 6..</i>	<i>57</i>
<i>Figura 26. Comparación de DSC en diferentes atmósferas (nitrógeno y aire sintético) del compuesto NP 6. .</i>	<i>58</i>
<i>Figura 27. Comparación de TGA en diferentes atmósferas (nitrógeno y aire sintético) del compuesto NP 12.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 28. Comparación de DSC en diferentes atmósferas (nitrógeno y aire sintético) del compuesto NP 12.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 29. Análisis TGA y DSC del compuesto NP 6 sin tratamiento térmico en atmósfera de aire sintético... </i>	<i>61</i>
<i>Figura 30. Análisis TGA y DSC del compuesto NP 18 sin tratamiento térmico en atmósfera de aire sintético. </i>	<i>62</i>
<i>Figura 31. (a) y (b). Micrografías de los compuestos NP 6 sin tratamiento térmico. (c) Histograma de distribución de tamaños.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 32. Micrografía HRTEM y patrón de difracción del compuesto NP 6 antes del tratamiento térmico. ..</i>	<i>66</i>
<i>Figura 33. (a) y (b). Micrografías de los compuestos NP 12 sin tratamiento térmico. (c) Histograma de distribución de tamaños.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 34. Micrografías HRTEM y patrón de difracción del compuesto NP 12 antes del tratamiento térmico.</i>	<i>70</i>
<i>Figura 35. (a) y (b). Micrografías de los compuestos NP 18 sin tratamiento térmico. (c) Histograma de distribución de tamaños.</i>	<i>72</i>
<i>Figura 36. Micrografía HRTEM y patrón de difracción del compuesto NP 18 antes del tratamiento térmico. </i>	<i>74</i>
<i>Figura 37. (a) y (b). Micrografías de los compuestos NP 6 después del tratamiento térmico a 180 °C. (c) Histograma de distribución de tamaños.</i>	<i>76</i>
<i>Figura 38. Micrografía HRTEM y patrón de difracción del compuesto NP 6 después del tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos.</i>	<i>78</i>
<i>Figura 39. (a) y (b). Micrografías de los compuestos NP 12 después del tratamiento térmico a 180 °C. (c) Histograma de distribución de tamaños.</i>	<i>80</i>
<i>Figura 40. Micrografía HRTEM y patrón de difracción NP 12 después del tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos.....</i>	<i>82</i>

Figura 41. (a) y (b). Micrografías de los compuestos NP 18 después del tratamiento térmico a 180 °C. (c) Histograma de distribución de tamaños.	84
Figura 42. Micrografía HRTEM y patrón de difracción del compuesto NP 18 después del tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos.	86
Figura 50. Espectro de reflectancia difusa de la muestra NP 6 antes y después del tratamiento térmico.....	88
Figura 51. Espectro de reflectancia difusa de la muestra NP 12 antes y después del tratamiento térmico.....	89
Figura 52. Espectro de reflectancia difusa de la muestra NP 18 antes y después del tratamiento térmico.....	89
Figura 53. Cálculo de la energía de banda prohibida a través de la función de Kubelka-Munk de la muestra NP 12 sin tratamiento térmico.	90

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Estructura cristalina y parámetros de red de las fases más estables de Cu_xS	3
Tabla 2. Estructura cristalina y parámetros de red de algunas fases metaestables de Cu_xS	6
Tabla 3. Energías de la bandas de energía prohibida para algunas diferentes fases de Cu_xS	8
Tabla 4. Resumen de diferentes métodos de síntesis de Cu_xS y sus morfologías.	9
Tabla 5. Resumen de diferentes energía de banda prohibida de nanopartículas de Cu_xS por diferentes métodos de síntesis.	15
Tabla 6. Resumen de las vibraciones de IR [en cm^{-1}] para los compuestos NP 6, NP 12 y NP 18.	37
Tabla 7. Planos hkl de las fases encontradas en los difractogramas de los compuestos NP 6, NP 12 y NP 18.	39
Tabla 8. Resumen de los porcentajes en peso y atómicos obtenidos de EDS de las muestras NP 6, NP 12 y NP 18.	42
Tabla 9. Resumen de las vibraciones de IR [en cm^{-1}] para los compuestos NP 6, NP 12 y NP 18 pre y post tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos.	48
Tabla 10. Resumen de las vibraciones de IR [en cm^{-1}] para el compuesto NP 6 pre y post tratamiento térmico a 180 °C por 5 minutos.	50

<i>Tabla 11. Resumen de cambios de gráficas de TGA y DSC de los compuestos NP 6, NP 12 y NP 18 en atmósfera de nitrógeno y aire sintético.</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 12. Comparación de tamaños entre las nanopartículas de Cu_xS y los diferentes largos de cadena de ditiocarbamato.....</i>	<i>75</i>
<i>Tabla 13. Comparación de tamaños entre las nanopartículas de Cu_xS y los diferentes largos de cadena de ditiocarbamato.....</i>	<i>87</i>
<i>Tabla 14. Comparación de energía de banda prohibida entre las nanopartículas de Cu_xS y los diferentes largos de cadena de ditiocarbamato.....</i>	<i>91</i>

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

Z

2 θ

Dos theta32

Å

Å

Angström.....33

B

BC

Banda de conducción21

BV

Banda de valencia21

C

Cu_xS

Sulfuro de cobre3

D

DRS

Espectroscopia de reflectancia
difusa19

DTC

Ditiocarbamato.....13

E

E_g

Banda prohibida 21

I

IR

Espectroscopia infrarroja ... 19

T

TEM

Microscopia electrónica de
transmisión 19

RESUMEN

En este proyecto se prepararon nanopartículas de sulfuro de cobre por síntesis química, al utilizar como reactivos complejos de cobre (II) de n-alkilditiocarbamatos de cadena larga (6, 12 y 18 átomos de carbono) y borohidruro de sodio. Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas mediante espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X de polvos, microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión, análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial de barrido. Además, a través de espectroscopia de reflectancia difusa se calculó la propiedad óptica la energía de banda prohibida utilizando de la teoría de Kubelka-Munk.

Los resultados obtenidos muestran que se consiguieron nanopartículas menores a 10.0 nm en promedio dispersas en la matriz de ditiocarbamato, en tres diferentes fases cristalinas del sulfuro de cobre (covelita, digenita y calcocita). Finalmente, la energía de banda prohibida se encuentra en la región del ultravioleta con valores mayores a 3.4 eV.

ABSTRACT

In the present project copper sulfide nanoparticles were prepared by a chemical reaction between copper (II) complexes of long chained n-alkyldithiocarbamate (6, 12 and 18 carbon atoms) and sodium borohydride. The nanoparticles were characterized by infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. In addition, the samples were characterized by diffuse reflectance spectroscopy in order to calculate the optical band gap energy of every case using the Kubelka-Munk theory.

The results obtained demonstrate that the nanoparticles size average is around 10.0 nm distributed throughout the dithiocarbamate matrix. These particles present three different copper sulfide phases (covellite, digenite and chalcocite). Finally, the optical band gap energy is 3.4 eV in average.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Semiconductores

Desde la invención del transistor en los últimos años de 1940, la industria de la electrónica ha crecido anualmente sus ventas por arriba de los cinco trillones de dólares ¹. Por tal motivo la velocidad de la evolución tecnológica ha obligado a los científicos e ingenieros a desarrollar novedosas maneras de fabricar dispositivos electrónicos, cada vez más y más pequeños, como lo es el diodo, el transistor bipolar, el transistor de efecto de campo, entre otros dispositivos electrónicos ². Todos los elementos antes mencionados son de unión np, es decir, se fabrican a través de materiales semiconductores ²⁻⁴. La principal importancia de estudiar estos materiales se debe a sus características de conducción eléctrica.

La ciencia e ingeniería de materiales de acuerdo a las propiedades de conducción eléctricas, divide en tres tipos a los materiales: como conductores, semiconductores y aislantes ^{2,4,5}. Los semiconductores se encuentran en una posición intermedia entre los aislantes y los conductores, porque a muy bajas temperaturas tienen conductividad casi nula (como los aislantes), pero a temperaturas mayores su conductividad se asemeja a la de los conductores ^{1,4}. Además la capacidad de conductividad de un semiconductor puede ser controlada mediante la introducción de impurezas ^{2,4,5}.

El material más comúnmente utilizado por los fabricantes de semiconductores para producir circuitos eléctricos es el silicio ^{2,4}. El silicio es el segundo elemento más abundante de la corteza terrestre (28 %) y se obtiene a partir de la sílice (SiO₂) mediante un proceso de reducción, purificación y cristalización, para fabricar componentes electrónicos ². Un chip de silicio de dimensiones de casi 1.0 cm² o menos, y alrededor de 200 μm de espesor se utiliza en la fabricación de microprocesadores para computadoras ⁴, además de otras aplicaciones especiales, como optoelectrónica y microprocesamiento de alta velocidad, junto con otros tipos de semiconductores como el arseniuro de galio (AsGa) y semiconductores compuestos (AlGaAs, PGaAsIn, etc.) ².

Como la industria actual busca producir nuevos dispositivos electrónicos más pequeños, los fabricantes están apostando por desarrollar nanotecnología que mejore los componentes electrónicos actuales, aprovechando las dimensiones (10⁻⁹ m) de las nanoestructuras. W. Peng y colaboradores estudiaron el control de impurezas de cobre añadidas a nanopartículas de sulfuro de zinc (ZnS) con un tamaño promedio de 3.5 nm, para estudiar su fotoluminiscencia, hacia un posible

uso como fotodiodos ⁶. El sulfuro de cadmio (CdS) es objeto de intenso estudio ya que en 1980 se descubrió que CdS nanoestructurado puede absorber y emitir en diferentes tipos de energía electromagnética, debido su tamaño ⁷.

Más recientemente, la investigación ha logrado aplicar estos nuevos semiconductores en la conversión de energía solar en corriente eléctrica, como las películas delgadas de selenuro de cobre-indio-galio (CIGS, por sus siglas en inglés) o de telururo de cadmio (CdTe), donde celdas de multiunión o multicapas de silicio con y sin impurezas, así como capas de CIGS y otras combinaciones de materiales semiconductores, han aumentado la eficiencia de celdas solares ⁸.

De forma general, los semiconductores son óxidos o calcogenuros de metales. Los calcogenuros son una serie de compuestos químicos que contienen un anión del grupo 16 de la tabla periódica, como S²⁻ (sulfuro), Te²⁻ (telururo) o Se²⁻ (selenuro) ^{8,9}. Sin embargo, son tóxicos y requieren el uso de precauciones de seguridad para manipularlos en el laboratorio. Uno de los calcogenuros que han llamado la atención son los sulfuros de cobre, debido a su excelente conductividad eléctrica y su bajo costo. Este material no requiere cuidados excesivos en su manipulación debido a su baja toxicidad en comparación con los selenuros y telururos ^{10,11}. El estudio de los sulfuros de cobre resulta interesante debido a que su conductividad eléctrica es similar a la de los metales, incluso es capaz de aumentar con el incremento de la temperatura ¹². A ellos se suma su absorción de radiación electromagnética infrarroja ¹³, su alta capacidad como cátodo en la baterías de iones de litio ¹⁴, fotocatalisis ¹⁴, entre otras aplicaciones interesantes.

CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES

2.1 Sulfuro de cobre

El sulfuro de cobre (Cu_xS) es un compuesto químico inorgánico binario que tiene la fórmula Cu_xS ($1 \leq x \leq 2$). En la naturaleza existe como compuestos estequiométricos y no-estequiométricos. En la Tabla 1 se muestra un resumen de las estructuras de Cu_xS más estables y sus parámetros de red. Todas las fases han sido identificadas como materiales semiconductores tipo p¹⁵⁻¹⁸.

Tabla 1.
Estructura cristalina y parámetros de red de las fases más estables de Cu_xS .

Fase	% de S	Estructura	a [Å]	b [Å]	c [Å]
α – Calcocita (Cu_2S)	≈ 33.33	Monoclínica	15.246	11.884	13.494
β – Calcocita (Cu_2S)	≈ 33.3	Hexagonal	3.95		6.75
Djurleita ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$)	33.7 - 34.1	Ortorrómica	26.95	15.71	13.56
Digenita ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$)	35.5 - 36.2	Cúbica	5.567		
Anilita ($\text{Cu}_{1.75}\text{S}$)	36.4	Ortorrómica	7.89	7.84	11.01
Covelita (CuS)	50.0	Hexagonal	3.794		16.332

Fuente: Datos extraídos de la referencia¹⁸.

Todas las fases antes mencionadas pueden identificarse en el diagrama de fases de solubilidad de azufre en cobre, como se observa en la Figura 1¹⁸.

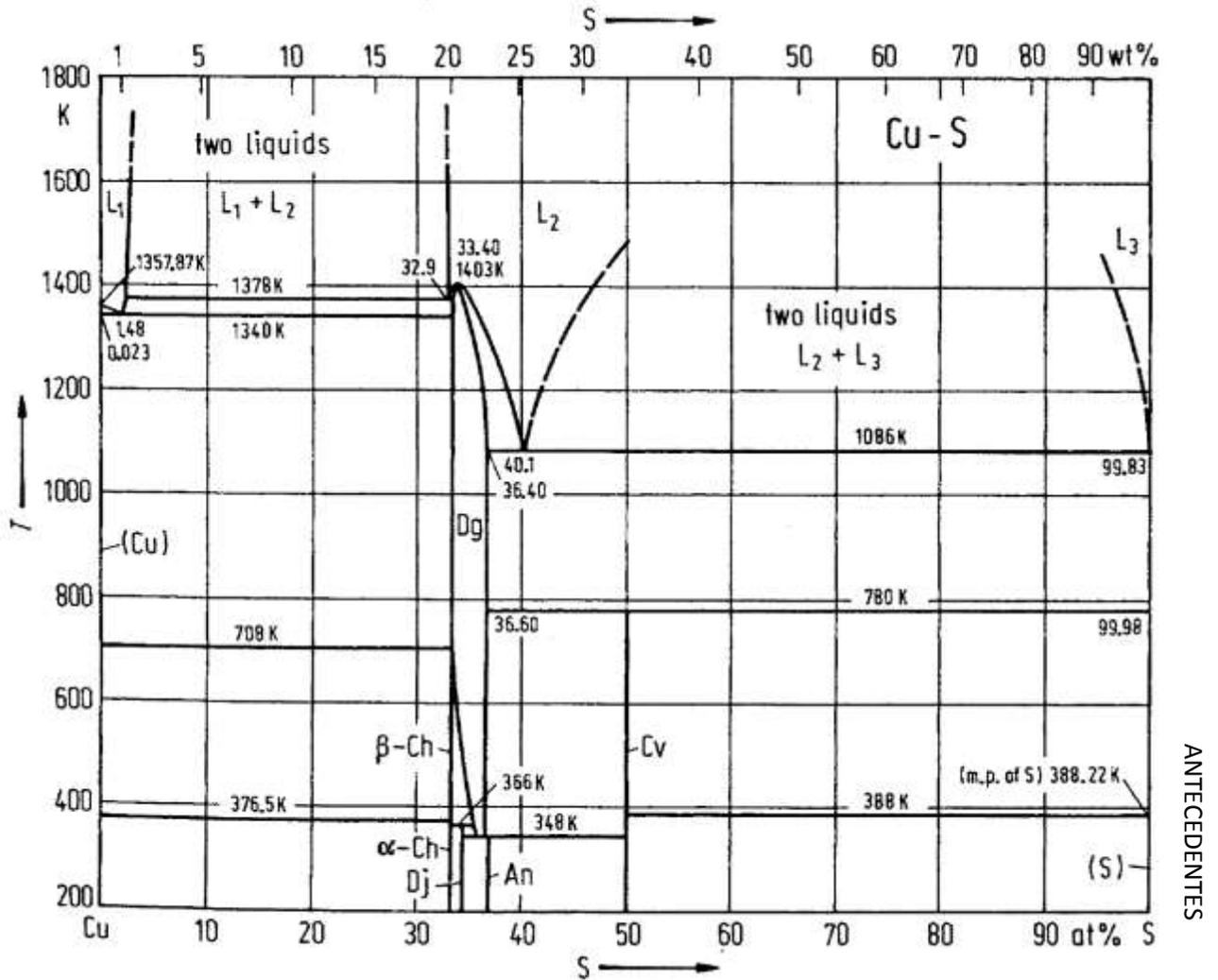


Figura 1. Diagrama de fases de porcentaje de solubilidad de S en Cu.

Fuente: Datos extraídos de la referencia ¹⁸.

Nota: Las abreviaciones Ch, Cv, Dg y Dj, surgen de los nombres de las fases de Cu_xS, las cuales corresponden a Ch: Calcocita, Cv: Covelita, Dg: Digenita y Dj: Djurleita.

El sistema Cu-S (Figura 1) se divide en regiones donde se encuentran las fases de equilibrio, afuera de estas regiones se encuentran en combinaciones. La región a temperaturas menores a 160 °C (433 K), con porcentajes de 32 - 37 % de S ha sido ampliada para mejorar su visualización, ya que es una de las regiones con mayor información de las fases como calcocita y djurleita (Figura 2).

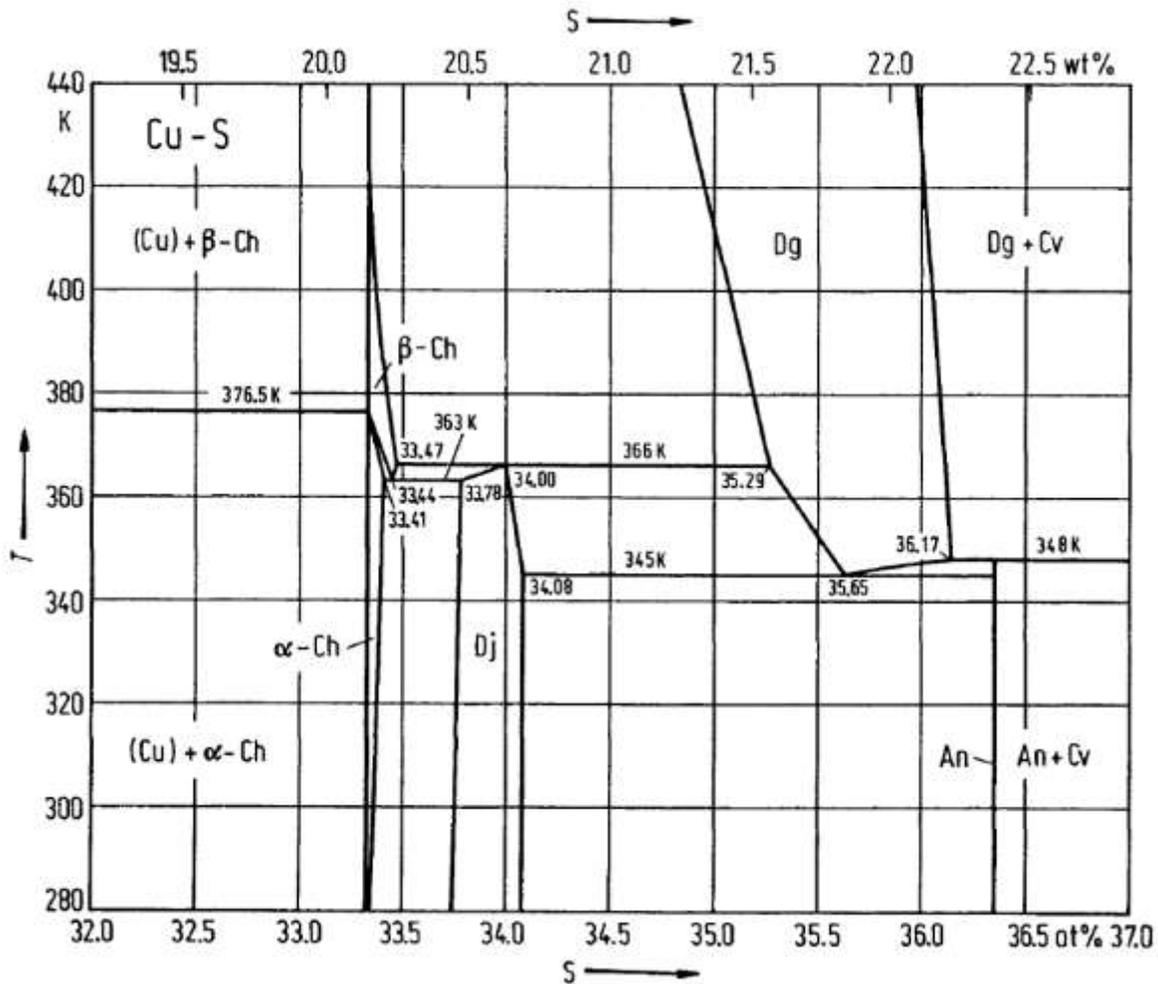


Figura 2. Diagrama de fases parcial Cu - S (32 a 37 % de S) para temperaturas menores a 440 K.

Fuente: Datos extraídos de la referencia ¹⁸.

Nota: Las abreviaciones Ch, Cv, Dg y Dj, surgen de los nombres de las fases de Cu_xS , las cuales corresponden a Ch: Calcocita, Cv: Covelita, Dg: Digenita y Dj: Djurleita.

Las fases de equilibrio que tiene el sistema son:

- La línea de Cu con estructura cúbica centrada en las caras que es estable hasta su punto de ebullición de 1105 °C (1378 K).
- La línea de S con estructura ortorrómbica la cual es estable hasta su punto de ebullición de 813 °C (1086 K).
- La región de la fase calcocita, Cu_2S , abarca del 33.3 a 33.44 % de solubilidad de S en Cu y se divide en dos secciones, $\alpha\text{-Ch}$ y $\beta\text{-Ch}$ (Figura 2) ¹⁵. La fase $\alpha\text{-Ch}$ también es conocida en inglés como “low chalcocite”, este compuesto es estable hasta 90 ± 2 °C (aproximadamente 366 K) y tiene una estructura monoclinica ^{15,18}. La fase $\beta\text{-Ch}$ es conocida en inglés como

“high chalcocite”, esta composición es estable desde $90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $435 \text{ }^\circ\text{C}$ (708 K) y posee una estructura hexagonal ^{15,18}.

- La región de la fase digenita, $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, comprende desde 33.4 a 36.17 % de solubilidad de S en Cu. Esta composición es estable desde $72 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ (345 K) hasta $1130 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ (1403 K) y tiene una estructura cúbica centrada en las caras ^{15,18}.
- La región de la fase djurleita, $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$, se encuentra desde el 33.75 a 34 % de solubilidad de S en Cu. Este compuesto es estable desde bajas temperaturas hasta $93 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ (366 K) y posee una estructura ortorrómbica ^{15,18}.
- La línea de la fase analita, $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$, se localiza al 36.36 % de solubilidad de S en Cu; esta forma es estable hasta $75 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ (348 K) y posee una estructura ortorrómbica ^{15,18}.
- La línea de la fase covelita, CuS , se localiza al 50 % de solubilidad de S en Cu; este compuesto es estable hasta $507 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ (780 K) y tiene una estructura hexagonal ^{15,18}.

Aun cuando numerosos estudios se han realizado para conocer al sulfuro de cobre, aún persisten fases metaestables que no están presentes dentro del sistema Cu–S. Por ejemplo, la fase α -Dg o “low digenite” por su nombre en inglés que solamente se puede obtener a través de un tratamiento térmico por templado o en ambientes de muy altas presiones ¹⁸; la fase villamaninita, CuS_2 , la cual solamente puede ser obtenida con la combinación de altas temperaturas y presiones, con un tiempo de vida de cuatro meses en condiciones de una atmósfera de presión y $127 \text{ }^\circ\text{C}$ (400 K) ^{18,19}. Más aún, se siguen descubriendo otras fases metaestables como la espionkopita ¹⁶, $\text{Cu}_{1,4}\text{S}$ o $\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$, trigonal-ditrigonal piramidal, yarrowita ¹⁶, Cu_9S_8 o $\text{Cu}_{1,12}\text{S}$, trigonal-ditrigonal piramidal, entre otras. Finalmente en la Tabla 2 se muestran los datos cristalográficos de algunas fases metaestables de Cu_xS .

Tabla 2.

Estructura cristalina y parámetros de red de algunas fases metaestables de Cu_xS .

Fase	% de S	Estructura	a [Å]	c [Å]
Tetragonal	33.8	Tetragonal	3.9962	11.287
α -Dg	35.84 - 36.15	Romboédrica	16.16	
CuS_2	66.67	Cúbica	5.7897	

Fuente: Datos extraídos de la referencia ¹⁸.

El Cu_xS es un calcogenuro metálico semiconductor similar a los del grupo II – VI ²⁰, como el CdS, que ha atraído la atención por sus diversas propiedades y potenciales aplicaciones. D. C. Reynolds en 1954 descubrió que la heterounión CdS/ Cu_xS tiene alta estabilidad de la corriente de corto circuito, un parámetro fundamental para las aplicaciones en celdas solares. La capa Cu_xS en la

heterounión CdS/Cu_xS es el principal absorbedor de fotones, creando un par electrón – hueco, para difundirlo en la capa de CdS ²¹. El Cu_xS tiene propiedades de conductividad semejantes a las de un metal y puede ser transformado como superconductor alrededor de 1.6 K ²². La covelita (CuS) tiene diversas aplicaciones en biomedicina al biosintetizar nanopartículas de CuS como un material en fototerapia térmica para eliminar células cancerígenas. Esto se atribuye a la absorción óptica de plasmón de resonancia en la región del infrarrojo cercano (700 a 1100 nm de longitud de onda), ya que este tipo de radiación puede penetrar en mayor profundidad la epidermis ²³. Nemade y Waghuley utilizaron las nanopartículas de CuS con una energía de banda prohibida en el rango del ultravioleta, para la reducción de dióxido de carbono en un modelo de fotosíntesis artificial. Estos investigadores lograron sintetizar nanoestructuras de forma cúbica con una absorción en el ultravioleta entre 325 a 350 nm (3.1 a 3.94 eV) ²⁴.

Xu y colaboradores prepararon partículas de CuS esféricas porosas para el sensado de amoníaco gaseoso mediante espectroscopia de luminiscencia. La radiación aplicada crea pares electrón–hueco y el amoníaco ocupa los huecos evitando la recombinación, entonces la reducción de la intensidad del pico de fotoluminiscencia permite el sensado de amoníaco ²⁵. Nanopartículas de CuS soportadas sobre carbón activado se han utilizado en la remoción de colorantes como el naranja de metilo. Sus resultados fueron superiores al combinar las propiedades superficiales del carbón activado y las nanopartículas de CuS, al generar una mayor área de adsorción (1286 m²/g) comparado con otros materiales como quitosano, nanotubos de carbono o nanopartículas de silicio ²⁶.

Chen, Davoise, Tarascon y Guéry han buscado mejorar el número de ciclos y capacidad de carga eléctrica que puede producir tanto Cu₂S como CuS en baterías recargables de iones litio. Encontraron que en los primeros ciclos se tuvo un 97.4 % de capacidad de descarga, con 545 mA·h/g, y después de 20 ciclos la capacidad se mantuvo en 54.4 % ²⁷. Por lo tanto, el Cu_xS puede tener tanto aplicaciones optoelectricas como en celdas solares, fotocatalisis o en biosensores¹⁴, además de que resulta activo espectroscópicamente en el rango del ultravioleta, visible e infrarrojo.

Los sulfuros de cobre Cu_xS pueden presentar diferentes energías de banda prohibida dependiendo de su estructura cristalográfica (

Sulfuro de cobre

Tabla 3) ¹⁶:

ANTECEDENTES

Tabla 3.

Energías de la bandas de energía prohibida para algunas diferentes fases de Cu_xS .

Fase	Energía de la banda prohibida (en bulto)
Cu_2S	1.5 eV
$Cu_{1.95}S$	1.3 eV (directa)
$Cu_{1.8}S$	2.3 eV
$Cu_{1.75}S$	2.54 eV
$Cu_{39}S_{28}$	1.96 eV (indirecta)
CuS	1.27 - 1.75 (directa)

Fuente: Datos extraídos de la referencia ¹⁶.

2.2 Métodos de síntesis de nanopartículas de Cu_xS

Existen diferentes métodos reportados para sintetizar Cu_xS policristalino con una amplia variedad de morfologías y tamaños, desde micrómetros hasta tamaños nanométricos. La

Métodos de síntesis de nanopartículas de Cu_xS

Tabla 4 presenta un resumen de los diferentes métodos para sintetizar Cu_xS en diferentes fases y morfologías que han sido reportados.

Tabla 4.
Resumen de diferentes métodos de síntesis de Cu_xS y sus morfologías.

Método de síntesis	Precusores	Fases	Morfología	Tamaño de partícula
Hidrotermal ²⁸	Tiourea, $CuSO_4 \bullet 5H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \bullet 3H_2O$ y $CuC_4H_6O_4 \bullet H_2O$	$Cu_{1.95}S$, Cu_2S y CuS	Nanopartículas esféricas	35 a 50 nm
Biológica ²³	Lactato de sodio, $Na_2S_2O_3$ y $CuCl_2$	CuS	Nanopartículas esféricas	5 nm
Pirolisis por spray ²⁴	$Cu(NO_3)_2 \bullet 3H_2O$ y Na_2S	CuS	Nanoprismas cúbicos	21.3 a 37.5 nm
Sonoquímico ²⁹	Acetato monohidratado de cobre, tiourea y $NaOH$	$Cu_{1.92}S$, $Cu_{1.8}S$, Cu_2S , $Cu_{1.8}S$ y $Cu_{1.81}S$	Nanoesferas, formas irregulares y nanovarillas	Desde 2.5 a 4.1 nm
Asistida por microondas ³⁰	$Cu(NO_3)_2 \bullet 3H_2O$, dodecilsulfato sódico y tioacetamida	Cu_9S_8	Nanovarillas	Diámetro 5 a 10 nm y longitud de 30 a 60 nm
Método SILAR ²¹	Sulfato de cobre y tiourea	Cu_xS ($1.83 \leq$ $x \leq$ 1.96) y Cu_2S	Película delgada	400 nm de espesor
Deposición térmica al vacío ²⁰	Sulfuro de cobre	CuS y Cu_2S	Película delgada	500 nm de espesor
Pirolisis por spray ³¹	$Cu(CH_3COO)_2 \bullet H_2O$ y tiourea	Cu_2S y $Cu_{1.8}S$	Película delgada	300 nm de espesor
Efecto Kirkendall ³²	$(C_4H_9)_4NBr$ y $CuCl_2$	Cu_2S y CuS	Nanoestructuras prismáticas huecas	130 a 180 nm

ANTECEDENTES

Método de síntesis	Precursores	Fases	Morfología	Tamaño de partícula
Coloidal ³³	Tiolatos de cobre, Cu(NO ₃) ₂ , cloroformo y octanoato de sodio	Cu ₂ S	Nanotubos	12 nm de longitud 4 nm de diámetro
Método en fase líquida por pulsos con plasma ³⁴	Cátodo de cobre y azufre	CuS	Nanopartículas esféricas	20 nm
Microemulsión ³⁵	NaBH ₄ , CuCl ₂ , Triton X-100, acetato de cobre, tiourea y ciclohexano	Cu ₂ S y CuS	Nanopartículas esféricas	10 a 69.2 nm
Descomposición térmica ³⁶	Cu[S ₂ CNC ₄ H ₁₀] ₂	Cu ₂ S	Nanoprismas hexagonales	150 a 250 nm
Precipitación química ²⁷	Bis(trifluorometanosulfonil)imida de cobre, azufre y C ₆ H ₁₁ CuN ₂	CuS y Cu _x S	Polvo	--
Síntesis biomimética ³⁷	Ferritina y cobre	CuS	Nanopartículas huecas	12 nm
Hidrotermal ³⁸	Cu(CH ₃ COO) ₂ •H ₂ O, etilenglicol, Na ₂ S•9H ₂ O y goma xanthan	CuS	Nanopartículas esféricas	8 a 20 nm

Fuente: Elaboración propia basada en la revisión de diversas fuentes bibliográficas.

La

ANTECEDENTES

Tabla 4 muestra diferentes métodos síntesis de Cu_xS realizados a través de varios tipos de reacciones, principalmente químicas, físicas y otras más novedosas como las biológicas.

En la síntesis solvotermal se han utilizado diferentes precursores de cobre, como $Cu(NO_3)_2$, $CuC_4H_6O_4$ o $CuSO_4$, junto con tiourea ($SC(NH_2)_2$) como fuente de azufre. El método necesita realizarse a temperaturas altas ($90\text{ }^\circ\text{C}$ o mayores) y altas presiones, por varias horas, obteniendo nanopartículas de Cu_xS que posteriormente fueron tratadas térmicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora ²⁸. Este procedimiento permite obtener diferentes estequiometrias de Cu_xS de alta cristalinidad, dependiendo de la sal precursora de cobre y su concentración. Sin embargo, se requiere equipo apropiado para controlar las variables de presión y temperatura altas de este método de síntesis.

La síntesis asistida por microondas aprovecha la influencia del campo eléctrico de una onda electromagnética sobre los iones cobre y azufre, para polarizarlos y con ello, provocar colisiones entre los iones para que ocurra la reacción ³⁰. En este método se tiene la oportunidad de obtener nanobarras con la composición Cu_9S_8 , la cual es una composición poco estudiada. Por otro lado, esta técnica requiere del uso de hornos de microondas especiales, que permitan el control de la potencia y los ciclos utilizados.

Se han obtenido películas delgadas de Cu_xS de 400 nm de espesor por el método SILAR (por sus siglas en inglés “successive ionic layer adsorption and reaction”). Este procedimiento lleva a cabo la inmersión de un sustrato (como vidrio) en soluciones de precursores aniónicos (tiourea) y catiónicos ($CuSO_4$), enjuagando con agua desionizada después de cada inmersión para remover los iones no adsorbidos. El número de inmersiones depende del espesor de película a formar, por ejemplo, para una película de 400 nm de Cu_xS se requieren 25 ciclos de inmersión ²¹. La ventaja del método es poder controlar el espesor de la película delgada. No obstante, no hay un control preciso en la fase de las partículas de Cu_xS y se requiere demasiado tiempo por la cantidad de ciclos necesarios para formar la película delgada.

La formación de películas delgadas de Cu_xS también se puede llevar a cabo por la deposición térmica al vacío. El procedimiento consiste en aprovechar el punto de evaporación sulfuro de cobre de alta pureza (99.99 %) para crear películas delgadas sobre sustratos de vidrio ²⁰. La principal ventaja de este método es su capacidad de obtener películas con espesores menores a 500 nm, de manera rápida. Sin embargo, su desventaja es el equipo especializado para obtener alto vacío y temperaturas hasta de $800\text{ }^\circ\text{C}$.

El método de síntesis de Cu_xS por efecto Kirkendall está basado en el contacto de dos precursores, en los cuales debido a las velocidades de difusión se llega a preparar materiales de manera controlada en su composición y estructura. De este modo ocurre la difusión de vacancias para compensar la diferencia entre el flujo de los materiales³². La ventaja de este procedimiento es la obtención de nanoestructuras huecas. Sin embargo, la desventaja es el largo tiempo de reacción.

La preparación de Cu_xS por métodos sonoquímicos consiste en aprovechar la irradiación ultrasónica para crear burbujas que sirven como “puntos localizados” de calor, los cuales tienen temperaturas transitorias de hasta 5000 K y velocidades de enfriamiento de hasta 10^{10} K/s. Estos cambios extremos de la temperatura permiten conseguir tamaños de partículas menores a 5 nm, pero tienen se obtienen mezclas de fases de Cu_xS , e incluso fases amorfas²⁹.

Por otra parte, existen métodos de síntesis de nanopartículas de Cu_xS que utilizan bacterias, como *Shewanella oneidensis*. Estos microorganismos poseen flavinas, las cuales tienen la capacidad de acumular iones S^{2-} en un medio reductor (lactato de sodio) y $S_2O_3^{2-}$ como aceptor de electrones²³. La capacidad de este método es obtener únicamente CuS con un tamaño de partícula de 5 nm. Su principal desventaja es el cuidado que requiere el cultivo de la *Shewanella oneidensis* y las condiciones de la síntesis.

Uno de los métodos más conocidos para la generación de nanopartículas semiconductoras de alta calidad cristalina es el método de inyección en caliente desarrollado por Murray y colaboradores⁷. La metodología se basa en la pirolisis de compuestos organometálicos, donde la sobresaturación de los precursores permite la generación espontánea de núcleos y su posterior crecimiento por difusión en régimen de concentración constante, evitando la formación de nuevos núcleos y generando por tanto una alta polidispersidad⁷. De tal manera que desde 1993 se han preparado un sinnúmero de nanopartículas de materiales semiconductores por este método^{7,9}.

Los métodos coloidales permiten llevar a cabo reacciones de manera sencillas, baratas, seguras y eficientes para generar nanopartículas monodispersas de alta calidad, además de que estos métodos permiten controlar de manera eficiente la distribución de tamaños, calidad cristalina, composición, forma y propiedades superficiales que son importantes al momento de producir nanomateriales⁷. En la mayoría de los casos, estas metodologías hacen uso de surfactantes que se “anclan” selectivamente a determinadas caras cristalinas, en función de su composición y potencial químico, originando un control en la forma y el tamaño de la nanopartícula. Por tanto, los surfactantes son capaces de controlar la dirección cristalográfica de crecimiento, debido a la carga necesaria para

neutralizar los defectos⁷ o imperfecciones cristalinas de la superficie del cristal, y evitar que las nanopartículas tiendan a aglomerarse debido a fuerzas de Van der Waals y a la ausencia de fuerzas repulsivas³⁹. Con el fin de prevenir la coalescencia se han utilizado agentes estabilizantes como polivinilpirrolidina⁴⁰, 1-dodecanotiol³³, quitosano⁴¹, alilamina⁴², octadecilamina⁴³ y ditiocarbamatos⁴⁴.

Los ditiocarbamatos (DTC) son compuestos que contienen átomos de carbono, nitrógeno, azufre e hidrógeno en su estructura (Figura 3) y debido a que los átomos de nitrógeno y azufre tienen pares de electrones libres no enlazados, se comportan como ligantes. Estos compuestos pueden formar complejos estables con la mayoría de los elementos de transición³⁹. Los ditiocarbamatos se pueden clasificar en dos categorías, en monosustituídos o disustituídos. Los compuestos de ditiocarbamatos monosustituídos son aquellos que tienen un grupo funcional diferente al hidrógeno unido al átomo de nitrógeno, como el 2-aminobenzohidroxina ditiocarbamato⁴⁵ o ciclohexilamino-ditiocarbamato⁴⁶. Por otro lado los disustituídos son aquellos que tienen dos grupos funcionales en el átomo de nitrógeno, como el dimetilditiocarbamato o dietilditiocarbamato⁴⁷.

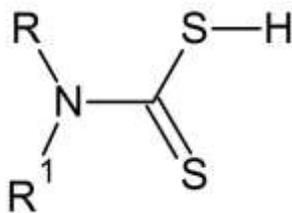


Figura 3. *Fórmula estructural DTC.*

Fuente: Diseño propio.

Los ditiocarbamatos tienen varias aplicaciones como fungicidas, bactericidas, antioxidantes, aditivos en el proceso de vulcanización, aceites lubricantes y se utilizan en la determinación de metales pesados en agua. Debido a su buena afinidad con los centros metálicos, son una excelente alternativa para crear compuestos de coordinación, como pasivantes superficiales en nanopartículas, lo que ayuda en el control de morfología y tamaño^{39,48,49}.

De los pocos trabajos que se han reportado al utilizar los ditiocarbamatos como agentes estabilizantes en compuestos de Cu_xS ha sido al producir películas delgadas a través del método de pirólisis por spray a 300 °C, utilizando complejos de cobre y ligantes DTC con grupos hidróxidos, en varios ciclos de tratamiento térmico para llevar a cabo la condensación de los núcleos de Cu_xS y producir la película delgada⁴⁴.

Además, se han utilizado los ditiocarbamatos para sintetizar nanopartículas de oro⁴⁸, plata³⁹, sulfuro de cobre³⁹ y otros metales de transición sin la necesidad de temperaturas muy altas. Este método de síntesis de nanopartículas de Cu_xS a partir de complejos de Cu-DTC ha permitido obtener tamaños menores a 10 nm, con una morfología esférica³⁹. La longitud de la cadena del DTC fue la clave para el control del tamaño de las nanopartículas. Se sabe que a mayor tamaño de cadena, menor es el tamaño de las nanopartículas³⁹. La molécula DTC crea una monocapa alrededor de las nanopartículas de Cu_xS (Figura 4) que evita que éstas se agreguen y adquieran características superficiales no polares. De esta forma, se obtiene un control sobre el tamaño, morfología y agregación^{39,48,49}.

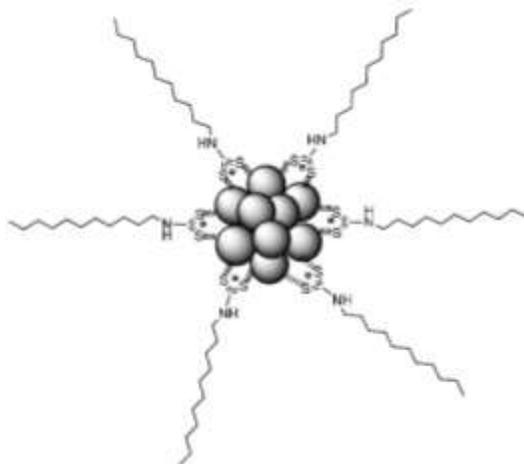


Figura 4. *Representación esquemática de nanopartícula de Cu_xS estabilizada por DTC.*
Fuente: imagen tomada de la referencia ³⁹.

2.3 Estudio de las propiedades eléctricas y ópticas de NP's de Cu_xS

El estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de las nanopartículas de Cu_xS es extenso. Como se ha mencionado, la conductividad eléctrica que poseen las nanopartículas de Cu_xS es similar a la de un metal, con valores de 0.07 a 2400 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ²⁹. Sin embargo, conservan su carácter semiconductor y se ha observado el incremento de conductividad eléctrica con el aumento de la temperatura¹². Las propiedades electrónicas del Cu_xS se explican por las vacancias de cobre que existen en la red cristalina²⁰, ya que dichas vacancias funcionan como huecos o aceptores de electrones. Al haber una mayor cantidad de vacancias producirá una mayor movilidad de estos mismos dentro de la red cuando se aplica un campo eléctrico.

Una propiedad óptica poco común del Cu_xS , que continúa siendo estudiada es el plasmón de resonancia superficial en la región del infrarrojo cercano. Este fenómeno se debe, también a las vacancias en la red cristalina dentro del Cu_xS . Estos defectos permiten absorber mayor cantidad de portadores de calor (fonones), ya que a mayor cantidad de defectos en la red cristalina se absorberán un mayor número de fonones, originando un estado de vibración excitado, y con ello la resonancia plasmónica⁴⁰.

Otra propiedad optoelectrónica importante, dentro del estudio de los semiconductores, es la energía de banda prohibida, la cual tiene diferentes valores dependiendo de la estequiometría que tenga el Cu_xS (

Tabla 3). Esto se puede explicar por las vacancias de cobre dentro de la red, ya que al haber menos átomos de cobre enlazados a los átomos de azufre, provoca una mayor densidad de aceptores por unidad de volumen y los electrones resultarán atraídos por los huecos más fácilmente, moviéndose con mayor facilidad a través de la red cristalina y conduciendo electricidad con una menor energía suministrada⁴. También se ha reportado que diferentes métodos de síntesis permite obtener diferentes valores de energía de la banda prohibida, como lo hicieron Ghiribi y colaboradores al estudiar la formación de nanopartículas de Cu_xS por el proceso solvotermal con diferentes sales precursoras de cobre para su uso en películas delgadas²⁸. Ellos encontraron que al utilizar Cu(NO₃)₂, CuC₄H₆O₄ o CuSO₄, las fases obtenidas de las nanopartículas eran Cu_{1.95}S, Cu₂S y CuS, con valores energía de banda prohibida de 1.95, 1.88 y 2.06 eV, respectivamente. La diferencia de solubilidad y los tiempos de reacción de cada sal precursora son la causa de obtener diferentes fases²⁸. Otro parámetro que afecta la síntesis son los disolventes utilizados. Al estudiar dos diferentes solventes (dodecanotiol y ácido oleico) y la influencias de sus propiedades reductoras para obtener diferentes fases de las nanopartículas de Cu_xS, se encontró que al crear diferentes concentraciones entre dodecanotiol y ácido oleico había una fase, y a mayor concentración de dodecanotiol se producían más fases deficientes en cobre como covelita y digenita, debido a la diferencia en la transferencia de iones y la velocidad de nucleación por la cantidad de azufre en la reacción⁵⁰. Otro factor que influye el valor de la energía de banda prohibida en nanomateriales semiconductores es su morfología y tamaño, como se puede observar en la Tabla 5.

Tabla 5.

Resumen de diferentes energía de banda prohibida de nanopartículas de Cu_xS por diferentes métodos de síntesis.

Método de síntesis	Fases	Morfología	Tamaño de nanopartículas	Energía de banda prohibida [eV]
Hidrotermal ²⁸	Cu _{1.95} S, Cu ₂ S y CuS	Nanopartículas esféricas	35 a 50 nm	1.95
Pirolisis ²⁴	CuS	Nanocubos	21.3 a 37.5 nm	3.94
Sonoquímico ²⁹	Cu _{1.92} S, Cu _{1.8} S, Cu ₂ S, Cu _{1.8} S y Cu _{1.81} S	Nanoesferas, formas irregulares y nanovarillas	Desde 2.5 a 4.1 nm	Varios valores entre 1.6 y 2.1
Método SILAR ²¹	Cu _x S (1.83 ≤ x ≤ 1.96) y Cu ₂ S	Película delgada	400 nm de espesor	2.36
Deposición térmica al vacío ²⁰	CuS y Cu ₂ S	Película delgada	500 nm de espesor	1.95
Pirolisis ³¹	Cu ₂ S y Cu _{1.8} S	Película delgada	300 nm de espesor	2.54

Método de síntesis	Fases	Morfología	Tamaño de nanopartículas	Energía de banda prohibida [eV]
Descomposición térmica ³⁶	Cu ₂ S	Nanoprismas hexagonales	150 a 250 nm	1.1
Precipitación química ²⁷	CuS y Cu _x S	Polvo	--	1.6
Hidrotermal ³⁸	CuS	Nanopartículas esféricas	8 a 20 nm	2.4
Coloidal ⁵¹	β – Cu ₂ S	Polvo	--	1.22
Coloidal ⁵¹	β – Cu ₂ S	Polvo	--	1.22
Coloidal ⁵¹	β – Cu ₂ S	Poliedros de 14 caras	--	1.35 – 1.56
Coloidal ⁵¹	β – Cu ₂ S	Nanodiscos hexagonales	--	1.36 – 1.53
Coloidal ⁵¹	β – Cu ₂ S	Nanovarillas	--	2.48
Coloidal ⁵¹	Cu _{1.98} S	Película	--	1.4
Coloidal ⁵¹	Cu _{1.8} S	Película	--	1.55
Hidrotermal ⁵²	CuS	Nanopartículas	16 nm	3.25
Precipitación ⁵²	CuS	Polvo	--	2.4

Fuente: Elaboración propia basada en la revisión de diversas fuentes bibliográficas.

Existen varias explicaciones sobre la variación de los valores de energía de la banda prohibida. Una de ellas es el fenómeno de confinamiento cuántico, ya que al formar un cristal semiconductor nanoparticulado (menores a 100 nm)³⁹, éste no tiene continuidad entre las bandas energéticas, por lo que es necesario aplicar mayor energía para que pueda conducir electricidad. Por ejemplo, los nanocubos obtenidos por el método de pirólisis (3.94 eV) presentan un valor de banda prohibida mayor que una película delgada de 300 nm (2.54 eV). De la misma forma, las propiedades eléctricas con nanopartículas de CuS con tamaño de 16 nm (3.25 eV) y CuS en bulto (2.4 eV) tienen diferentes valores de banda prohibida⁵². Por otro lado la forma de las partículas como son aquellas hechas por descomposición térmica, las cuales tienen forma de nanoprismas hexagonales y de mayor tamaño a lo que es una nanopartícula, permitiendo que haya una mayor continuidad entre los estados de energía (1.1 eV) y así el electrón pueda tener una mejor conductividad eléctrica. También existe otro factor intrínseco en la síntesis que ocurre en métodos como el SILAR, sonoquímico y el asistido por microondas, que es el incremento de desorden cristalino dentro la red, lo cual lleva a tener regiones amorfas, lo que a pesar de tener tamaños de partículas mayores, causa valores más altos en la energía de banda prohibida^{21,29,30}. Otro factor que influye en un menor valor

de la energía de banda prohibida, en el caso de formar películas delgadas con nanopartículas, es la separación que haya entre ellas, ya que se requiere que sea menor a 2.0 nm para una mejor conductividad eléctrica⁵³. Esto se puede observar en la Tabla 5, al comparar la película formada por descomposición térmica y aquella formada por el método SILAR.

Todavía hay que mencionar otra propiedad óptica de los semiconductores que es la luminiscencia. Las nanopartículas de Cu_xS han presentado luminiscencia, como lo estudiado por R. Sheela y J. Thampi, quienes excitaron nanopartículas de CuS a 380 nm (3.2 eV), generando un máximo de emisión en 520 nm (2.4 eV). Este fenómeno se atribuyó a un nivel de energía de 0.8 eV por encima de la banda de valencia, debido al confinamiento cuántico y los huecos dentro de la red cristalina que funcionan como trampas de fotones⁵².

Considerando que las propiedades eléctricas y ópticas de las nanopartículas de Cu_xS dependen de diversos factores y el método de síntesis con ditiocarbamatos es prácticamente nuevo, se decidió estudiar dichas propiedades.

CAPÍTULO 3 PROPÓSITO DE LA INVESTIGACIÓN

3.1 Hipótesis

Las nanopartículas de sulfuro de cobre estabilizadas por ditiocarbamatos de cadena larga presentarán diferentes propiedades ópticas y eléctricas, en función del tamaño de la cadena.

3.2 Objetivo general

Estudiar las propiedades ópticas y eléctricas de nanopartículas de Cu_xS estabilizadas con ditiocarbamatos de cadena larga.

Para alcanzar el objetivo general se plantean los siguientes:

3.3 Objetivos específicos

- 1) Sintetizar las nanopartículas de sulfuro de cobre, estabilizadas con n-hexil-, n-dodecil- o n-octadecilditiocarbamatos.
- 2) Caracterizar las nanopartículas obtenidas por espectroscopia de infrarrojo (IR), Difracción de rayos X de polvos (DRXP) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- 3) Determinar las propiedades ópticas y eléctricas de las nanopartículas de Cu_xS por espectroscopia de UV-Vis, reflectancia difusa (DRS) y fluorescencia.
- 4) Relacionar el largo de la cadena del DTC a las propiedades observadas de las nanopartículas.

CAPÍTULO 4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

4.1 Introducción

Como se mencionó en el capítulo 1, la ciencia e ingeniería de materiales divide en tres tipos a los materiales de acuerdo a sus propiedades eléctricas, conocidos como: conductores, semiconductores y aislantes. Los semiconductores son materiales que ocupan la posición intermedia entre los aislantes y conductores. Los aislantes poseen muy pocas cargas eléctricas móviles y en consecuencia, presentan una resistencia muy alta al paso de corriente eléctrica. La resistencia eléctrica que presentan los conductores es muy baja debido a su riqueza de cargas. Los semiconductores tienen la capacidad de ser aislantes a la temperatura de cero absoluto y permiten el paso de corriente a temperatura ambiente^{3,4,54-58}.

Para comprender la clasificación anterior y las propiedades eléctricas de los materiales se han desarrollado teorías que buscan describir el comportamiento de los electrones en los sólidos. Tres enfoques se han madurado a lo largo de los últimos doscientos años, el primer enfoque se refiere a la *teoría del continuo* en donde solamente considera las cantidades macroscópicas y experimentales con representantes como Newton, Ohm y Maxwell¹. Posteriormente, a finales del siglo XIX llega la introducción de los principios atómicos en la materia con la *teoría clásica del electrón* con su mayor representante: Paul Drude¹. Finalmente, al principio del siglo XX comienza el desarrollo de la *teoría cuántica*, esta teoría consigue explicar las observaciones experimentales que no podían las teorías anteriores, como Pauli y su principio de exclusión o de Broglie con el principio de dualidad onda/partícula^{54,56}. Así con el tiempo se logró el desarrollo del modelo de bandas de energía para la conducción eléctrica como mejor conocida como teoría de bandas.

4.2 Teoría de bandas

Aunque el comportamiento de los semiconductores era conocido, se comenzó a explicar alrededor de 1930 con el desarrollo de la teoría de bandas⁵⁷. La teoría de bandas está basada en términos de la descripción del enlace de la teoría de orbitales moleculares, en la cual los orbitales atómicos se combinan para dar orbitales moleculares extendidos sobre toda la molécula. Para ilustrar, hay que imaginar una molécula diatómica homonuclear, con un electrón de valencia por átomo; la formación de los orbitales moleculares puede representarse con la Figura 5⁵⁹.

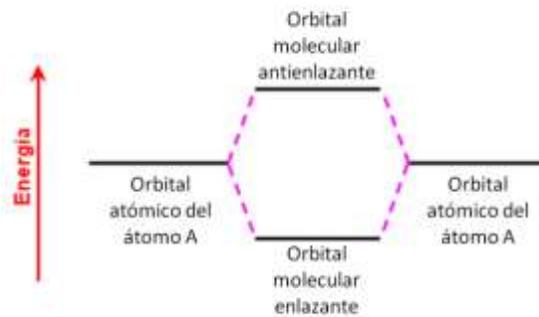


Figura 5. Formación de un orbital molecular enlazante y otro antienlazante a partir de dos orbitales atómicos.

Fuente: Diseño propio.

Ahora si se continúan añadiendo nuevos átomos la molécula los niveles de energía de atómicos modificarán los niveles de energía de los orbitales moleculares hasta n átomos y así formar una *banda* continua (Figura 6) de niveles de energía permitidos, por el cual los electrones estarán deslocalizados sobre todo el conjunto. Los niveles de la banda están tan próximos entre sí que pueden considerarse como un continuo de energía⁵⁹.

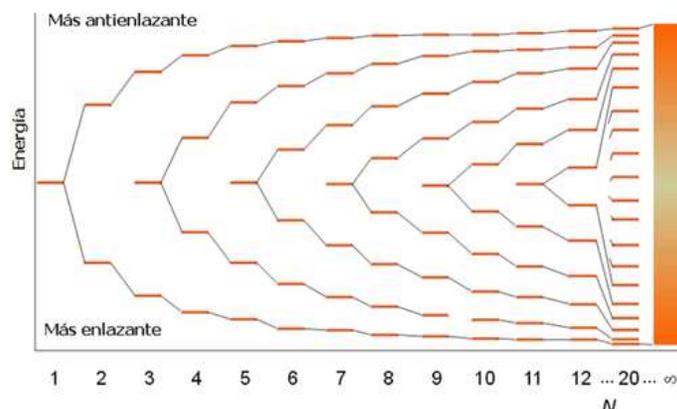


Figura 6. Formación de una banda por la combinación de n orbitales atómicos en una disposición periódica.

Fuente: imagen extraída de <http://www.textoscientificos.com/imagenes/quimica/orbitales-moleculares.gif>

La banda formada a partir de orbitales atómicos en el estado fundamental, de más baja energía, se conoce como *banda de valencia* (BV). Los orbitales que definen los estados excitados se combinan para formar la *banda de conducción* (BC). La *banda prohibida* (E_g , band gap por sus traducción del inglés) es el intervalo de energías prohibidas entre bandas que no se solapan⁵⁹. Como se mencionó,

la ciencia e ingeniería de materiales divide en tres grupos a los materiales en función de sus propiedades eléctricas y se basa en la separación de E_g como se observa en la Figura 7^{3,4,54-58}.

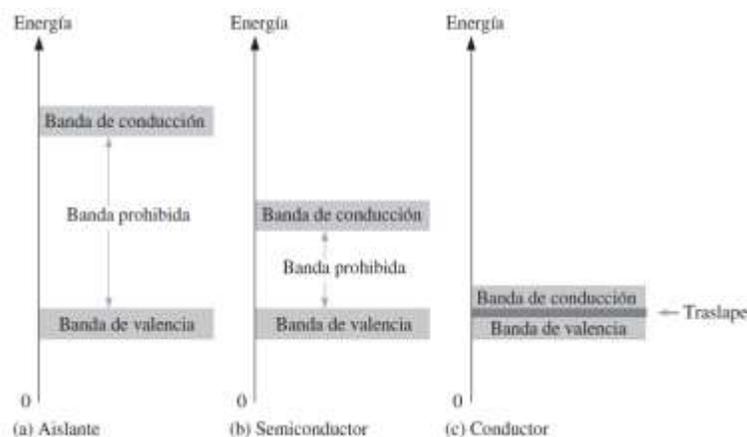


Figura 7. Diagrama de energía para los tres tipos de materiales.
Fuente: Imagen extraída de la referencia³.

4.3 Generación de corriente eléctrica en semiconductores

Como ha mencionado, los electrones de un átomo pueden existir sólo dentro de bandas de energía prescritas. Cada capa alrededor del núcleo corresponde a cierta energía y está separada de bandas adyacentes por bandas prohibidas, en las cuales no pueden existir los electrones. La Figura 8 muestra el diagrama de bandas de energía de un átomo no excitado (sin energía externa como el calor) en un cristal de silicio puro o intrínseco. Se le llama cristal intrínseco aquel que no contiene impurezas, esta condición sólo ocurre a la temperatura de cero absoluto ($T = 0$ K), es decir, no hay electrones libres en la banda de conducción. Esto se debe a que todos los estados de los electrones de la BV se encuentran ocupados y por lo tanto todos los estados de los electrones de la BC están vacíos. En esta situación el semiconductor no puede circular corriente eléctrica, por lo que se comporta como un aislante^{3,4,54,56,57}.

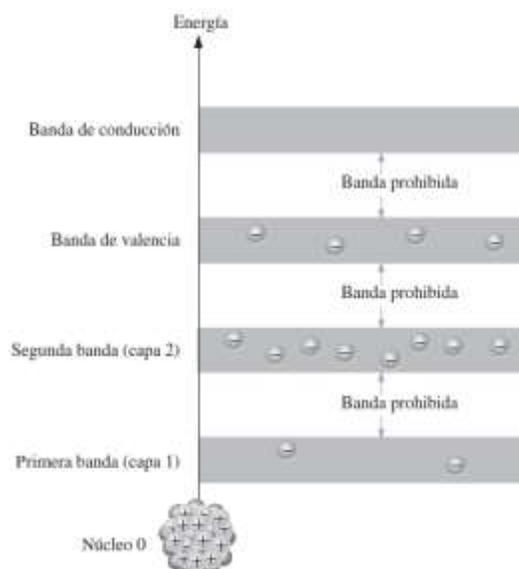


Figura 8. *Diagrama de bandas de energía de un cristal de silicio intrínseco no excitado.*
 Fuente: Imagen extraída de la referencia ³.

Para que un semiconductor pueda conducir corriente eléctrica, el electrón tiene que pasar de la BV a la BC. Una forma es por excitación a través el movimiento térmico ($T \neq 0\text{ K}$) de los portadores de carga (a temperatura ambiente un semiconductor tiene la capacidad de conducir corriente eléctrica) o de forma externa mediante la adición de otra forma de energía, ya sea eléctrica o lumínica, para superar la E_g . Los electrones que se encuentran en la BC se les conocen como *electrones de conducción* (de carga negativa, n)^{3,4,54,56,57}. Cuando electrón se encuentra en la BC deja una espacio vacío en la BV dentro del cristal, a este espacio de le conoce como *hueco* (de carga positiva, p). Por cada electrón elevado a la BC por medio de energía externa queda un hueco en la BV y se crea lo que se conoce como *par electrón-hueco* (Figura 9). Al proceso inverso cuando un electrón de la BC pierde energía y regresa a un hueco en la BV se le llama *recombinación*³.

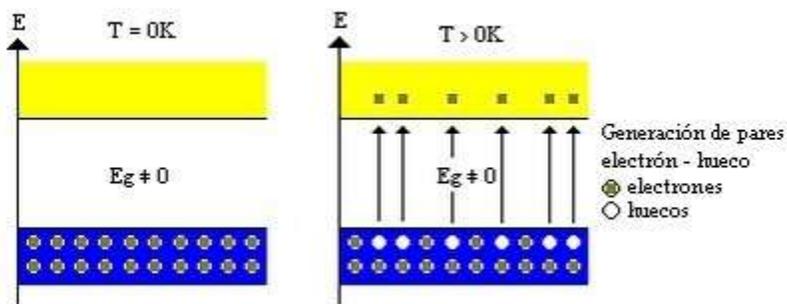


Figura 9. *Diagrama de energía de la creación de pares electrón-hueco en un cristal de un semiconductor.*

Fuente: Imagen extraída de <http://www.angelfire.com/la/SEMICONDUCTORES/images/Image190.gif>.

4.4 Semiconductores tipo N y tipo P

Los materiales semiconductores en su estado intrínseco no conducen de manera adecuada la corriente eléctrica y su valor de conductividad es limitado. Esto se debe al reducido número de electrones libres presentes en la BC y de huecos en la BV. Otra manera de mejorar la conductividad es agregando impurezas en el semiconductor, conocido como *dopaje*, lo que incrementa el número de portadores de corriente (electrones o huecos). Normalmente se introducen impurezas añadiendo un átomo de valencia diferente. Por ejemplo, un material semiconductor normalmente usado es el silicio (con 4 electrones en su capa externa de valencia $3s^23p^2$) y se dopa agregando un átomo trivalente como el boro, conocido también como *átomo aceptor* (configuración en su capa externa $2s^22p^1$). Los 3 electrones de valencia se unen covalentemente con el silicio y dejan un hueco en el cuarto enlace, por lo que se denomina *semiconductor tipo P*. Un hueco creado mediante este proceso de dopado es deficiente de un electrón de conducción (Figura 10)^{3,4,54,56,57}.

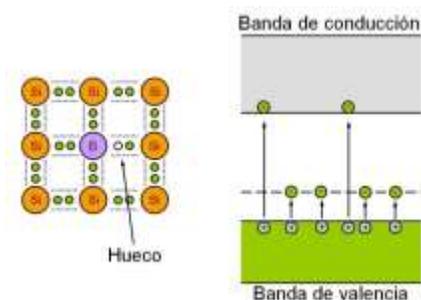


Figura 10. Representación de un semiconductor tipo P.

Fuente: Imagen extraída de <https://thetuzaro.files.wordpress.com/2012/02/figura-61.jpg>.

Ahora, también se le puede agregar al silicio un átomo pentavalente como el antimonio, conocido como *átomo donador* (configuración en su capa externa $5s^25p^3$), para crear cuatro enlaces covalentes, con un electrón libre para moverse en la BC, lo que lo convierte en un material *semiconductor de tipo N* (Figura 11). Un electrón de conducción creado mediante este proceso de dopado excede el número requerido para llenar la BV^{3,4,54,56,57}.

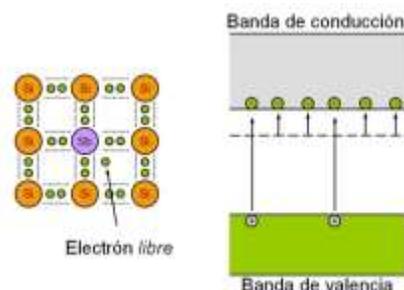


Figura 11. Representación de un semiconductor tipo N.

Fuente: Imagen extraída de <https://thetuzaro.files.wordpress.com/2012/02/figura-51.jpg>.

4.5 Propiedades en semiconductores de tamaño nanométrico

Las nanopartículas han atraído gran atención de científicos, químicos, físicos, ingenieros e investigadores, lo que ha permitido desarrollar la disciplina conocida como *nanotecnología*. Las nanopartículas se utilizan en diversas áreas científicas desde la medicina la óptica, la física, la biología o la química debido sus diferentes tipos de propiedades. Muy comúnmente una nanopartícula se denomina como un material cuyas dimensiones son menores a los 100 nm⁷. En función del material estructurado se habla de nanopartículas de naturaleza semiconductor, metálica, magnética, etc. La estructuración de estos materiales permite, en varios casos, el control de sus propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, ópticas y magnéticas^{4,5,7}. En materiales semiconductores el control de sus propiedades ópticas y electrónicas es resultado del confinamiento cuántico del par electrón–hueco (excitón) en los espacios nanométricos que suponen los cristales semiconductores entre 10³ a 10⁵ átomos^{7,9,60}. La descripción de estos sistemas y evolución de su comportamiento son consistentes con el modelo de una partícula en una caja de potencial, donde la resolución de la ecuación de Schrödinger, las funciones de onda aceptables satisfacen las condiciones del contorno impuestas por las dimensiones del cristal. El resultado es una expresión que describe el desplazamiento espectral de la banda de energía del semiconductor de la forma:

$$E = E_g + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon R}$$

Donde el primer término E_g sigue siendo la energía de banda prohibida a nivel másico, el segundo término corresponde a la corrección por confinamiento donde h es la constante de Planck, m_e y m_h son las masas efectivas del electrón y el hueco, respectivamente y R el radio de la nanopartícula. El tercer término describe la corrección por interacción entre el electrón y el hueco que forman el excitón. La cuantización de la energía tiene consecuencias importantes ya que esto provocará que la nanopartícula absorba y emita en diferentes tipos de energía de la radiación electromagnética^{1,7,16,56,60,61}. Uno de los primeros trabajos que tomaron en cuenta el confinamiento cuántico, fue realizado en 1982 por A. Henglein en reacciones electroquímicas coloidales de CdS y su efecto en la aniquilación de la fluorescencia⁷. En 1983 R. Rossetti y L. Brus reportaron que la E_g está relacionada con el tamaño de la partícula a escala nanométrica⁶². En el año 2000, R. Banerjee estudió el confinamiento cuántico de CdS, encontrando que la E_g también está en función de la estructura cristalina, ya que en un tamaño entre 4 a 5 nm coexisten la estructura hexagonal (wurtzita) y cúbica (blenda de zinc), generando una nueva absorción además del confinamiento cuántico⁶⁰.

Una manera de estudiar el comportamiento de los semiconductores es mediante espectroscopia. La espectroscopia es el estudio de la interacción de la materia con la radiación electromagnética. En este caso, a un material semiconductor se le incide una onda electromagnética con energía conocida, provocando la excitación de los electrones desde estados de menor energía hasta estados de mayor energía. Cuando la energía incidente supera el valor de la E_g , puede producir una respuesta eléctrica y a este fenómeno se le conoce como *fotoconductividad*⁵⁷. En consecuencia, este fenómeno de la radiación electromagnética puede utilizarse para generar electricidad en la región UV-Vis del espectro electromagnético⁵⁸.

4.6 Cálculo de la energía de banda prohibida óptica

Las pruebas de simulación solar se han utilizado para estudiar el fenómeno de fotodegradación, es decir descomponer moléculas en iones a través del uso de la energía electromagnética. Se ha documentado el uso de semiconductores como el óxido de titanio (TiO_2) para fotodegradar moléculas orgánicas como pesticidas, colorantes, aldehídos, aromáticos o especies catiónicas (Hg^+ , Cr^{5+}) y aniónicas (CN^- , As^{4-}) que son muy peligrosas para la salud del ser humano⁶³. Sin embargo, antes de llevar a cabo este tipo de pruebas es necesario conocer la E_g del semiconductor a estudiar, por lo que el análisis de espectroscopia UV-Vis (absorbancia o reflectancia) es una forma que se utiliza para su determinación, aunque no se ha sido establecido porque puede variar el cálculo debido al tipo de transición dentro del semiconductor⁶³.

Como se mencionó anteriormente los electrones en un sólido ocupan ciertos estados dentro de las bandas energéticas, dentro de ellas existen diferentes tipos de transiciones que pueden ocurrir:

- 1) Transición directa: Cuando un fotón incide con una energía similar a la E_g a un semiconductor, la energía y cantidad de movimiento es completamente transferida al electrón, se crea el par electrón-hueco sin pérdidas termodinámicas (Figura 12)⁶³.

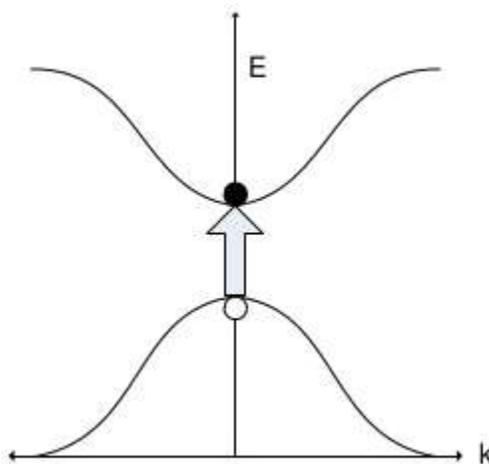


Figura 12. Esquema de bandas energía de un semiconductor con transición directa.

Fuente: Imagen extraída de <http://image.slidesharecdn.com/semiconductor-150916165831-lva1-app6891/95/semiconductor-5-638.jpg?cb=1442422805>.

- 2) Transición indirecta: El proceso involucra la absorción y la emisión de un fonón para conservar la cantidad de movimiento y que pueda ocurrir la transición del electrón de la BV a la BC. En la Figura 13 muestra la energía del fotón (flecha vertical) y la adición de la energía del fonón (flecha horizontal)⁶³.

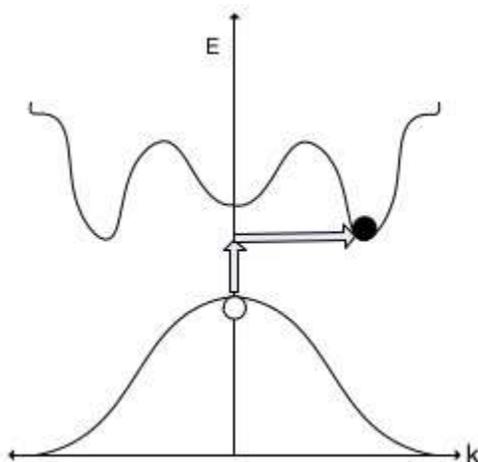


Figura 13. Esquema de bandas energía de un semiconductor con transición indirecta.

Fuente: Imagen extraída de <http://image.slidesharecdn.com/semiconductor-150916165831-lva1-app6891/95/semiconductor-5-638.jpg?cb=1442422805>.

Uno de los métodos de caracterización ópticos usados para estudiar los sólidos es la espectroscopia de UV-Vis de reflectancia difusa (DRS) (a diferencia de la reflectancia especular, la cual corresponde a radiación reflejada por la superficie de un sólido cristalino) que da información de la radiación absorbida por el material y emerge tras dispersión múltiple⁶⁴. El uso de DRS está justificado por el cambio de la pendiente que hay en la absorbancia de un material en su espectro a cierta longitud de onda, debido a la excitación de los electrones desde BV a BC, así este cambio en la pendiente lleva a un método apropiado para evaluar la E_g , como lo hizo Shapiro por primera vez en 1958 extrapolando la porción lineal en la curva del espectro⁶³.

Para entender el comportamiento de la luz en medios dispersivos se han desarrollado teorías que explican los fenómenos experimentales que se observan. Una de las primeras teorías fue la desarrollada por los físicos Kubelka y Munk en 1931, al adoptar una aproximación a través de ecuaciones diferenciales de primer orden (para entender más a fondo la teoría consultar la referencia⁶⁵) se puede describir la disminución de la intensidad de la luz dentro de un material sólido debido a la dispersión y absorción. Esta teoría ha sido bastante aceptada y sigue utilizándose en la industria de pinturas y colorantes⁶⁵.

La teoría considera que una capa de partículas que absorben y dispersan luz, uniforme y aleatoriamente distribuidas, cuyas dimensiones son menores que el espesor de la capa con dimensiones laterales infinitas, es iluminada por una fuente de luz monocromática. La teoría funciona mejor para materiales ópticamente gruesos donde el más del 50 % de la luz se refleja y menos de 20 % se transmite⁶⁶. Si se considera que el espesor de la capa tiende a infinito (un sólido

ópticamente grueso) y con una interface completamente opaca, la solución de las ecuaciones diferenciales de primer orden sería^{63,65-67}:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{S}$$

Donde R es la reflectancia; $F(R)$ es la función de remisión de Kubelka-Munk, la cual es proporcional a la relación del coeficiente de extinción (α) y al coeficiente de dispersión (S). Esta ecuación guarda una dependencia lineal con las características de absorción del materia^{63,66}. La función de Kubelka-Munk se calcula a partir de datos de un espectro de DRS⁶⁶.

Una vez con el espectro de DRS y la función de Kubelka-Munk, se puede calcular E_g , la teoría menciona que las estructuras de las bandas energéticas de un sólido tienen formas parabólicas porque están relacionadas con la probabilidad de encontrar al electrón descrita por la función de onda de Schrödinger^{1,56,68} y la ecuación que relaciona a ambas es la siguiente⁶³:

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^n$$

El valor de h es la constante de Planck, ν es la frecuencia, B es una constante de absorción característica del material y el coeficiente n de la ecuación anterior relaciona el tipo de transición donde n tiene el valor de $n=2$ para una transición indirecta y $n=1/2$ para una transición directa⁶³.

El cálculo de E_g requiere multiplicar la función $F(R)$ por $h\nu$ y valor elevarlo al coeficiente n correspondiente asociado al tipo de transición electrónica, de acuerdo a la siguiente ecuación⁶³:

$$(F(R) \cdot h\nu)^n$$

Posteriormente es necesario graficar $(F(R) \cdot h\nu)^n$ en el eje de las ordenadas contra la energía (eV) en el eje de las abscisas. Para una transición directa la gráfica sería $(F(R) \cdot h\nu)^2$ y para una transición indirecta sería $(F(R) \cdot h\nu)^{1/2}$ ⁶³. El valor de n correspondiente al tipo de transición de forma experimental se determina a través del mejor ajuste lineal (R^2) en la región del cambio de pendiente del gráfico $(F(R) \cdot h\nu)^n$ vs energía. La energía de la banda prohibida se encuentra cuando el valor de $\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^n = 0$. Por lo que E_g viene del ajuste lineal de la forma $y = mx + b$ y se calcula de la siguiente manera⁶³:

$$E_g = \frac{1239.84 \times m}{-b} \text{ [eV]}$$

CAPÍTULO 5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 Disolventes y reactivos

Los reactivos hexilamina ($C_6H_{13}NH_2$), dodecilamina ($C_{12}H_{25}NH_2$) y octadecilamina ($C_{18}H_{33}NH_2$) fueron adquiridos de Sigma–Aldrich. El disulfuro de carbono (CS_2), cloruro de cobre (II) dihidratado ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$), hidróxido de sodio (NaOH), borohidruro de sodio ($NaBH_4$) y etanol se adquirieron de Fermont en grado reactivo. Todos los reactivos fueron utilizados como se suministran, sin purificación previa.

5.2 Síntesis de NP's de Cu_xS estabilizadas con *n*-aquilditiocarbamatos

Como método de preparación general de las nanopartículas de Cu_xS se llevó a cabo lo siguiente: a una disolución etanólica con 4.5 mmol de la *n*-alquilamina correspondiente (hexil, dodecil y octadecil) y un equivalente de NaOH, una disolución de CS_2 en etanol (9.3 mmol) en agitación a temperatura ambiente, durante 10 minutos. A la mezcla de reacción se adicionó lentamente 3.0 mL de una disolución de $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ (2.25 mmol), manteniéndose en agitación por una hora. El producto de color amarillo se filtró y se dejó secar a vacío por un día. Posteriormente, el polvo amarillo se dispersó en 10.0 mL de etanol y se adicionó 3.0 mL de una solución etanólica de $NaBH_4$ (12.06 mmol) bajo agitación, durante 30 minutos. El precipitado café/negro formado son las nanopartículas de Cu_xS , las cuales se filtró a vacío y se lavan con agua desionizada y etanol, dejándose secar a temperatura ambiente por un día.

5.3 Caracterización de NP's de Cu_xS estabilizadas con *n*-aquilditiocarbamatos

5.3.1 Caracterización de la cadena estabilizadora de las NP's de Cu_xS

5.3.1.1 Espectroscopia infrarroja

Los espectros de IR se fueron obtenidos en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando un espectrofotómetro FTIR, Prestige – 21, marca Shidmazu con una resolución de 8 cm^{-1} o un espectrofotómetro Tensor 27, Bruker con una resolución de 4 cm^{-1} , ambos con accesorio de reflectancia total atenuada (ATR).

5.3.2 Análisis elemental de las NP's de Cu_xS

5.3.2.1 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia dispersiva de energía de rayos X

Las muestras secas se dispersaron en etanol y se colocó una gota sobre un cuadro de silicio de 2 x 2 mm, que se fijó con cinta de carbono al portamuestras del microscopio. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM-6510LV; voltaje de aceleración de 15 y 20 kV, filamento de tungsteno con un detector de electrones secundarios, en modalidad de alto vacío; (resolución máxima de 5.0 nm). El microscopio tiene acoplada una sonda de dispersión de energía (EDS) marca Oxford con una resolución de 137 eV.

5.3.3 Caracterización de propiedad óptica

5.3.3.1 Espectroscopia de reflectancia difusa

Los espectros de las nanopartículas estabilizadas por DTC se obtuvieron en un rango de 4000 a 40000 cm^{-1} , utilizando un espectrofotómetro UV/Vis/NIR, Cary 5000 Varian con una resolución de 4 cm^{-1} . Con su esfera de integración Interna/Externa DRA - 2500 de 150 mm diámetro.

5.3.4 Caracterización de la estructura cristalina

5.3.4.1 Difracción de rayos X de polvos

Los difractogramas de las nanopartículas se obtuvieron en un rango de 2θ de 5 a 80 ° con un tamaño de paso de 0.02°, y una potencia de tubo de 25 mA y 35 kV, en un equipo Bruker D8-Advance con un tubo de descarga con ánodo de cobre y detector Linxeye.

5.3.4.2 Microscopia electrónica de transmisión

Los estudios de microscopia electrónica de transmisión se obtuvieron en los siguientes equipos:

- a) Los análisis de TEM se obtuvieron en un JEOL-2100 a 200 kV con filamento de LaB_6 . Con una resolución de 0.23 nm punto a punto y 0.14 nm línea a línea. La adquisición de las micrografías se lleva a cabo de manera digital a través de una cámara CCD de Gatan,

modelo SC200. El equipo cuenta con detectores para STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy, por sus siglas en inglés), de campo claro (detector BF) y anular de campo oscuro (detector ADF).

- b) Los análisis de HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy, por sus siglas en inglés) se obtuvieron en un equipo JEOL JEM-2010F (FEG – TEM) con una resolución de 0.1 nm, utilizando rejillas comerciales lacey de cobre para las muestras.
- c) Los análisis de STEM se obtuvieron en un equipo JEOL-ARM 200F (FEG – STEM/TEM) operado a 200 kV con una resolución de 0.07 nm. Cuenta con un corrector hexapolar CEOS GmbH para la sonda de electrones. El tamaño de la sonda utilizada para la adquisición de HAADF (High Annular Dark Field, por sus siglas en inglés), así como las imágenes en BF-STEM fue 0.095 nm con corriente de 23.2 pÅ.

5.4 Caracterización térmica de las nanopartículas de Cu_xS

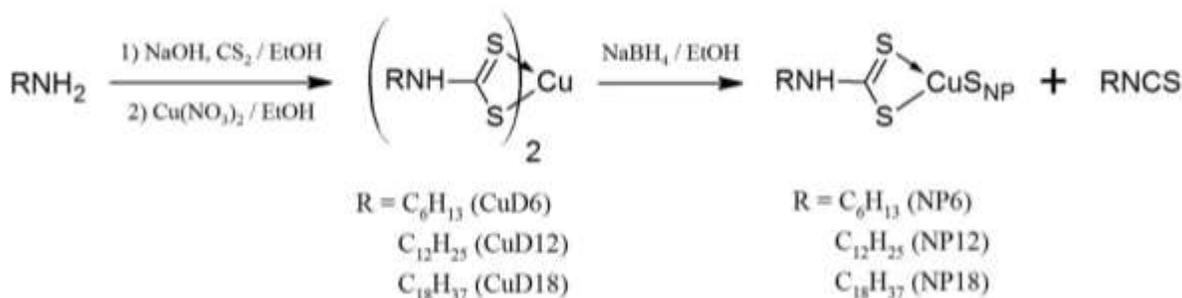
5.4.1 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.

Los termogramas fueron obtenidos con un analizador térmico Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter, en un intervalo de temperatura entre 20 a 550 °C, en una atmósfera de nitrógeno con pureza de 99.999 % y una rampa de calentamiento lineal de 10 °C/min.

CAPÍTULO 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Síntesis de las nanopartículas de Cu_xS

La síntesis de las nanopartículas de Cu_xS estabilizadas con DTC se realizó de acuerdo al Esquema 1. El ligante ditiocarbamato se obtuvo *in situ* y en la misma solución fue preparado el complejo de cobre (II), el cual así fue aislado y purificado para evitar interferencias en la reacción de reducción para obtener la nanopartículas de Cu_xS .



Esquema 1. Síntesis de las nanopartículas de Cu_xS , a partir del DTC preparado *in situ* y del compuesto de coordinación de Cu (II).

En la síntesis es importante mencionar que al utilizar la n-hexilamina la reacción ocurrió de manera instantánea para obtener los ligantes de ditiocarbamatos, observándose un cambio en la tonalidad desde transparente hasta ámbar. Esto se atribuyó a la mejor solubilidad de este compuesto en el medio de reacción. Para las otras dos aminas (n-dodecil- y n-octadecilamina) el producto formado tiene menos solubilidad, generando una solución más viscosa de color blanca que requirió más tiempo para llevarse a cabo. Estos detalles afectan el rendimiento de las nanopartículas obtenidas.

La reacción del ligante y la sal de cobre forman un precipitado de tono amarillento que fue filtrado, lavado y secado, para aislar el complejo de cobre (II) del ditiocarbamato. Se utilizó como precursores metálicos cloruro cúprico y nitrato cúprico, dando un mejor rendimiento el nitrato, además de tener mejor solubilidad en el medio de reacción. Los rendimientos de la formación del complejo fueron de 81.8% para R = hexil, 82.4% para R = dodecil y 83.4% para R = octadecil.

La formación de las nanopartículas se llevó a cabo por la reducción del complejo de cobreditiocarbamato en presencia de $NaBH_4$ en solución etanólica. Es importante mencionar que para los

n-dodecil- y n-octadecilditiocarbamato mejoró el rendimiento al aumentar la temperatura de la reacción (45 °C), lo cual aumenta la solubilidad del complejo. En el caso de la reacción con el complejo del n-hexilditiocarbamato, se obtiene un mejor rendimiento cuando se llevó a cabo a una temperatura entre 12-17 °C.

Otro aspecto a estudiar fue la cantidad de NaBH_4 en la formación de las nanopartículas de Cu_xS . En el trabajo previo a este proyecto³⁹ se utilizó una relación 10:1 de NaBH_4 con respecto a la cantidad de moles de la amina correspondiente. En la optimización de la reacción, se encontró que las reacciones la cadena n-hexil con una relación 2:1 (NaBH_4 /hexil-amina) formaban la misma cantidad de producto que utilizando relaciones 10:1 y 4:1. Sin embargo, en el caso las reacciones que utilizan la cadena n-dodecil, se observó que al utilizar una relación 2:1, la formación de las nanopartículas de Cu_xS se obtenía una menor cantidad (38 mg en promedio) que al usar una relación 4:1 (74 mg en promedio). La reacción no se lleva a cabo completamente, ya que se mantiene la coloración del complejo precursor en el sólido obtenido. Por lo tanto, se decidió utilizar una relación 4:1 NaBH_4 : amina, en todas las reacciones, mejorando notablemente la eficiencia respecto al trabajo previo³⁹.

La coloración de las nanopartículas de Cu_xS tiene diferentes tonalidades, dependiendo de la cadena. Al utilizar la n-hexil y n-dodecil-amina, el Cu_xS es de color café-negro, mientras que con la n-octadecil-amina las nanopartículas adquieren tono verde oscuro, que en la literatura se ha atribuido al tamaño nanométrico del material^{23,44}.

6.2 Caracterización de las nanopartículas de Cu_xS

6.2.1 Espectroscopia infrarroja

Los espectros de IR (Figura 14) de las nanopartículas de Cu_xS con los tres diferentes largos de cadena de DTC presentan una estructura semejante, que evidencia la similitud estructural de los sólidos obtenidos. De esta manera, se asignaron las señales en los espectros de IR para los compuestos NP 6, NP 12 y NP 18, los cuales se muestran en la

Tabla 6 como resumen de dicha asignación.

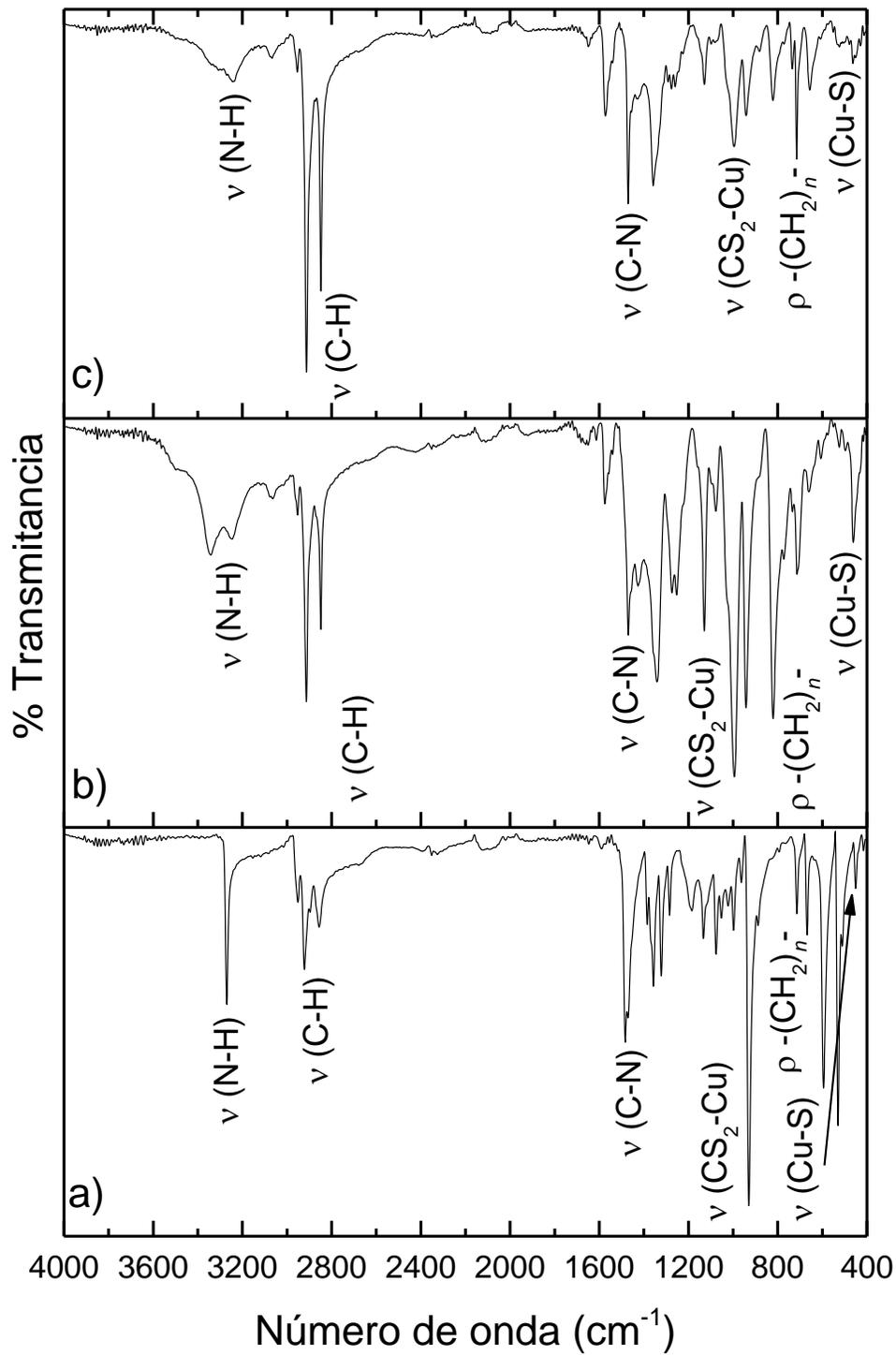


Figura 14. Espectros de IR de los compuestos a) NP 6, b) NP 12 y c) NP 18.

En particular, para el compuesto NP 6, el espectro de IR muestra una señal sencilla de intensidad media en 3270 cm^{-1} que se asignó al grupo (N-H)^{45,69}. Las bandas en 2952 , 2922 y 2856 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento (C-H) de la cadena de DTC⁶⁹. Además, en 1184 , 1133 , 1076 y 1052 cm^{-1} se observan bandas asignadas a las vibraciones de deformación la cadena alifática del DTC⁶⁹. La señal en 714 cm^{-1} se asocia a la vibración de la cadena alifática de seis átomos de carbono del DTC, debido a que se observa cuando $-(\text{CH}_2)_n-$ para $n \geq 4$. Esta señal es similar a reportada por Yang y colaboradores en nanopartículas de cobre estabilizadas con dioctil-DTC (723 cm^{-1})^{70,71}.

Una señal importante y característica del grupo DTC, es la presencia de la banda tiouréica de vibración (C-N) entre 1350 y 1580 cm^{-1} , que en el caso de las NP 6 se observa en 1483 cm^{-1} ^{45,72,73}. En complejos metálicos con DTC, se ha reportado que en la región de $1000 \pm 70\text{ cm}^{-1}$ se observa la vibración de estiramiento (C=S). De acuerdo al criterio de Bonati y Ugo, al observar una sola banda en 931 cm^{-1} , puede relacionarse a una forma de coordinación bidentada del grupo DTC con las nanopartículas de Cu_xS ^{46,72,74}. La señal observada en 820 cm^{-1} se asignó al grupo (C-S)^{70,71}, aunque no se observa en NP 6, pero aparece en los otros compuestos (NP 12 y NP 18).

Cerca de la región del infrarrojo lejano, se observa la vibración metal-azufre (M-S) de complejos con DTC, como lo observado para complejos Ni(II)^{45} , Zn(II)^{45} , Cd(II)^{75} y Hg(II)^{75} . En el caso del compuesto NP 6, dicha banda se observa en 450 cm^{-1} (Cu-S). En general se ha observado que esta señal asociada al enlace (Cu-S) se desplaza de número de onda y disminuye su intensidad si aumenta el número de átomos de carbonos en la cadena alquílica (Figura 14), debido a que el tamaño de la cadena aumenta la densidad electrónica en el grupo ditiocarbamato y la energía de enlace se hace más fuerte³⁹.

Tabla 6.
Resumen de las vibraciones de IR [en cm^{-1}] para los compuestos NP 6, NP 12 y NP 18.

Vibración	NP 6 / cm^{-1}	NP 12/ cm^{-1}	NP 18/ cm^{-1}
(N-H) _v	3270	3246	3234
(C-H) _v	2952, 2922 y 2856	2953, 2913 y 2849	2955, 2913 y 2849
(C-N) _v	1483	1575, 1470 y 1341	1573, 1469 y 1359
(CH ₂) _δ	1184, 1133, 1076 y 1052	1275, 1253 y 1129	1276, 1259 y 1128
(CS ₂ -Cu) _v	931	994	995
-(CH ₂) _n -) _ρ (n≥4)	714	713	715
(C-S) _v	--	821	822
(Cu-S) _v	450	461	463

Nota: v - estiramiento, δ - deformación y ρ - balanceo.

En resumen los cambios más importantes entre de los tres diferentes espectros son: La vibración (N-H)_v de estiramiento disminuye al aumentar la cadena de DTC. La señal (C-H)_v aumenta, al aumentar la cadena de DTC. La señal (C-N)_v tioureica de estiramiento se mantiene. La señal de (CS₂-Cu)_v, característica de los complejos metálicos se mantiene presente. La vibración -(CH₂)_n-)_ρ (n≥4) aumenta al aumentar la cadena de DTC. Finalmente la vibración (Cu-S)_v disminuye al aumentar la cadena DTC.

6.2.2 Difracción de rayos X de polvos

Los difractogramas de las nanopartículas de Cu_xS con los tres diferentes largos de cadena DTC obtenidos por la técnica de difracción de rayos X de polvos se muestran en la Figura 15.

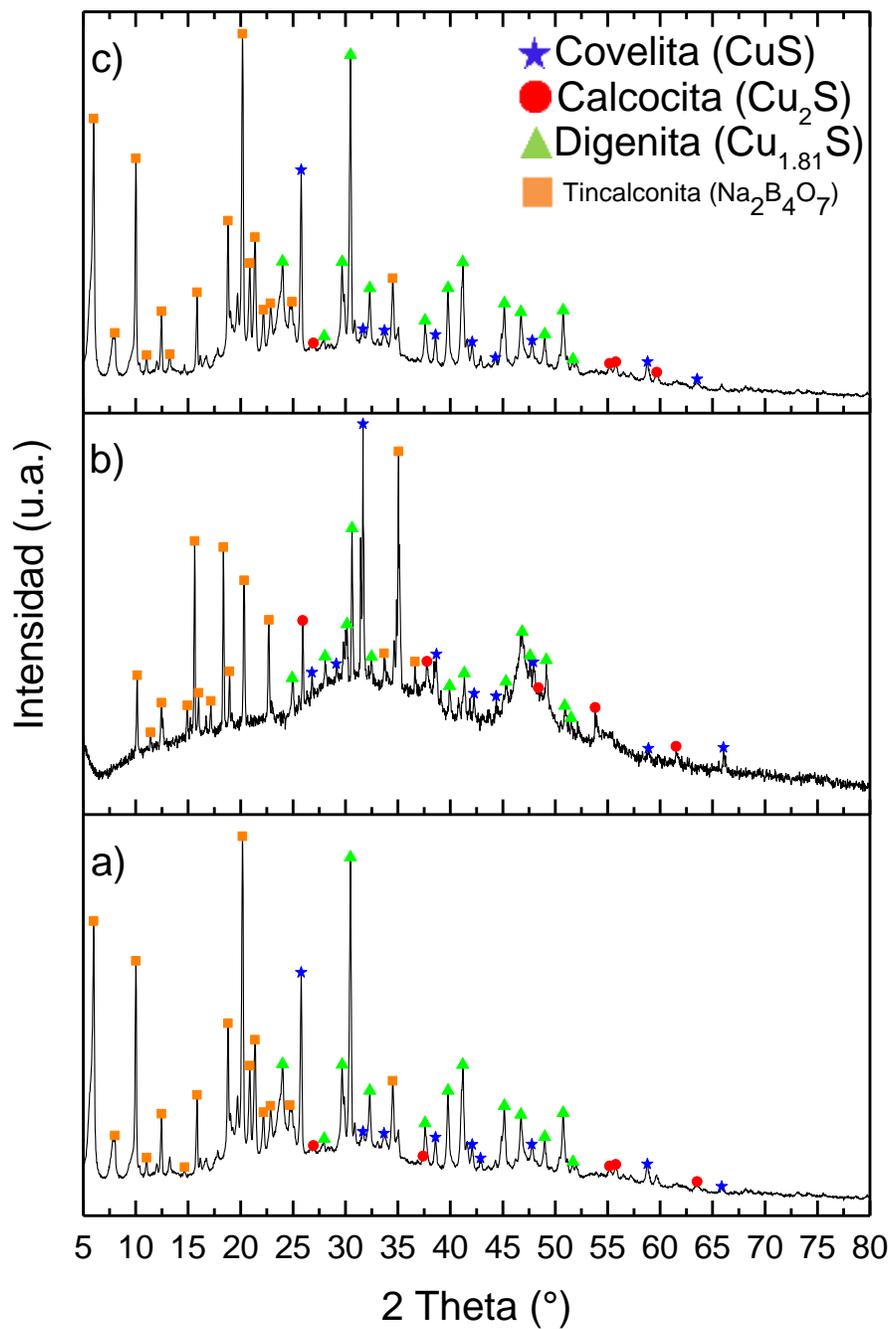


Figura 15. Difractogramas de los compuestos a) NP 6, b) NP 12 y c) NP 18.

Los difractogramas fueron analizados por medio del software PANalytical X'Pert HighScore Plus (version 2.2b) y muestran tres diferentes fases del sulfuro de cobre, las cuales están presentes en las tres diferentes muestras de nanopartículas de Cu_xS . La primera fase encontrada fue referida a la “covelita, CuS ” (JPCDS 00-03-0724) con estructura hexagonal y constantes de red $a = 3.802 \text{ \AA}$ y $c = 16.43 \text{ \AA}$. La segunda fase encontrada fue a la “calcocita, Cu_2S ” (JPCDS 00-026-1116) con estructura hexagonal y constantes de red $a = 3.961 \text{ \AA}$ y $c = 6.772 \text{ \AA}$ y la tercera fase fue referida a la “digenita, $\text{Cu}_{1.81}\text{S}$ ” (JPCDS 00-041-0959) y constantes de red $a = 7.558 \text{ \AA}$ y $c = 18.34 \text{ \AA}$. En la Tabla 7. se presentan los planos hkl indexados para cada una de las fases encontradas.

Tabla 7.
Planos hkl de las fases encontradas en los difractogramas de los compuestos NP 6, NP 12 y NP 18.

Compuesto	CuS	$\text{Cu}_{1.81}\text{S}$	Cu_2S
NP6, NP12 y NP18	(101), (102), (103), (006), (105), (106), (008), (110), (116) y (1 0 10)	(200), (122), (115), (024), (124), (130), (126), (035), (135), (019), (234), (227), (0 1 10) y (137)	(002), (102), (103), (004), (201), (104), (203) y (211)

En los difractogramas (Figura 15) se pudo observar varios picos intensos entre 5 a 24° en 2θ y muy pocos en ángulos 2θ mayores, que corresponden a la tarjeta JPCDS 01-071-1536, la cual se refiere a la fase llamada “Tincalconita” o también conocido como hidróxido de borato de sodio hidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_3$) y se corrobora en la sección de microscopia electrónica de barrido y espectroscopia dispersiva de energía de rayos X. En el compuesto NP 6 se observan difracciones en $6.08, 8.12, 10.14, 11.42, 12.47, 14.92, 15.62, 18.95, 20.99, 21.47, 22.28, 22.95, 24.81$ y 34.61° . Para NP 12 los picos asociados a la fase de boratos corresponden en las posiciones $5.58, 8.27, 10.31, 12.79, 13.64, 16.15, 16.99, 19.29, 20.03, 20.53, 22.45, 23.18, 24.87, 27.49$ y 34.36° son de menor intensidad, además de mostrar una mayor zona amorfa respecto de las otras dos cadenas de DTC. Para el caso de la muestra NP 18 la fase de tincalconita se encuentran en $5.59, 8.27, 10.11, 12.56, 13.35, 16.15, 16.99, 19.29, 20.02, 20.52, 22.44, 23.18, 24.84, 27.49$ y 34.35° , aun lavando las muestras varias veces con agua desionizada y etanol.

También se puede observar que los difractogramas de las muestras NP 6 y NP 18 (Figura 15 (a) y (c)) tienen picos más finos e intensos comparado con la muestra NP 12 (Figura 15 (b)). Esto se puede deber a la cantidad boratos presentes en las muestras, por esta razón son más cristalinas. Sin

embargo, la muestra NP 12 se observa que los picos son más anchos, lo cual indica que el tamaño de partículas es pequeño⁷⁶.

El mecanismo propuesto para la formación de las tres diferentes fases de sulfuro de cobre es debido a la reducción de los complejos de cobre cuando se agrega la solución de NaBH_4 . Al añadir la solución de NaBH_4 , este reacciona con el hidrógeno del complejo de cobre $\text{RNH-CS}_2\text{-Cu}$, lo cual provoca la ruptura del enlace C-S, para formar el CuS . Al mismo tiempo de formarse las nanopartículas, se forman isotiocianatos R-N=C=S que se observaron en espectros de IR de las soluciones residuales, como una banda en 2100 cm^{-1} , correspondiente al grupo (-SCN). Cabe mencionar que los iones H^- que provienen NaBH_4 y el hidrógeno liberado de la reacción con el compuesto $\text{RNH-CS}_2\text{-Cu}$ permite la reducción de algunos iones de cobre(II) en cobre(I), formando moléculas de Cu_2S . Finalmente la formación de $\text{Cu}_{1.81}\text{S}$ puede deberse a las vacancias de átomos de S dentro de la red cristalina como ha sido reportado por otros investigadores^{28-30 77,78}.

6.2.3 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia dispersiva de energía de rayos X

Para conocer de manera semicuantitativa cómo es la distribución de los elementos químicos en las tres diferentes muestras, se obtuvieron sus espectros EDS. En la Figura 16 y en la Tabla 8 se puede observar el porcentaje en peso de los análisis de las muestras (NP 6, NP 12 y NP 18).

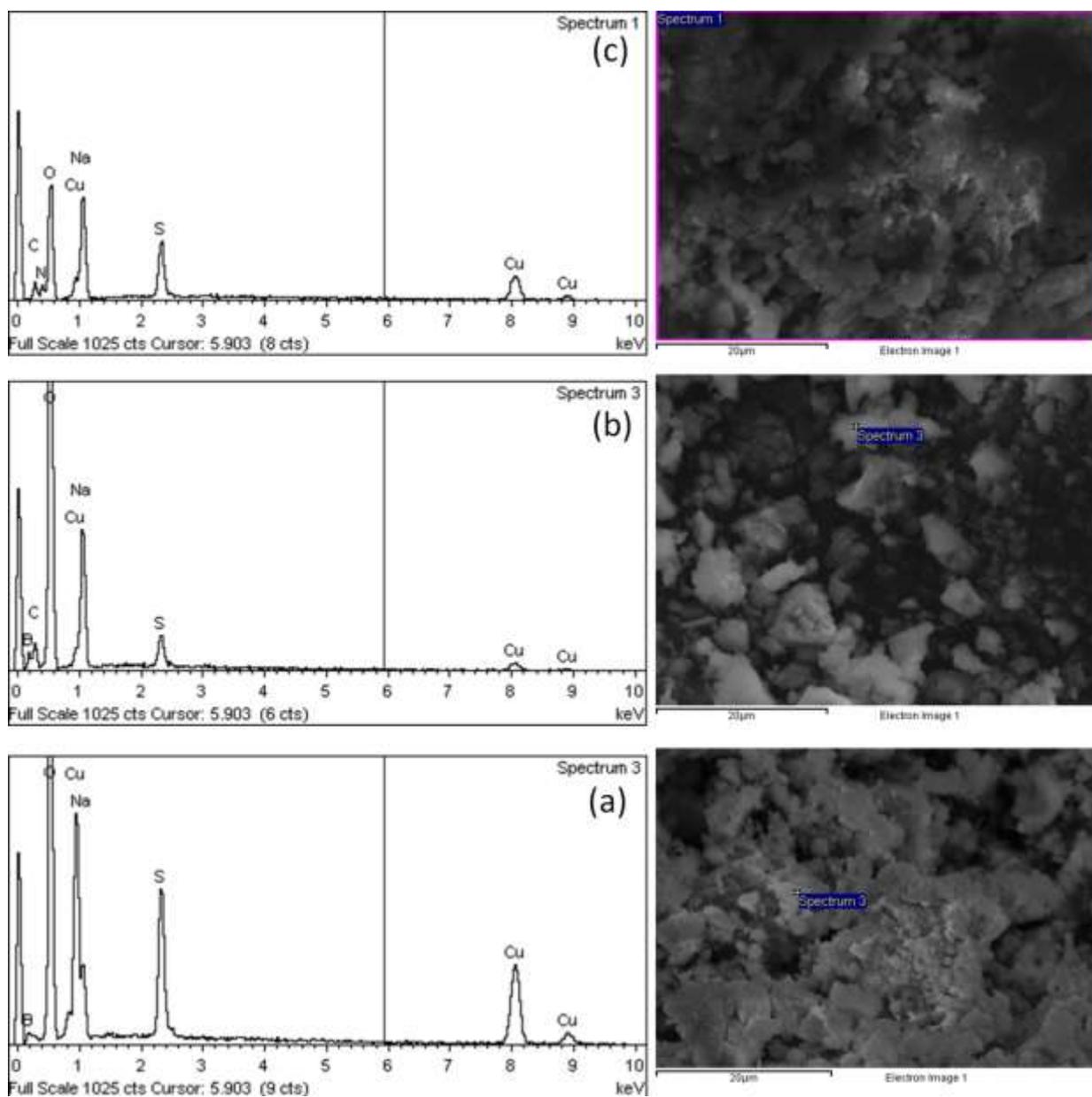


Figura 16. Espectros EDS de los compuestos a) NP 6, b) NP 12 y c) NP 18.

Tabla 8.
Resumen de los porcentajes en peso y atómicos obtenidos de EDS de las muestras NP 6, NP 12 y NP 18.

Elemento	NP 6	NP 12	NP 18
	% peso	% peso	% peso
B	15.17	20.17	--
O	47.10	42.17	40.30
Na	5.99	5.75	17.08
S	7.06	2.03	5.35
Cu	24.68	4.08	15.22
C	--	25.80	10.06
N	--	--	11.99
Total	100	100	100

El porcentaje atómico muestra diferentes relaciones entre cobre y azufre (Cu:S). En el caso de las muestras NP 6 y NP 18 se observa una relación aproximadamente 3:1 de Cu:S y la muestra NP 12 se observa una relación 2:1 que sugiere la estequiometría de la fase calcocita (Cu_2S), similar a lo observado en difracción de rayos X de polvos. Además se observan otros elementos como lo son B, Na y O. Por lo que corrobora la presencia de boratos en el análisis de difracción de rayos X de polvos.

La gran cantidad del material orgánico alrededor de las nanopartículas dificultaría el estudio morfológico y con mayor probabilidad el estudio de las propiedades ópticas de estas³⁹, por lo que fue necesario eliminar en lo posible la parte orgánica de las nanopartículas. Para ello se decidió realizar un tratamiento térmico, como el realizado por Wills y colaboradores al estudiar nanocristales de PbSe/CdSe recubiertos con octildiciocarbamato, para remover el exceso del ligante y de esta manera se observó una mejora en la conductividad eléctrica del material⁵³.

6.2.4 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido

Con el fin de determinar las condiciones a las cuales llevar a cabo el tratamiento térmico para eliminar el ligante, se llevaron a cabo análisis de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido de las nanopartículas obtenidas. En la Figura 17 se muestra el diagrama TGA-DSC del compuesto NP 6.

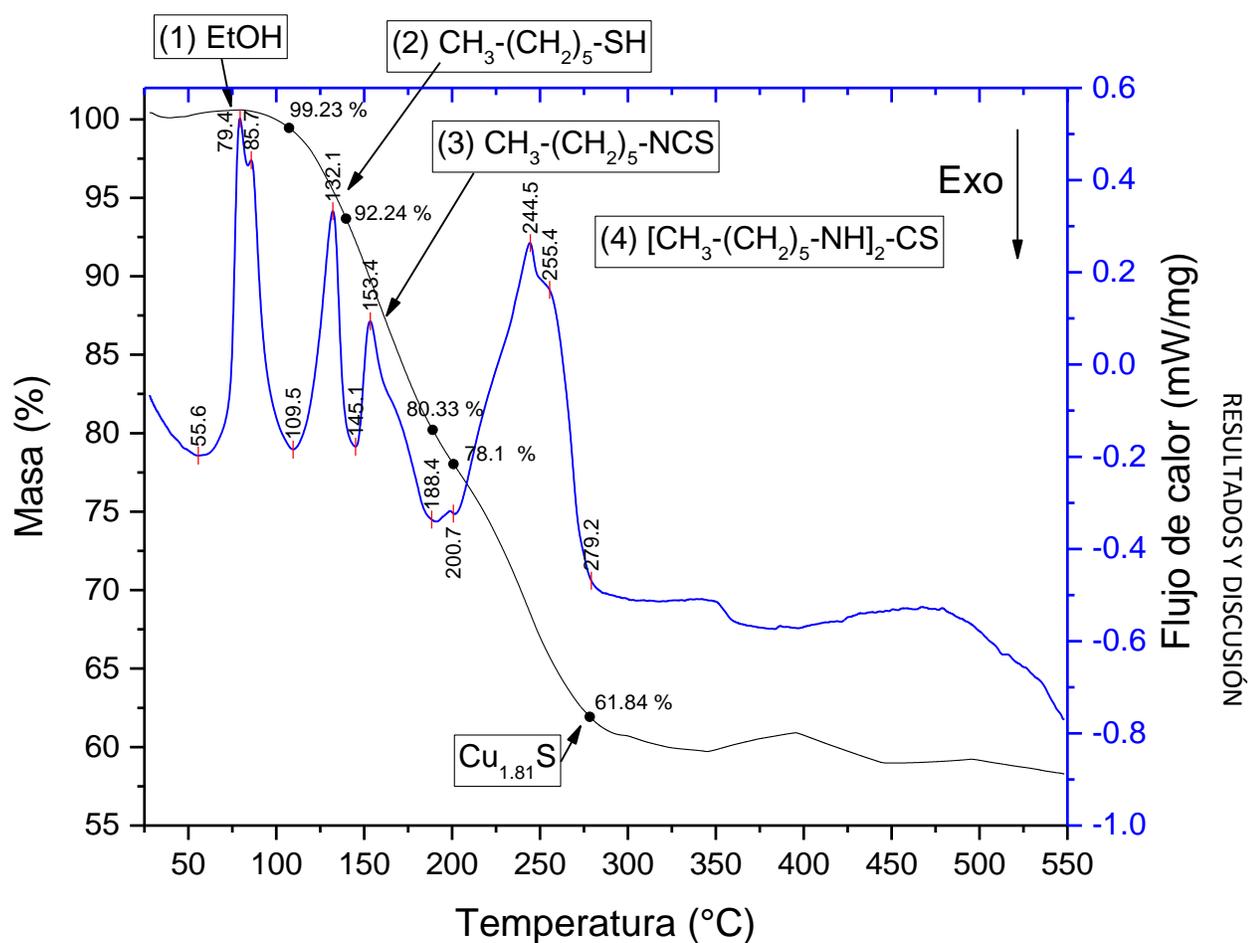


Figura 17. Análisis TGA y DSC del compuesto NP 6.

El termograma del compuesto NP 6 muestra una pérdida de masa de aproximadamente 0.77 %, asociada a un pico endotérmico en el análisis DSC (1) entre 55.6 a 109.5 °C, que fue asociado a la pérdida de disolventes (etanol y agua) adsorbidos en la muestra⁷⁹. Entre 110 y 280 °C se observa la mayor pérdida de masa (37 %), que se asignó a la descomposición del ligante en compuesto

volátiles⁷⁴. En el DSC un pico (2) endotérmico entre 109.5 a 145.1 °C, con un máximo en 132.1 °C, se atribuyó a la pérdida de hexiltiol, tal como ha sido reportado^{36,74,80}, con una pérdida de masa de 6.99 %. Un tercer pico (3) endotérmico entre 145.1 a 188.4 °C con un máximo en 153.4 °C, se atribuye a la formación de hexilisotiocianato³⁶, con una pérdida de masa del 11.91 %. El cuarto pico (4) endotérmico entre 200.7 a 279.2 °C con un máximo en 244.5 °C, se atribuyó a la formación de dihexiltiourea³⁶, con una pérdida de 16.26 %. El residuo que queda es sulfuro de cobre en forma de digenita (Cu_{1.81}S), de acuerdo al diagrama de fases es estable después de 280 °C^{18,81}.

Los análisis de termogravimetría y calorimetría diferencial para los compuestos NP 12 y NP 18 presentan un comportamiento similar a NP 6 como se muestra en la Figura 18.

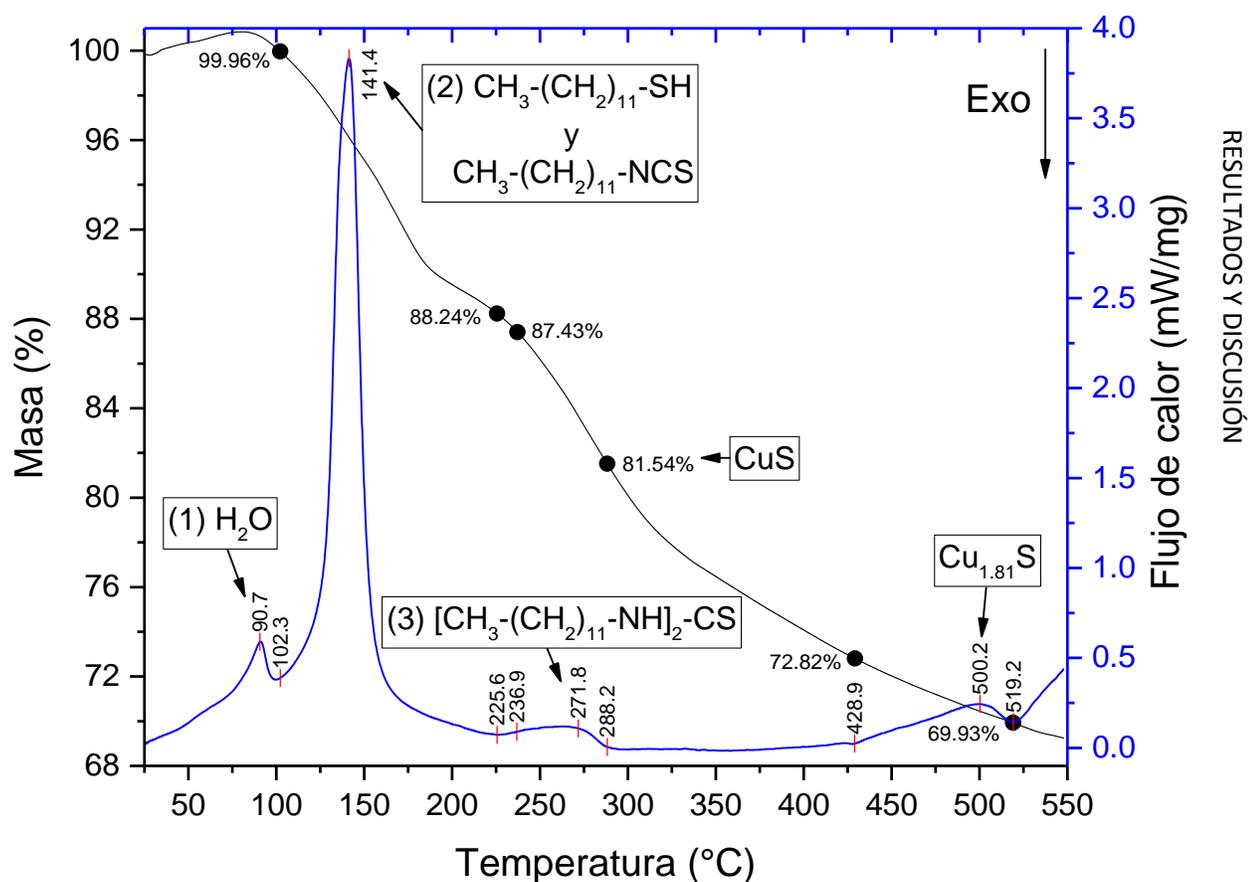


Figura 18. Análisis TGA y DSC del compuesto NP 12.

En el termograma para NP 12 se observa una pérdida del 0.04 % entre 60 – 100 °C que se relaciona a un pico endotérmico (1) en el análisis DSC, con máximo en 90.7 °C, el cual se atribuyó a la pérdida de agua adsorbida en las nanopartículas⁵⁴. Posteriormente se observa en el termograma entre 100 y 400 °C una pérdida de masa del 27 %, que fue asignada a la descomposición del DTC^{36,74,80}. Esta se relaciona con dos picos endotérmicos (2 y 3) con máximos en 141 y 271 °C. El residuo que queda después de 450 °C es sulfuro de cobre en fase de covelita, la cual se mantiene hasta 500 °C, cuando se transforma a la fase digenita por un proceso endotérmico, de acuerdo a su diagrama de fases^{18,81}.

Con base en el comportamiento térmico de los materiales, si se desea remover el exceso de material orgánico, se debe seguir una metodología similar a la desarrollada por Wills⁵³, con un tratamiento térmico a la temperatura de descomposición del DTC. Por ello las nanopartículas de Cu_xS se trataron térmicamente a 180 °C, esperando evitar la pérdida de tamaño nanométrico. Las muestras fueron tratadas en un horno desde temperatura ambiente hasta 180 °C con una rampa de temperatura de 10°C/min, para mantenerse a 180 °C por 10 minutos y finalmente, llevar a cabo un descenso de temperatura con una rampa de 10 °C/min.

6.3 Caracterización de las nanopartículas de Cu_xS post tratamiento térmico

6.3.1 Espectroscopia infrarroja

En la Figura 19 se muestran los espectros de infrarrojo de las nanopartículas de Cu_xS después del tratamiento térmico a 180 °C. Para evaluar si hubo un cambio en la muestra, dichos espectros se compararon con los de la Figura 14.

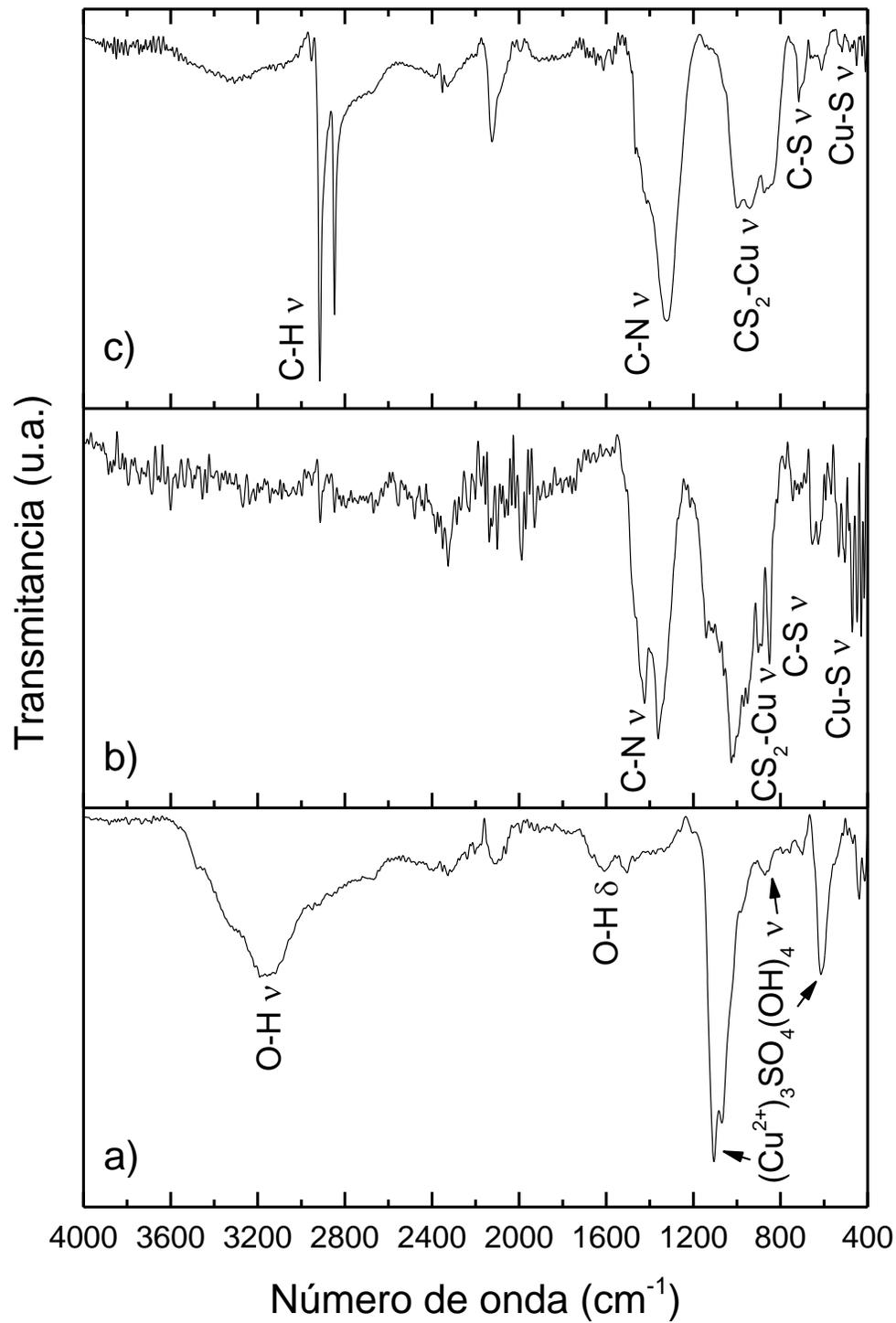


Figura 19. Espectros de IR post tratamiento térmico a 180° C por 10 minutos de los compuestos a) NP 6, b) NP 12 y c) NP 18.

En el espectro de infrarrojo de la muestra NP 6 (Figura 19, a) se observa un completo cambio en la forma del espectro con respecto al de NP 6 sin tratamiento térmico. Se observa un pico ancho en 3188 cm^{-1} , asignado a la vibración de estiramiento del grupo (OH)⁷⁰ que se asoció con la señal en 1607 cm^{-1} de la vibración de deformación del grupo (OH)⁷⁰. La señal en 1105 , 871 y 614 cm^{-1} es característica de grupos sulfato⁸², la cual es muy diferente a la señal observada en 931 cm^{-1} , correspondiente a la coordinación bidentada del DTC en las nanopartículas de Cu_xS . Es evidente que ocurrió un cambio en el material debido al proceso de calentamiento a $180\text{ }^\circ\text{C}$, en aire.

Sin embargo, los espectros IR de NP 12 y NP 18 tienen formas más parecidas a aquellos de las muestras sin tratamiento. Para el compuesto NP 12 (Figura 19, b) se observan solo dos señales anchas centradas en 1400 y 1100 cm^{-1} , que fueron relacionadas a las vibraciones de los grupos C-N y $\text{CS}_2\text{-Cu}$, respectivamente. Finalmente las señales (C-S) en 851 cm^{-1} y la señal (Cu-S) en 471 cm^{-1} se conservaron.

Con respecto al espectro de IR del compuesto NP 18 (Figura 19, c) se observa que las señales disminuyen su intensidad respecto del espectro original. En la Tabla 9 se muestra un resumen de los cambios de señales antes y después del tratamiento térmico.

Tabla 9.
Resumen de las vibraciones de IR [en cm^{-1}] para los compuestos NP 6, NP 12 y NP 18 pre y post tratamiento térmico a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 minutos.

Vibración	NP 6/ cm^{-1}		NP 12/ cm^{-1}		NP 18/ cm^{-1}	
	Antes	T@180°C	Antes	T@180°C	Antes	T@180°C
(N-H) _v	3270	--	3246	--	3234	--
(C-H) _v	2952, 2922 y 2856	--	2953, 2913 y 2849	--	2955, 2913 y 2849	2915 y 2847
(C-N) _v	1483	--	1575, 1470 y 1341	1426 y 1361	1573, 1469 y 1359	1321
(CH ₂) _δ	1184, 1133, 1076 y 1052	--	1275, 1253 y 1129	--	1276, 1259 y 1128	--
(CS ₂ -Cu) _v	931	--	994	1025	995	997
(Cu ²⁺) ₃ SO ₄ (OH) _{4v}		1105, 871 y 614				
(-(CH ₂) _n -) _ρ (n≥4)	714	--	713	--	715	716
(C-S) _v	--	--	821	851	822	--
(Cu-S) _v	450	--	461	471	463	450

Nota: v - estiramiento, δ - deformación y ρ - balanceo.

Se puede concluir que a mayor largo de cadena del DTC, mayor estabilidad térmica tendrán las nanopartículas de Cu_xS. El menor largo de cadena (NP 6) resultó menos estable a la oxidación y con largos de cadena más grandes (NP 12 y NP 18) no hay oxidación, ya que solo se observa la disminución de la intensidad de las señales asignadas a (N-H) y (C-H) con respecto de las muestras sin tratamiento.

Para reducir la cantidad de ligante en la NP 6, se decidió cambiar las condiciones del tratamiento térmico. La muestra fue colocada en el horno precalentado a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante cinco minutos y al

terminar dicho tiempo, fue retirada del calentamiento. En la Figura 20 se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto NP 6 con tratamiento térmico a 180 °C por cinco minutos.

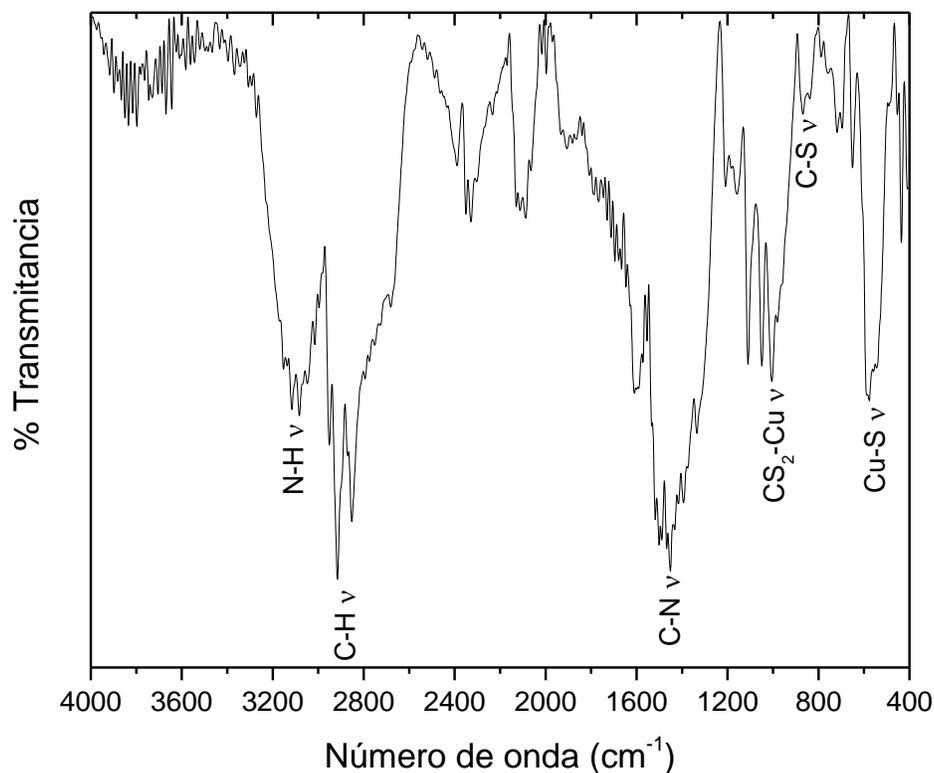


Figura 20. Espectro de IR post tratamiento térmico a 180 °C por 5 minutos del compuesto NP 6.

En el espectro de IR del compuesto NP 6 con el tratamiento térmico por cinco minutos se observa un ensanchamiento de las señales y una disminución de su intensidad, respecto a la muestra sin tratamiento térmico. En la Tabla 10 se muestra un resumen de las señales de infrarrojo de la muestra NP 6 antes y después del tratamiento a 180 °C por cinco minutos.

Tabla 10.

Resumen de las vibraciones de IR [en cm^{-1}] para el compuesto NP 6 pre y post tratamiento térmico a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 minutos.

Vibración	NP 6/ cm^{-1}	
	Antes	T@ 180°C
(N-H) _v	3270	3120 y 3081
(C-H) _v	2952, 2922 y 2856	2951, 2915 y 2852
(C-N) _v	1483	1452
(CH ₂) _δ	1184, 1133, 1076 y 1052	1210, 1157, 1110 y 1049
(CS ₂ -Cu) _v	931	1005
(-(CH ₂) _n -) _ρ ($n \geq 4$)	714	--
(C-S) _v	--	868
(Cu-S) _v	450	570

Nota: v - estiramiento, δ - deformación y ρ - rocking.

Por todo lo anteriormente mencionado se puede concluir que las nanopartículas de Cu_xS estabilizadas por DTC su límite térmico para ser utilizadas sin ningún cambio es $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Además mayor largo de cadena de DTC, mayor será la resistencia a temperaturas altas por mayor tiempo.

6.3.2 Difracción de rayos X de polvos

En la Figura 21 se muestran los difractogramas de los compuestos NP 6, NP 12 y NP 18 después del tratamiento térmico por 10 minutos a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ con rampa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

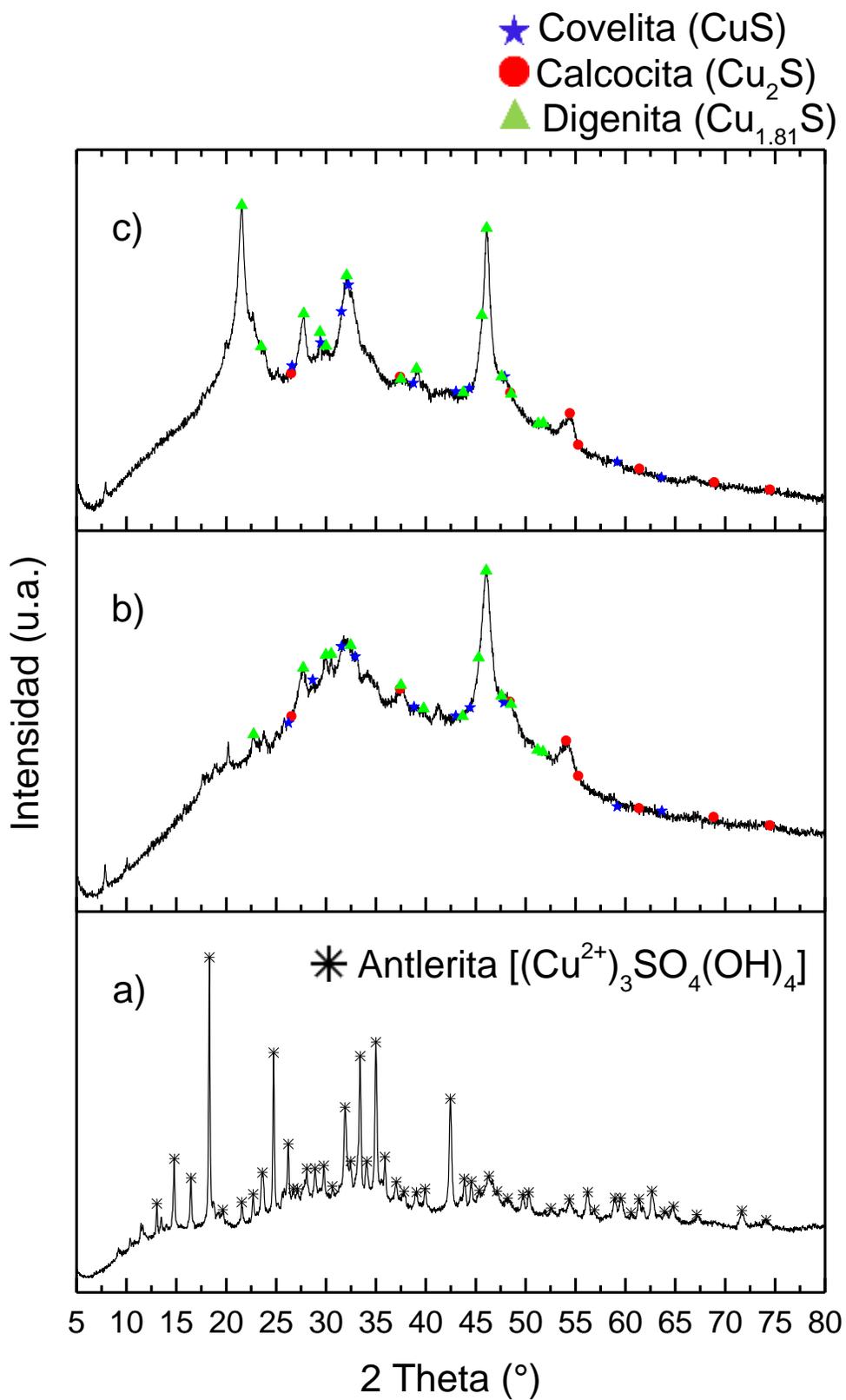


Figura 21. Difractogramas post tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos de los compuestos a) NP 6, b) NP 12 y c) NP 18.

El difractograma del compuesto NP 6 (Figura 21, a) se relacionó a la tarjeta JPCDS 00-007-0408 de la “antlerita”, que es un hidroxisulfato de cobre, lo cual confirmarlo observado en el IR del compuesto. La oxidación de las nanopartículas de Cu_xS , una vez que se removió el DTC, provoca la formación del sulfato de cobre²⁹.

Por el lado, los difractogramas de NP 12 y NP 18 muestran las mismas fases analizadas antes del tratamiento térmico (covelita, calcocita y digenita), además de que se observa la desaparición de los picos de difracción referidos a los boratos. También en ambas muestras (NP 12 y NP 18) se observan picos de difracción anchos para las fases de Cu_xS encontradas, debidos al tamaño nanoparticulado del material^{24,29,66}.

Al llevar a cabo el tratamiento térmico de NP 6 a 18 °C por cinco minutos, se observó una gran diferencia en su difractograma con respecto al tratamiento a dicha temperatura por 10 minutos (Figura 22). El tratamiento térmico en menor tiempo, elimina de manera más efectiva el ligante, dejando la mezcla de fases identificada en los otros compuestos (NP 12 y 18).

También en la Figura 21 se observa que los picos de difracción se ensanchan comparados con los picos en la Figura 15, lo cual indican que partículas tienen un tamaño pequeño⁷⁶.

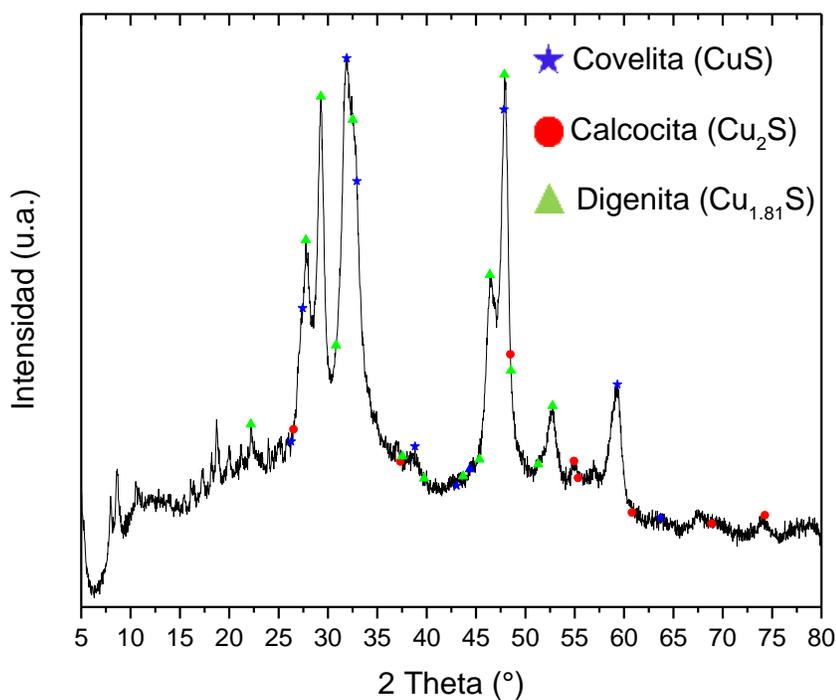


Figura 22. *Diffractograma post tratamiento térmico a 180 °C por 5 minutos del compuesto NP 6.*

Además se puede observar que los difractogramas de las muestras NP 6 y NP 18 (Figura 21 (b) y (c) y Figura 22) tienen picos más anchos comparado con las muestras antes del tratamiento térmico (Figura 15), lo cual indica que el tamaño de partículas es pequeño⁷⁶.

6.3.3 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido

En la Figura 23 se muestra el análisis de TGA y DSC para el compuesto NP 6 después del tratamiento térmico por 180 °C por 5 minutos.

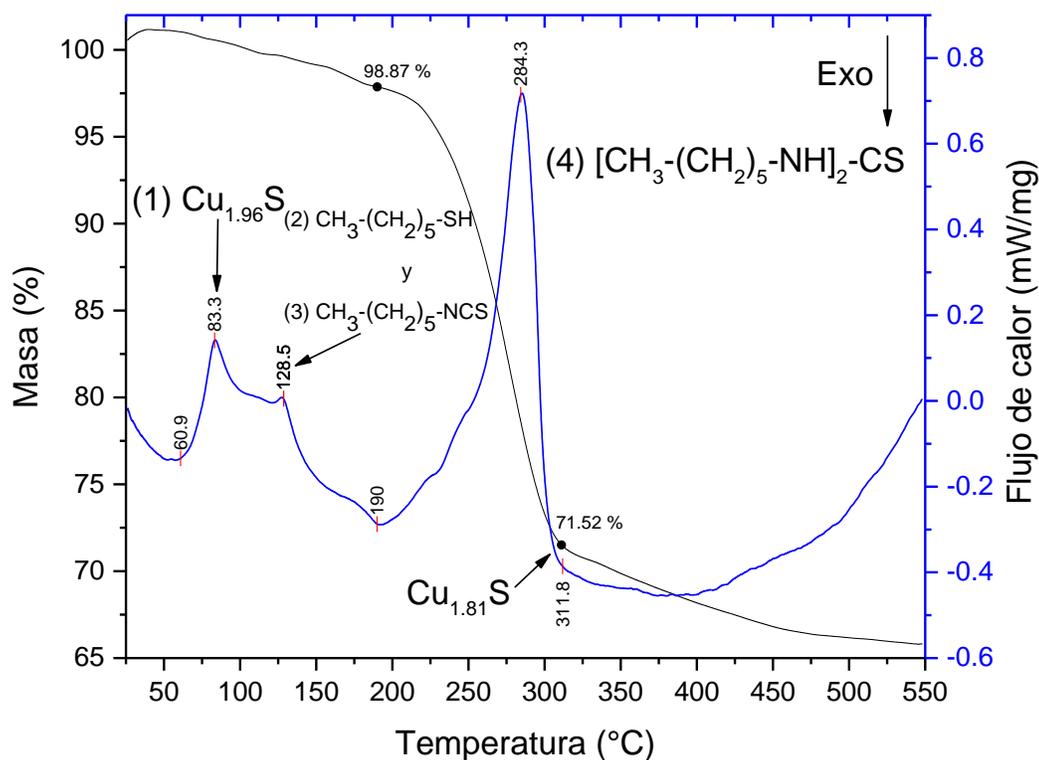


Figura 23. Análisis TGA y DSC del compuesto NP 6 post tratamiento térmico a 180 °C por 5 minutos.

Los termogramas de las muestras tratadas térmicamente son muy similares a las que no tienen tratamiento previo. En el TGA de NP 6 con tratamiento térmico (Figura 23) se observa una endoterma en 83.3 °C, está relacionada al cambio de la fase djurleita de acuerdo al diagrama de fases¹⁵. De 190 °C hasta 312 °C se observa una pérdida del 27.35 % en peso, correspondiente a la descomposición del ligante de ditiocarbamato por desprendimiento de tioles, isotiocianatos y tiourea, respectivamente^{36,74,80}.

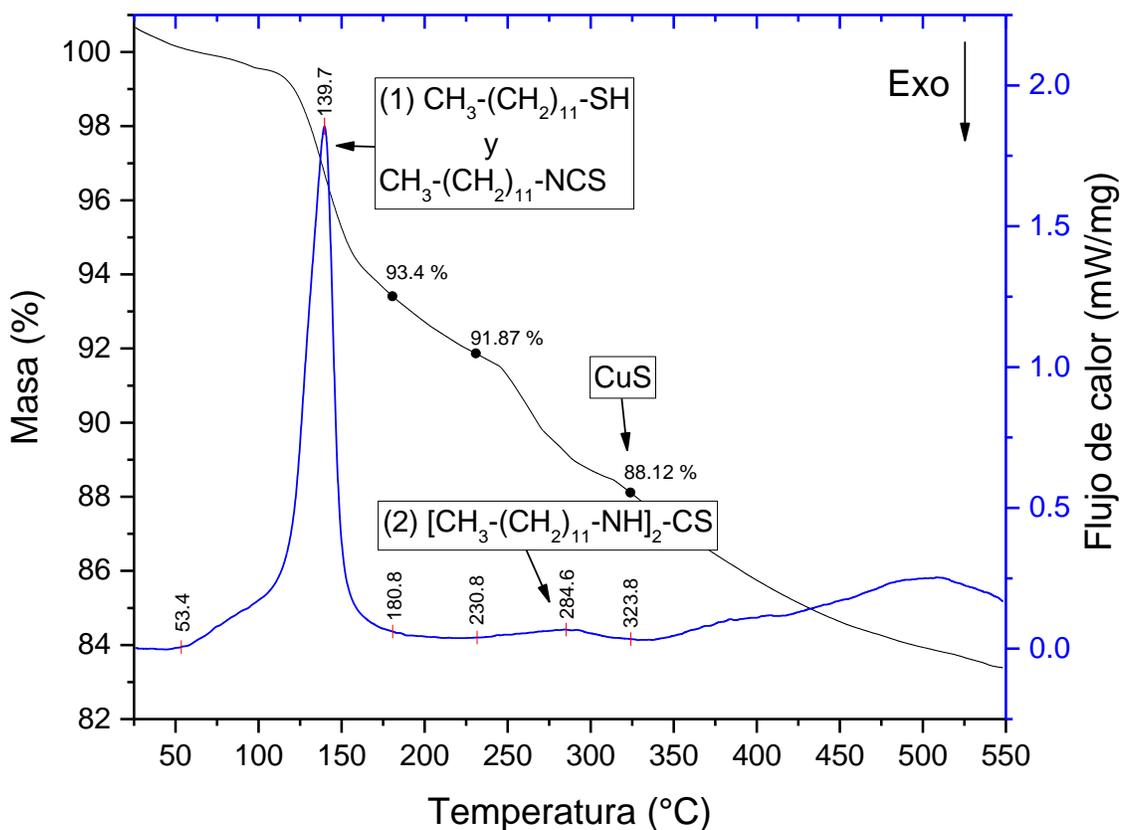


Figura 24. Análisis TGA y DSC del compuesto NP 12 post tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos.

En la Figura 24 se muestra el análisis de TGA y DSC del compuesto NP 12 después del tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos. En la gráfica de TGA se muestra la degradación del ligante de ditiocarbamato a partir de 112 °C hasta 324 °C. En la gráfica de DSC se muestran dos endotermas, la primera (139.7 °C) se refiere al desprendimiento de tioles e isotiocyanatos^{36,74,80}. La segunda endoterma (285 °C) es la descomposición de tiourea^{36,74,80}. Se omite la gráfica de TGA y DSC del compuesto NP 18 porque es prácticamente similar a la Figura 24.

El tratamiento térmico de NP 6 a 180 °C por 10 minutos ocasionó la transformación del compuesto en sulfato hidroxilado de cobre. Por ello se llevó a cabo un estudio de TGA y DSC en ambiente de aire sintético (80 % de N₂ y 20 % de O₂) cada una de las muestras, para observar los cambios en presencia de aire.

En la Figura 25 se muestran los termogramas del compuesto de NP 6 en nitrógeno y en aire. Se observa que en atmósfera de nitrógeno la muestra NP 6 es estable hasta aproximadamente 109.5 °C, posteriormente, se degradan los compuestos orgánicos (tiourea, tioles, etc.) hasta perder casi aproximadamente el 37.4% y alcanzar una masa constante a partir de 279.2 °C que se asoció a sulfuro de cobre. Por otro lado, en el termograma en atmósfera de aire sintético se observa una menor estabilidad de la muestra en NP 6 por un ligero corrimiento hacia menores temperaturas con respecto a la atmósfera de nitrógeno: la degradación comienza a partir de 104.2 °C y sigue hasta los 253.7 °C. Después de dicha temperatura se observa una ganancia del 5.96 % en peso, que se mantiene estable a partir de los 354.3 °C, y fue asociada a la oxidación del sulfuro de cobre⁸³. Nafees y colaboradores reportaron la oxidación de nanopartículas de sulfuro de cobre en aire con una ganancia de masa alrededor de 320 °C⁸³. La presencia de oxígeno en el tratamiento térmico de la muestra NP 6 transforma el sulfuro de cobre en sulfato de cobre, lo cual puede asociarse a la baja estabilidad que brinda la cadena del DTC.

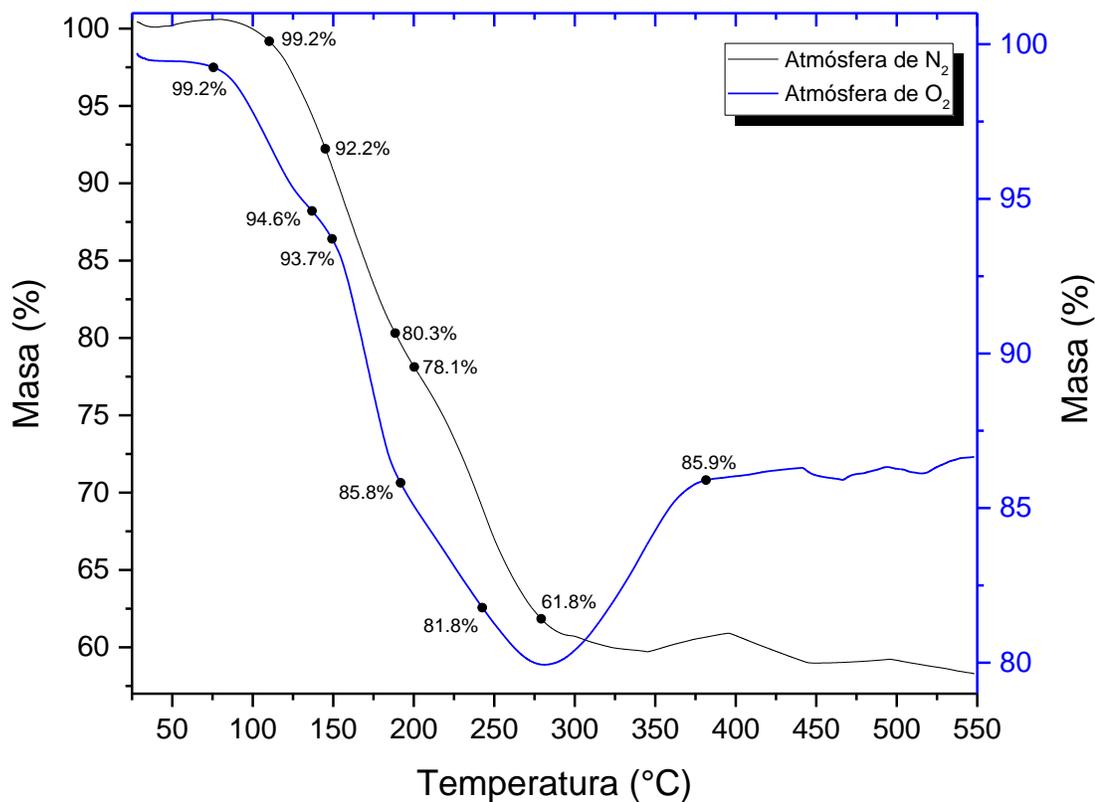


Figura 25. Comparación de TGA en diferentes atmósferas (nitrógeno y aire sintético) del compuesto NP 6.

En la Figura 26 se muestran los análisis de DSC del compuesto NP 6 en atmósfera de nitrógeno y aire sintético en donde se observa que los dos primeros picos endotérmicos en atmósfera de nitrógeno (donde ocurren la descomposición del DTC) requieren menor temperatura (78 y 132 °C) comparados con las dos primeras endotermas en atmósfera de aire sintético (98.7 y 164.7 °C). Sin embargo, se observa una exoterma, en 274.8 °C, en la atmósfera de aire sintético, debido a la combustión de los compuestos orgánicos⁸³.

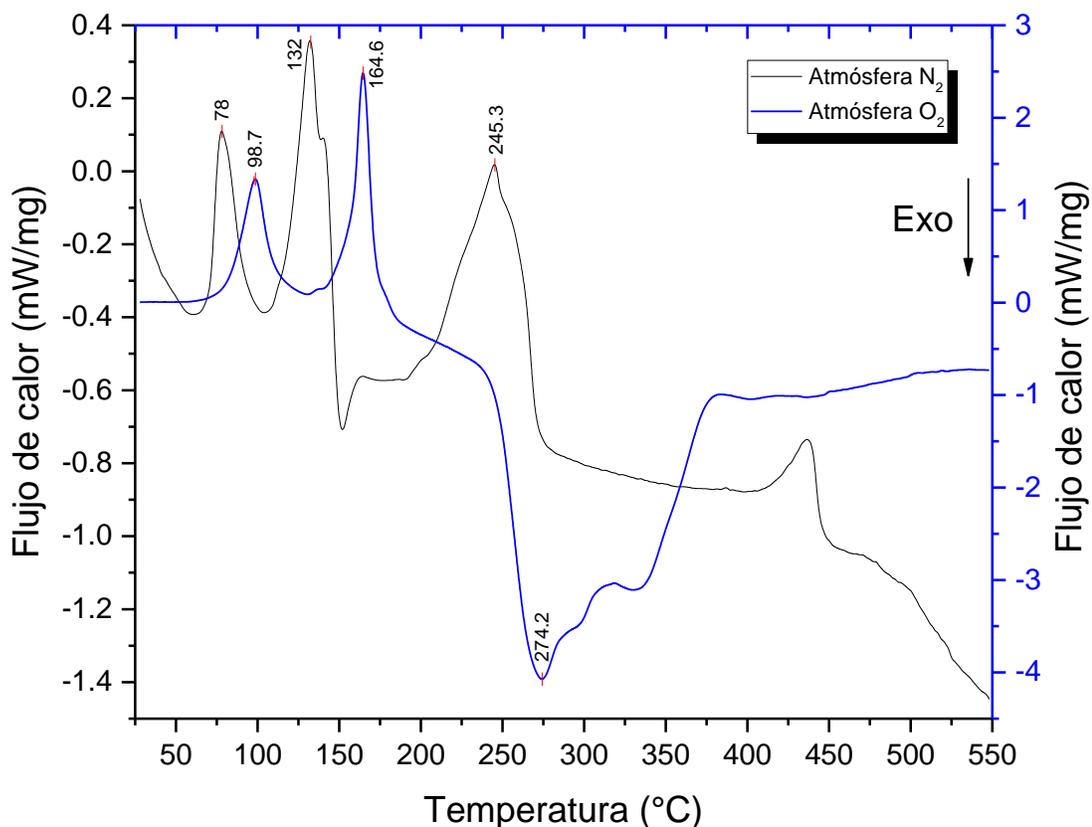


Figura 26. Comparación de DSC en diferentes atmósferas (nitrógeno y aire sintético) del compuesto NP 6.

En la Figura 27 se muestran los termogramas del compuesto de NP 12 en atmósfera de nitrógeno y de aire sintético. Se observa que en atmósfera de nitrógeno la muestra NP 12 es estable hasta aproximadamente 102 °C, para posteriormente degradar los compuestos orgánicos, perdiendo aproximadamente el 18 % en peso hasta los 550 °C. El termograma en atmósfera de aire sintético muestra una menor estabilidad, de igual forma a lo observado para NP 6. Sin embargo en NP 12 la degradación se da a mayor temperatura que para NP 6 (112 °C para NP 12). A temperaturas mayores apenas se observa una ligera ganancia alrededor de 550 °C posiblemente por la oxidación de las nanopartículas de sulfuro de cobre.

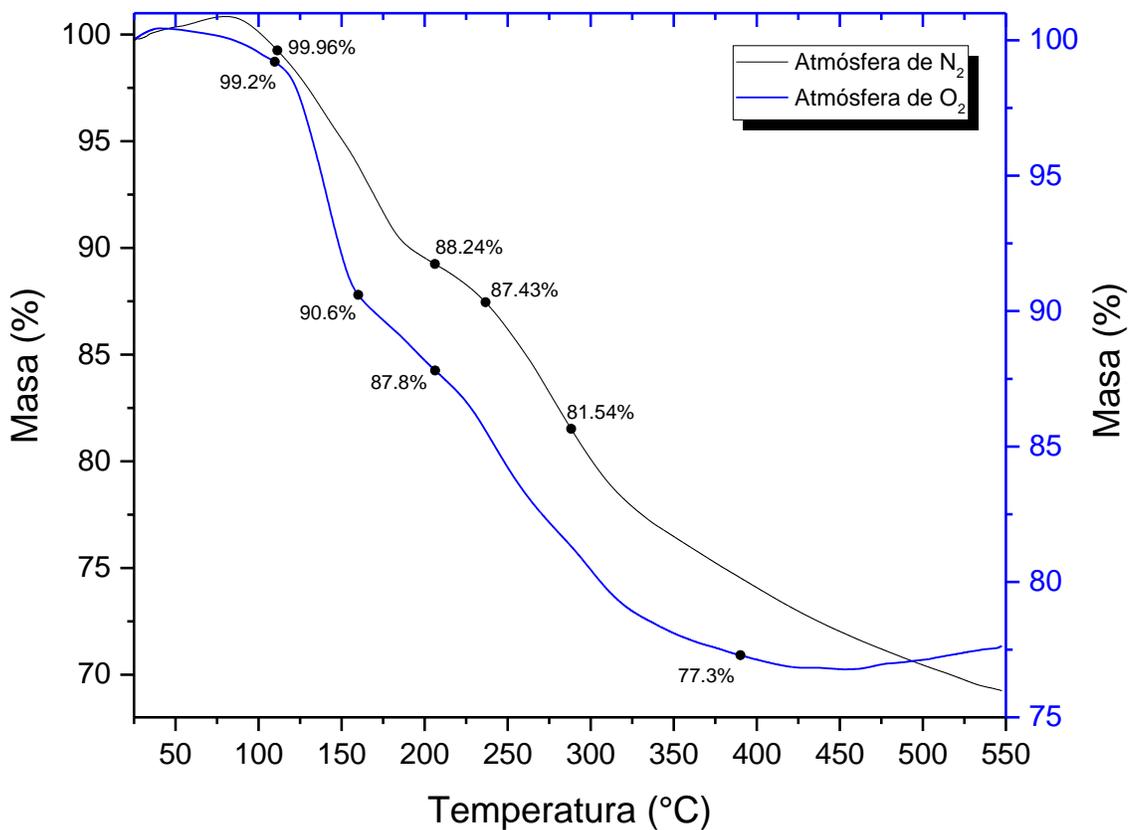


Figura 27. Comparación de TGA en diferentes atmósferas (nitrógeno y aire sintético) del compuesto NP 12.

En la Figura 28 se muestran los análisis de calorimetría diferencial del compuesto NP 12 en atmósfera de nitrógeno y aire sintético, en donde se observa un primer pico endotérmico en aproximadamente 73 °C y un segundo pico alrededor de 142.4 °C, asociado a la descomposición del DTC en tioles y tiourea. En atmósfera de nitrógeno, no se observa ningún otro proceso posterior al pico de descomposición de material orgánico. Por otro lado, en atmósfera de aire sintético se observa una exoterma en 310.6 °C debida a la combustión de los compuestos orgánicos⁸³.

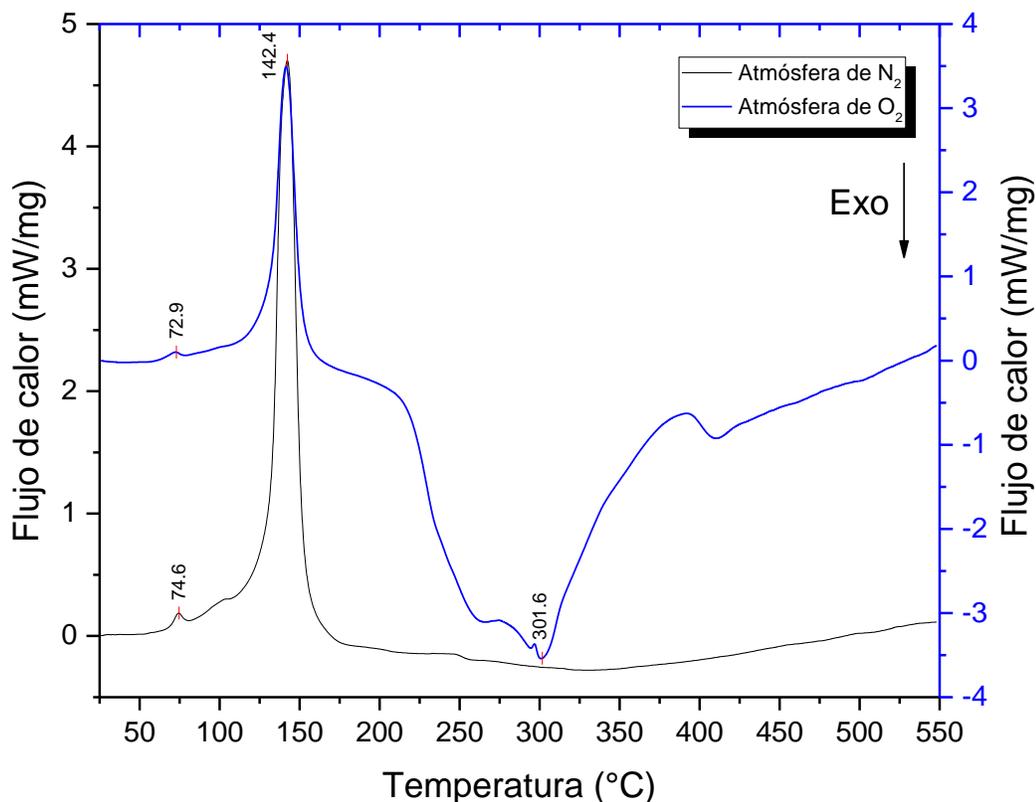


Figura 28. Comparación de DSC en diferentes atmósferas (nitrógeno y aire sintético) del compuesto NP 12.

En la Figura 29 se muestra el termograma y el análisis de calorimetría del compuesto NP 6 en atmósfera de aire sintético. Se observó la endoterma a 73 °C que se refiere al proceso de cambio de la fase djurleita basado en el diagrama de fases⁸¹. Además la en pérdida de etanol adsorbido en la superficie de las nanopartículas y la pérdida de los compuestos de tioles y de tiourea como se ha mostrado en los termogramas de los tres compuestos en atmósfera de nitrógeno (Figura 17 y Figura 18). Sin embargo se presenta un gran pico exotérmico en la gráfica DSC, entre 216 y 354.3 °C, que el gráfica TGA se observa una ganancia de peso del 5.97 %, que corresponde a la oxidación del sulfuro de cobre y su transformación en sulfatos y oxisulfatos de cobre, de la misma manera que fue reportado el proceso de oxidación de las nanopartículas de sulfuro de cobre alrededor de 320 °C por Nafees⁸³.

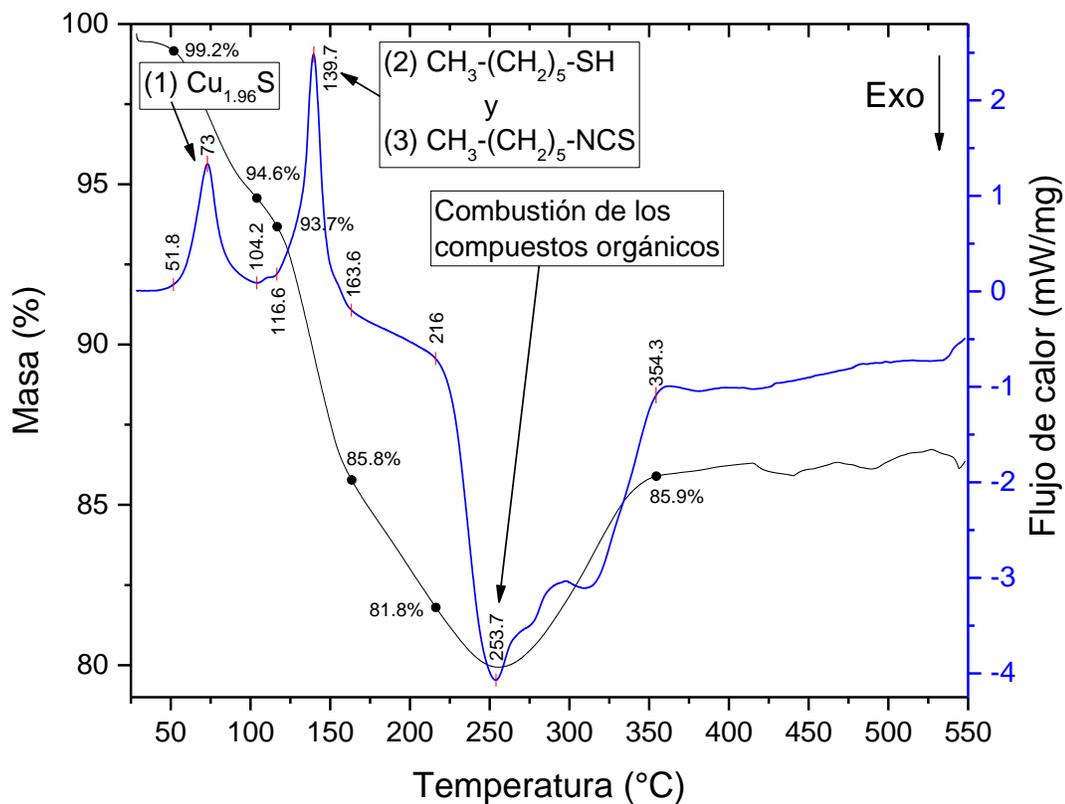


Figura 29. Análisis TGA y DSC del compuesto NP 6 sin tratamiento térmico en atmósfera de aire sintético.

En la Figura 30 se muestran el termograma de los compuestos NP 18 en atmósfera de aire sintético. Se observa de nuevo la desorción de etanol y la descomposición de compuestos de tiol y tiourea. Por otro lado se puede observar en la gráfica de DSC entre 206.7 °C ocurre el proceso exotérmico de oxidación de sulfuro de cobre pero en la gráfica TGA no se observa la ganancia de masa comparado con el compuesto NP 6.

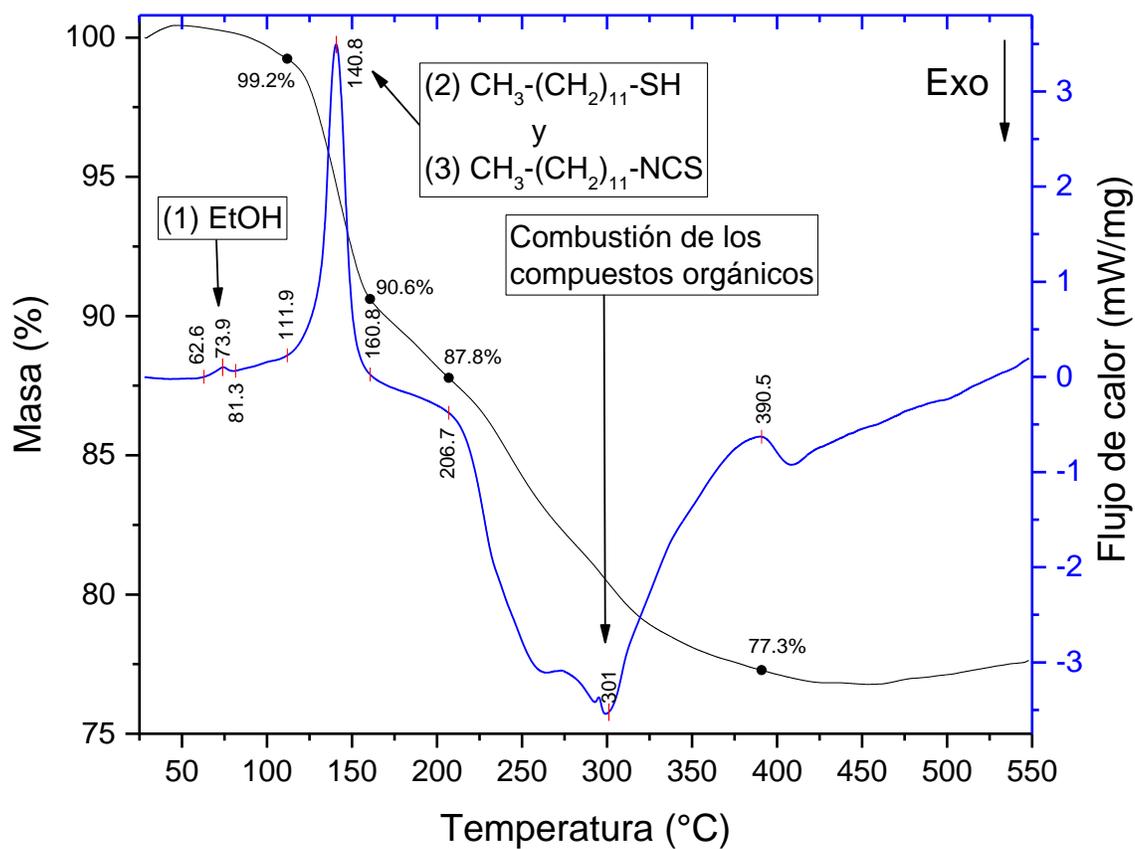


Figura 30. Análisis TGA y DSC del compuesto NP 18 sin tratamiento térmico en atmósfera de aire sintético.

Tabla 11. Resumen de cambios de gráficas de TGA y DSC de los compuestos NP 6, NP 12 y NP 18 en atmósfera de nitrógeno y aire sintético.

Pérdida	NP 6	NP 6 T@180°C	NP 6 Aire	NP 12	NP 12 T@180°C	NP 12 Aire	NP 18	NP 18 T@180°C	NP 18 Aire
Disolvente	0.77% (56-110°C)	0.03% (60-103°C)	5.4% (52-104°C)	0.04% (75-102°C)	--	0.2% (63-81°C)	0.04% (75-102°C)	--	0.2% (63-81°C)
DTC	37.4% (110-280°C)	28.45% (103-312°C)	8.8% (117-164°C)	18.4% (102-288°C)	11.88% (53-181 y 231-324°C)	8.6% (112-161°C)	18.4% (102-288°C)	11.88% (53-181 y 231-324°C)	8.6% (112-161°C)
Fase CuS	--	--	--	(288-429°C)	(>324°C)	--	(288-429°C)	(>324°C)	--
Fase Cu _{1.8} S	Residuo (>280°C)	Residuo (>312°C)	--	(>429°C)	--	--	(>429°C)	--	--
Combustión	--	--	(216-354°C)	--	--	10.5% (207-391°C)	--	--	10.5% (207-391°C)
Sulfato de cobre	--	--	(>354°C)	--	--	(>391°C)	--	--	(>391°C)

En la

Tabla 11 se observa en todas las muestras la desorción del disolvente a temperaturas menores a 110 °C. Como segundo proceso la eliminación del DTC, donde la muestra NP 6 antes del tratamiento térmico es la más susceptible a la pérdida de peso (37.4 %), mientras que las muestras NP 12 y NP 18 antes del tratamiento térmico son más estables (18.4 %) y en las tres muestras se encuentra aproximadamente en el mismo rango de temperatura (100 a 288 °C). También se observa que en las muestras sin tratamiento térmico, después de la remoción del DTC se identifica la fase $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ estable a partir de 280 °C. Sin embargo, en las muestras de NP 12 y NP 18 antes y después del tratamiento térmico se observa la fase CuS , tal como se ha reportado en el diagrama de fase Cu-S^{15} .

Por otro lado, si se compara cada una de las muestras antes y después del tratamiento térmico, se observa que hay una menor cantidad de material orgánico con el tratamiento (8.45 % en el caso de la muestra NP 6 y 6.5 % para las muestras NP 12 y NP 18). En el caso de los compuestos analizados en atmósfera de aire sintético tienen menor estabilidad, ya que la degradación del DTC comienza en 104 °C.

6.3.4 Microscopía electrónica de transmisión

En Figura 31 (a) y (b) se muestran diversas micrografías de la muestra NP 6 antes del tratamiento térmico, se puede observar una distribución de diversos tamaños de las nanopartículas con un diámetro promedio de 9.23 ± 2.03 nm, corroborado con el histograma de distribución de tamaños, en la cual se midieron 200 partículas para la realización de la gráfica (Figura 31 (c)).

En la Figura 31 (a) y (b) se puede observar que las morfologías de las nanopartículas son semi esféricas y esféricas. De manera similar a como se obtuvieron anteriormente las nanopartículas con la metodología usada ³⁹. También se revela que las zonas oscuras es la presencia del material orgánico que estabiliza el tamaño de las partículas y evita que coalescan.

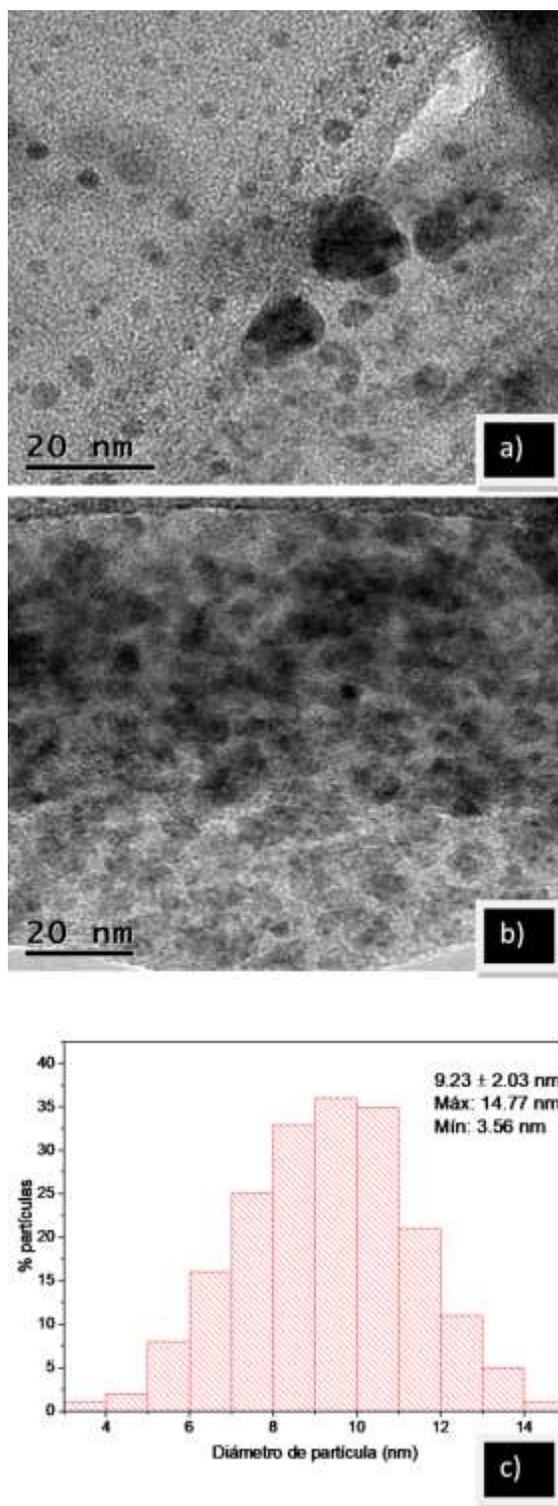


Figura 31. (a) y (b). Micrografías de los compuestos NP 6 sin tratamiento térmico. (c) Histograma de distribución de tamaños.

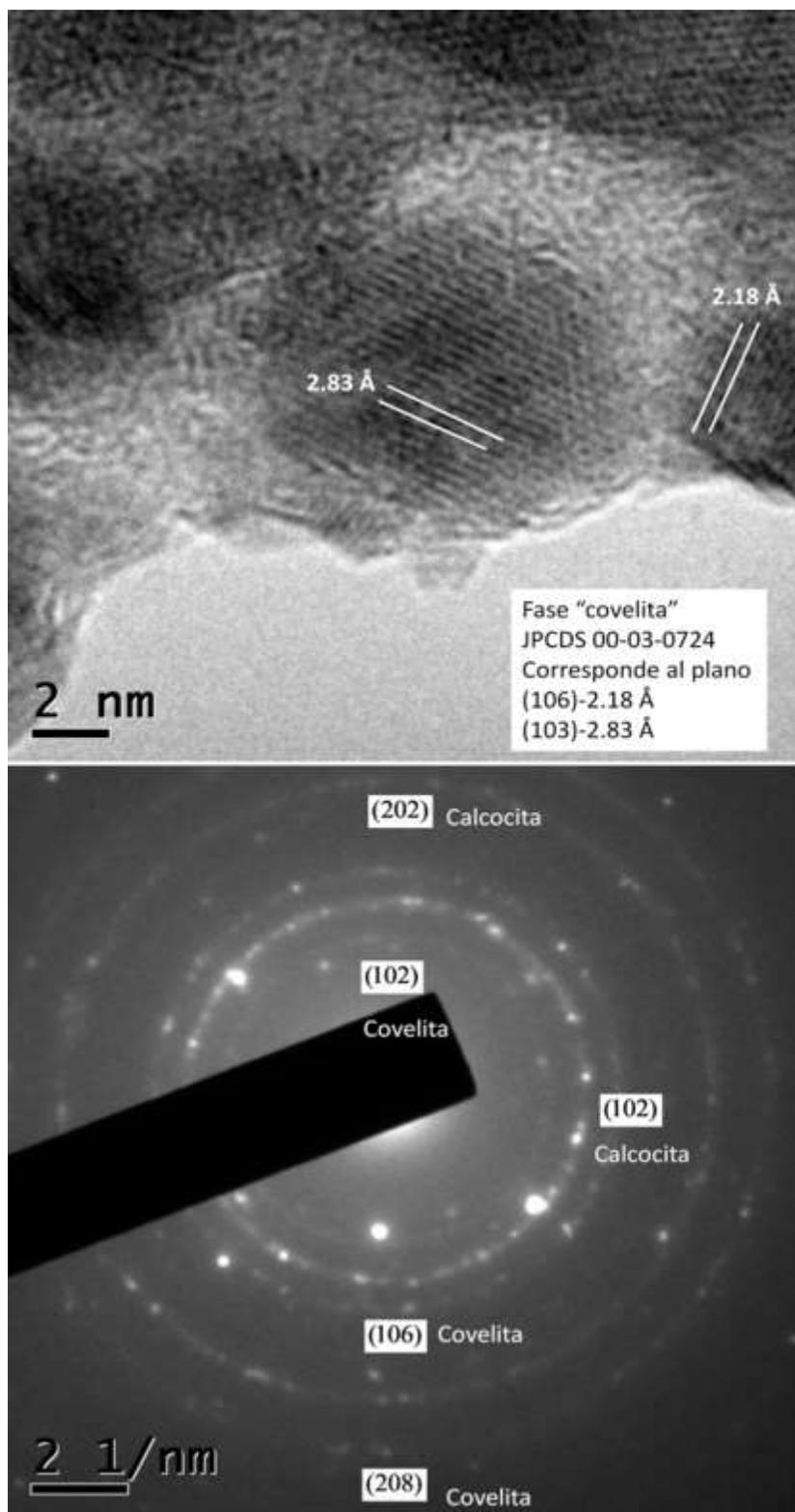


Figura 32. Micrografía HRTEM y patrón de difracción del compuesto NP 6 antes del tratamiento térmico.

En la Figura 32 se muestra la micrografía de alta resolución de la muestra NP 6 antes del tratamiento térmico. En la imagen se determinó la distancias interplanares de 2.18 y 2.83 Å que corresponden a los planos (106) y (103), respectivamente de la fase “covelita” de acuerdo a la tarjeta JPCDS 00-03-0724. El sistema cristalino de la fase “covelita” es hexagonal, con parámetros de red $a = 3.961$ Å y $c = 6.772$ Å. En la Figura 32 se observa la imagen del patrón de difracción de la muestra NP 6. En la micrografía existen cinco anillos, claramente indicando que la muestra es policristalina, como se vio en la micrografía de alta resolución. El primer, tercer y quinto anillos son referidos a los planos (102), (106), y (208) de la fase “covelita” (JPCDS 00-03-0724). El segundo y cuarto anillo son referidos a los planos (102) y (202) de la fase “calcocita” (JPCDS 00-026-1116).

En Figura 33 (a), (b) y (c) se muestran micrografías de la muestra NP 12 antes del tratamiento térmico, donde puede observarse la distribución de tamaño de las nanopartículas, con un diámetro promedio de 7.54 ± 1.78 nm. El histograma de distribución de tamaños se calculó a partir de 202 partículas medidas (Figura 33 (c)). Se puede observar que la morfología de las nanopartículas es elipsoidal y semi esférica. De manera similar a como se obtuvieron anteriormente las nanopartículas con la metodología usada³⁹. También revela zonas opacas y amorfas debidas a la presencia del material orgánico que estabiliza el tamaño de las partículas y evita que coalescan (DTC).

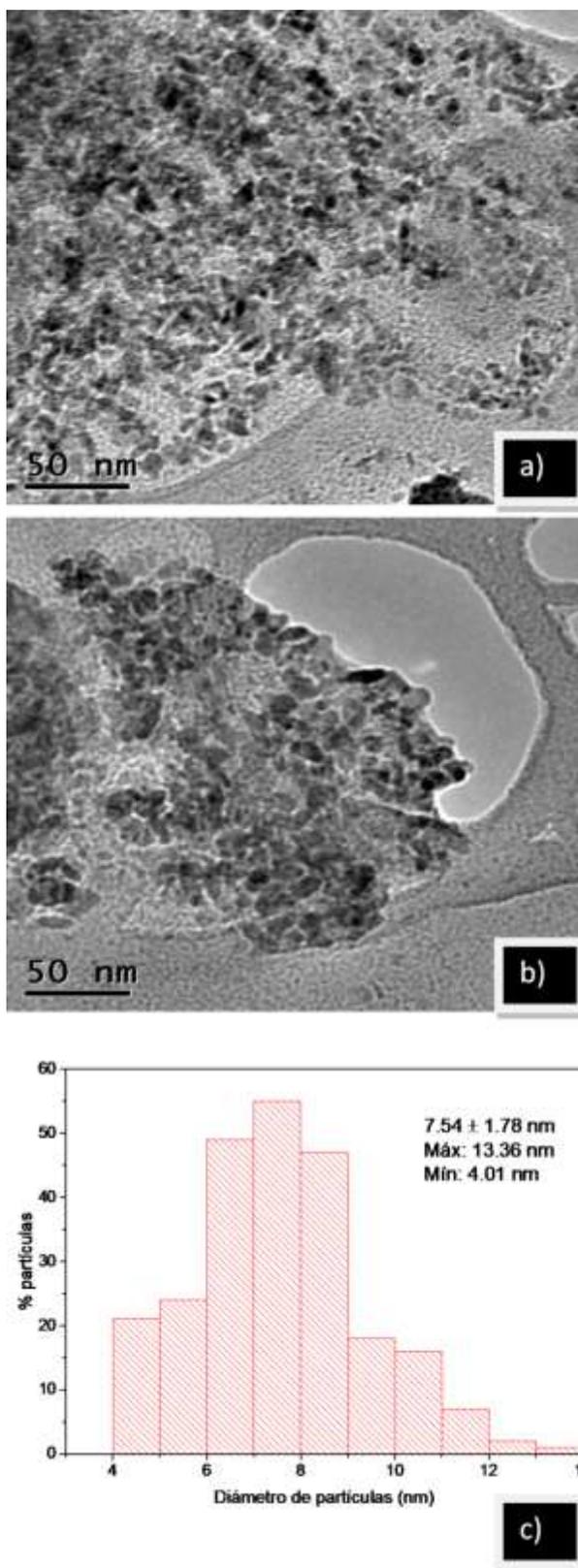


Figura 33. (a) y (b). Micrografías de los compuestos NP 12 sin tratamiento térmico. (c) Histograma de distribución de tamaños.

En micrografía de alta resolución de la muestra NP 12 antes del tratamiento térmico (Figura 34) se identificó la distancia interplanar de 2.72 Å, corresponde al plano (006) de la fase “covelita” de acuerdo a la tarjeta JPCDS 00-03-0724. El sistema cristalino de la fase “covelita” es hexagonal, con parámetros de red $a = 3.961$ Å y $c = 6.772$ Å. En la Figura 34 se observa la imagen del patrón de difracción de la muestra NP 12. En la micrografía hay cuatro anillos formados por diferentes puntos de baja definición, lo cual indica que la muestra es policristalina. El primer anillo es referido al plano (101) de la fase “covelita” (JPCDS 00-03-0724). El segundo anillo es referido al plano (102) de la fase “calcocita” (JPCDS 00-026-1116). El tercer anillo es referido al plano (110) de la fase “covelita”. El cuarto anillo es referido al plano (10 1 0) de la fase “covelita”.

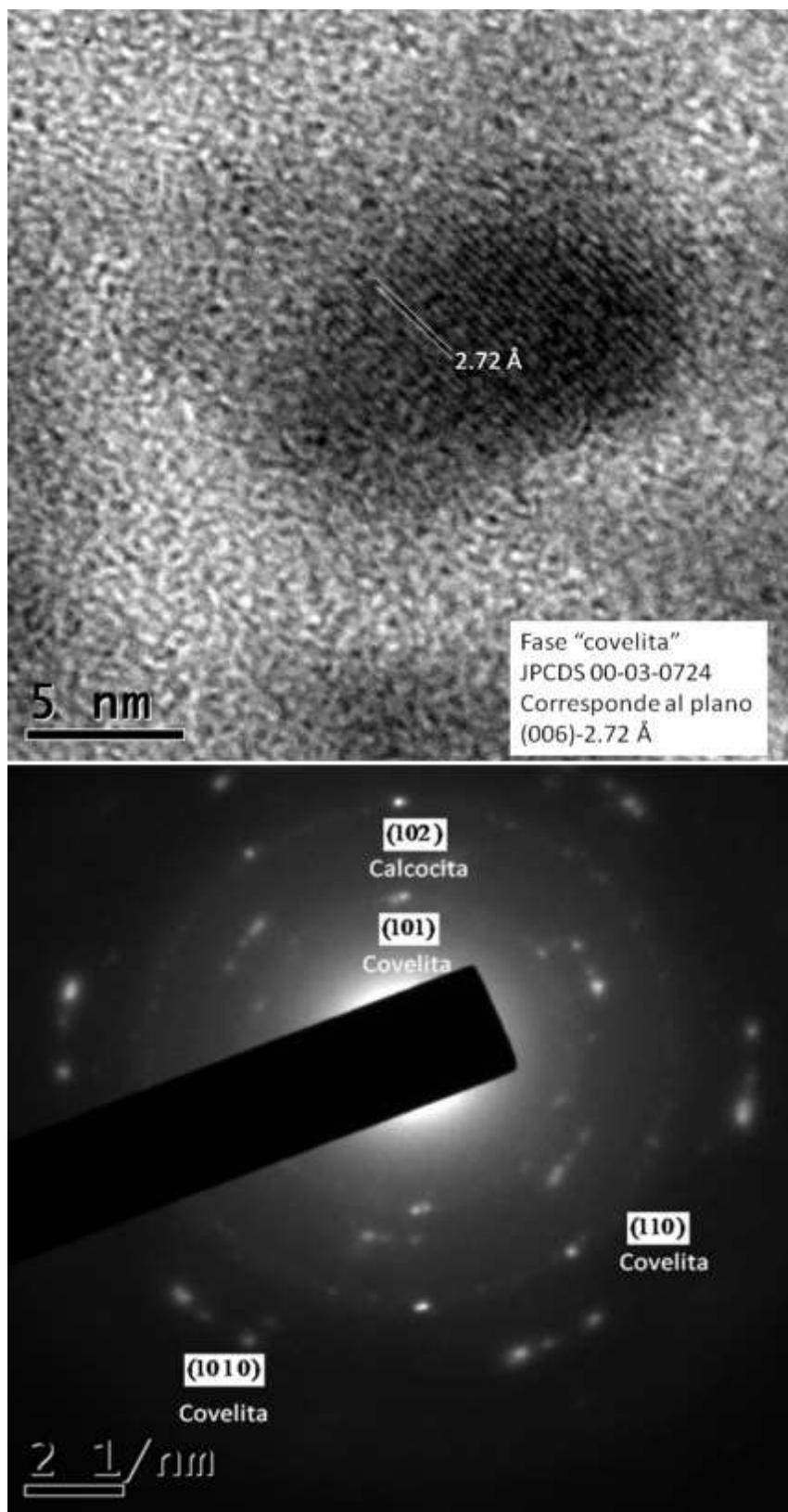


Figura 34. *Micrografías HRTEM y patrón de difracción del compuesto NP 12 antes del tratamiento térmico.*

En Figura 35 (a) y (b) se muestran diversas micrografías de la muestra NP 18 antes del tratamiento térmico. Se puede observar una distribución tamaño de las nanopartículas con un diámetro promedio de 7.56 ± 1.88 nm, corroborado con el histograma de distribución de tamaños (se midieron 205 partículas) (Figura 35 (c)). Al igual que el compuesto NP 12 se puede observar morfologías esféricas y una distribución más uniforme de tamaños.

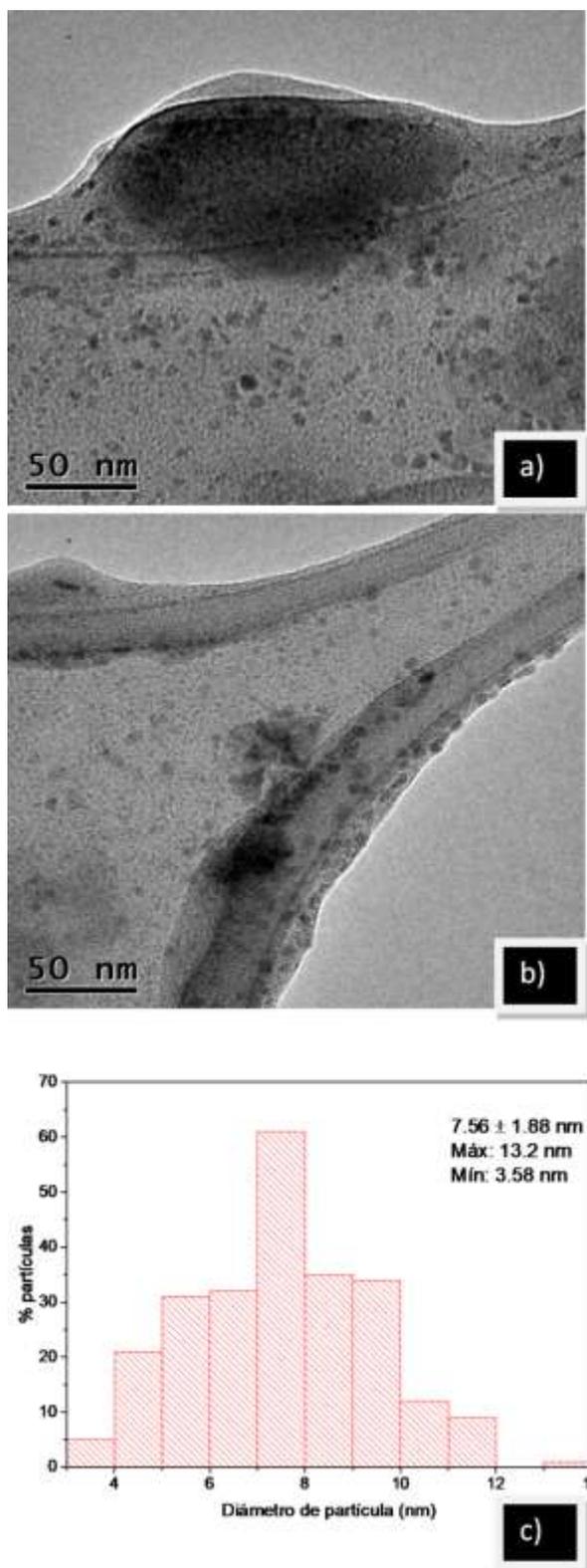


Figura 35. (a) y (b). Micrografías de los compuestos NP 18 sin tratamiento térmico. (c) Histograma de distribución de tamaños.

En la Figura 36 se muestra la micrografía de alta resolución de la muestra NP 18 antes del tratamiento térmico. En la imagen se determinó varias distancias interplanares. Las distancias 2.82, 2.02 y 2.30 Å, que corresponden a los planos (103), (008) y (105) de la fase “covelita” de acuerdo a la tarjeta JPCDS 00-03-0724. Las distancias 2.39 y 1.97 Å, que corresponden a los planos (130) y (019) de la fase “digenita” de acuerdo a la tarjeta JPCDS 00-041-0959. En la Figura 36 se observa la imagen del patrón de difracción de la muestra NP 18. En la micrografía existen seis anillos, claramente indicando que la muestra es policristalina, como se vio en la micrografía de alta resolución. El primer, tercer, cuarto y sexto anillo son referidos a los planos (103), (110), (10 1 0) y (118) de la fase “covelita” (JPCDS 00-03-0724). El segundo y quinto anillo son referidos a los planos (130) y (229) de la fase “digenita” (JPCDS 00-041-0959).

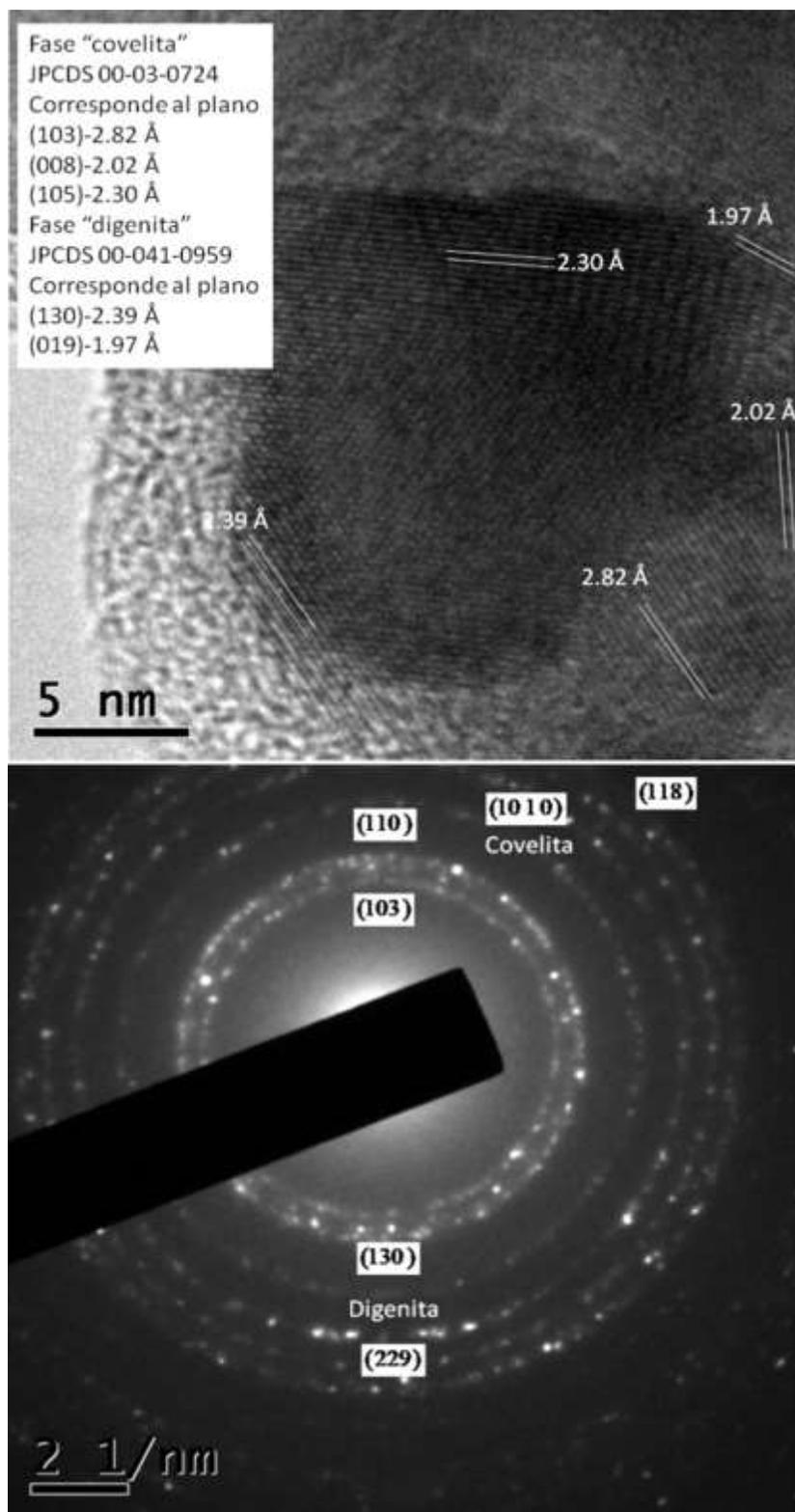


Figura 36. Micrografía HRTEM y patrón de difracción del compuesto NP 18 antes del tratamiento térmico.

Tabla 12. Comparación de tamaños entre las nanopartículas de Cu_xS y los diferentes largos de cadena de ditiocarbamato.

Compuesto	Diámetro de partícula [nm]
NP 6	9.23 ± 2.03
NP 12	7.54 ± 1.78
NP 18	7.56 ± 1.88

En la Tabla 12, al incrementar el tamaño de la cadena alquílica de átomos carbono de las tres diferentes muestras, se observa que el tamaño de las partículas va disminuyendo como se había estudiado anteriormente³⁹. Además, se observa que un punto en el cual el tamaño de las partículas se vuelve constante sin importar el largo de la cadena de ditiocarbamato.

Según la literatura, se propone el siguiente mecanismo para la formación de las nanopartículas de Cu_xS y su tamaño. Debido a la potente velocidad de difusión que tiene el $NaBH_4$, como ha sido reportado por Teng³². Cuando este reactivo se agrega a la mezcla de reacción, ésta comienza a realizarse de forma inmediata y es exotérmica, entonces comienzan a crearse los núcleos de Cu_xS como es tan rápido este proceso, no se permite que las partículas crezcan⁷⁷. También cabe mencionar que se sugiere que mayor largo de DTC, menor tamaño de las nanopartículas porque la cadena alquílica de carbonos al rodear las partículas funcionan como obstáculo para que sigan agregándose similar a la Figura 4. Además en la Tabla 12 se observa que debe haber un límite para el control del tamaño de las nanopartículas, es decir, las muestras NP 6 y NP 12 tienen una diferencia 2.0 nm. Sin embargo, las muestras NP 12 y NP 18 la diferencia es mínima o es parte del error de medición experimental. Por lo que se puede proponer estudiar con diferentes largos de cadena DTC entre seis y doce átomos de carbono.

En Figura 37 (a) y (b) se muestran diversas micrografías de la muestra NP 6 después del tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos. Se puede observar una distribución de diversos tamaños de las nanopartículas con un diámetro promedio de 11.57 ± 2.07 nm, corroborado con el histograma de distribución de tamaños, en la cual se midieron 202 partículas para la realización de la gráfica (Figura 37 (c)). Se observa que las muestras antes del tratamiento tienen un exceso de ditiocarbamato, además morfologías elipsoidales e irregulares (Figura 31 (a) y (b)). Sin embargo, después del tratamiento se observa que las nanopartículas tienen forma más esférica, además por la remoción del material orgánico las partículas comienzan ligeramente a aglomerarse por lo que el tamaño de éstas aumenta.

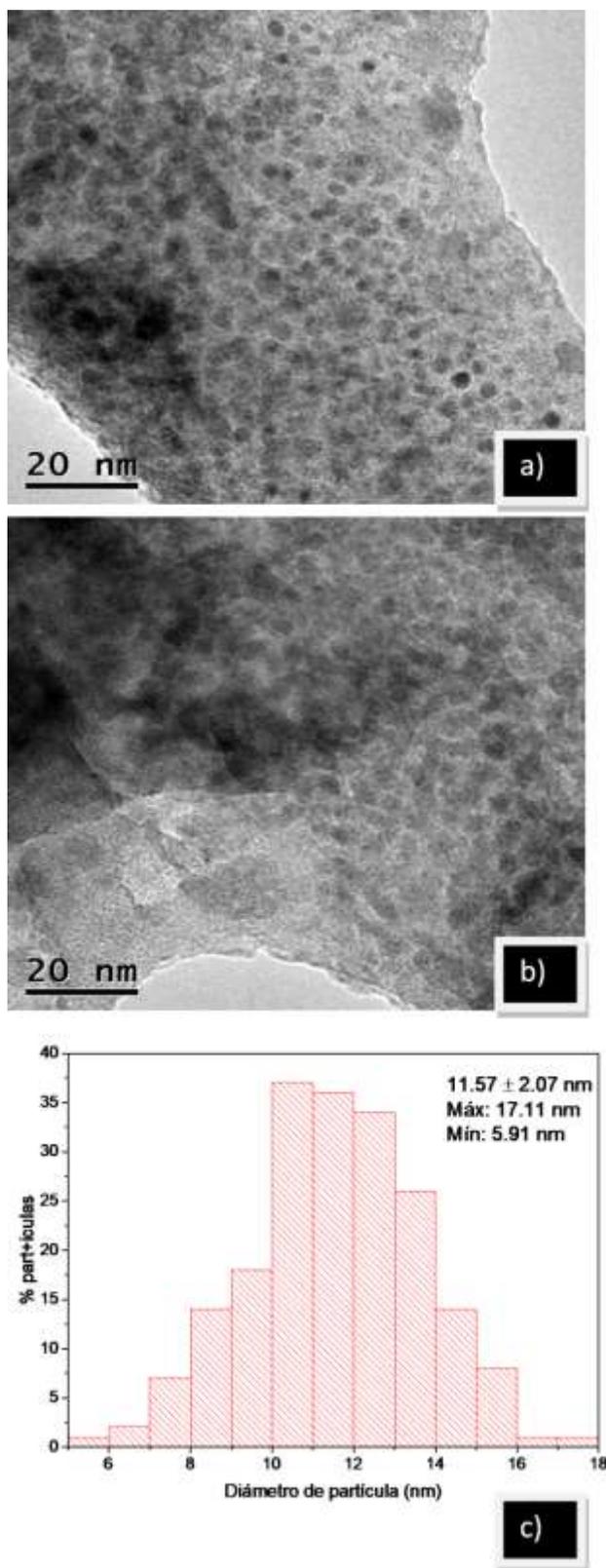


Figura 37. (a) y (b). Micrografías de los compuestos NP 6 después del tratamiento térmico a 180 °C. (c) Histograma de distribución de tamaños.

En la Figura 38 se muestra la micrografía de alta resolución de la muestra NP 12 después del tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos. En la imagen se determinó la distancia interplanar de 2.83 Å, corresponde al plano (103) de la fase “covelita” de acuerdo a la tarjeta JPCDS 00-03-0724. En la Figura 38 se observa la imagen del patrón de difracción de la muestra NP 6. En la micrografía existen cuatro anillos, claramente indicando que la muestra es policristalina, como se vio en la micrografía de alta resolución. El primer anillo es referido a los planos (102) de la fase “covelita” (JPCDS 00-03-0724). El segundo anillo es referido a los planos (130) de la fase “digenita” (JPCDS 00-041-0959). El tercer y cuarto anillos son referidos a los planos (112) y (110) de la fase “calcocita” (JPCDS 00-026-1116).

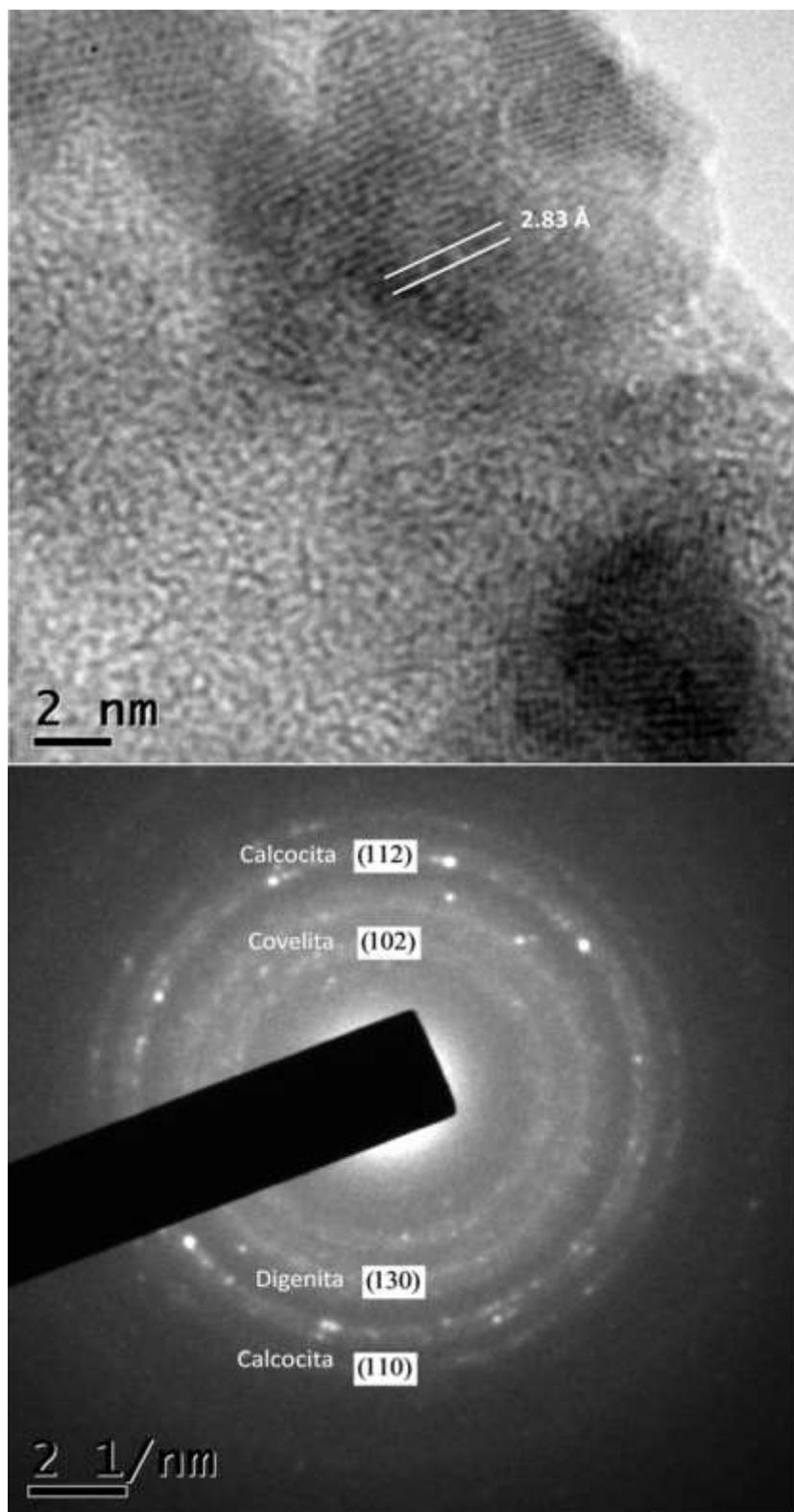


Figura 38. Micrografía HRTEM y patrón de difracción del compuesto NP 6 después del tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos.

En Figura 39 (a) y (b) se muestran diversas micrografías de la muestra NP 12 después del tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos. Se puede observar una distribución de diversos tamaños de las nanopartículas con un diámetro promedio de 9.185 ± 6.37 nm, corroborado con el histograma de distribución de tamaños, en la cual se midieron 202 partículas para la realización de la gráfica (Figura 39 (c)). Se observa que las muestras antes del tratamiento tienen un exceso de ditiocarbamato, además morfologías elipsoidales irregulares (Figura 33 (a) y (b)). Sin embargo, después del tratamiento se observa que las nanopartículas tienen forma más esférica, además por la remoción del material orgánico las partículas comienzan ligeramente a aglomerarse por lo que el tamaño de éstas aumenta.

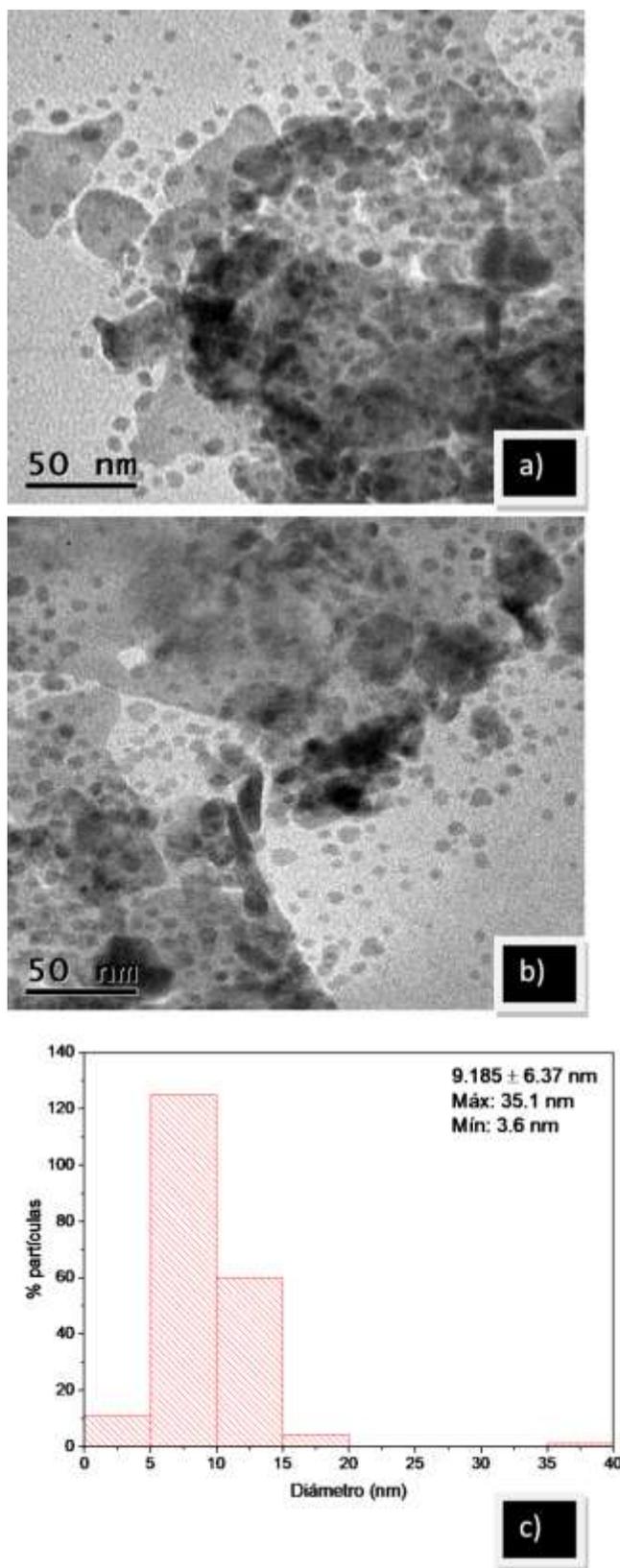


Figura 39. (a) y (b). Micrografías de los compuestos NP 12 después del tratamiento térmico a 180 °C. (c) Histograma de distribución de tamaños.

En la Figura 40 se muestra la micrografía de alta resolución de la muestra NP 12 después del tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos. En la imagen se determinó la distancia interplanar de 2.83 Å, corresponde al plano (103) de la fase “covelita” de acuerdo a la tarjeta JPCDS 00-03-0724. En la Figura 40 se observa la imagen del patrón de difracción de la muestra NP 12 después del tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos. En la micrografía solamente se puede observar seis puntos de difracción bien definidos de la familia de planos {110} referidos de la fase “covelita” (JPCDS 00-03-0724).

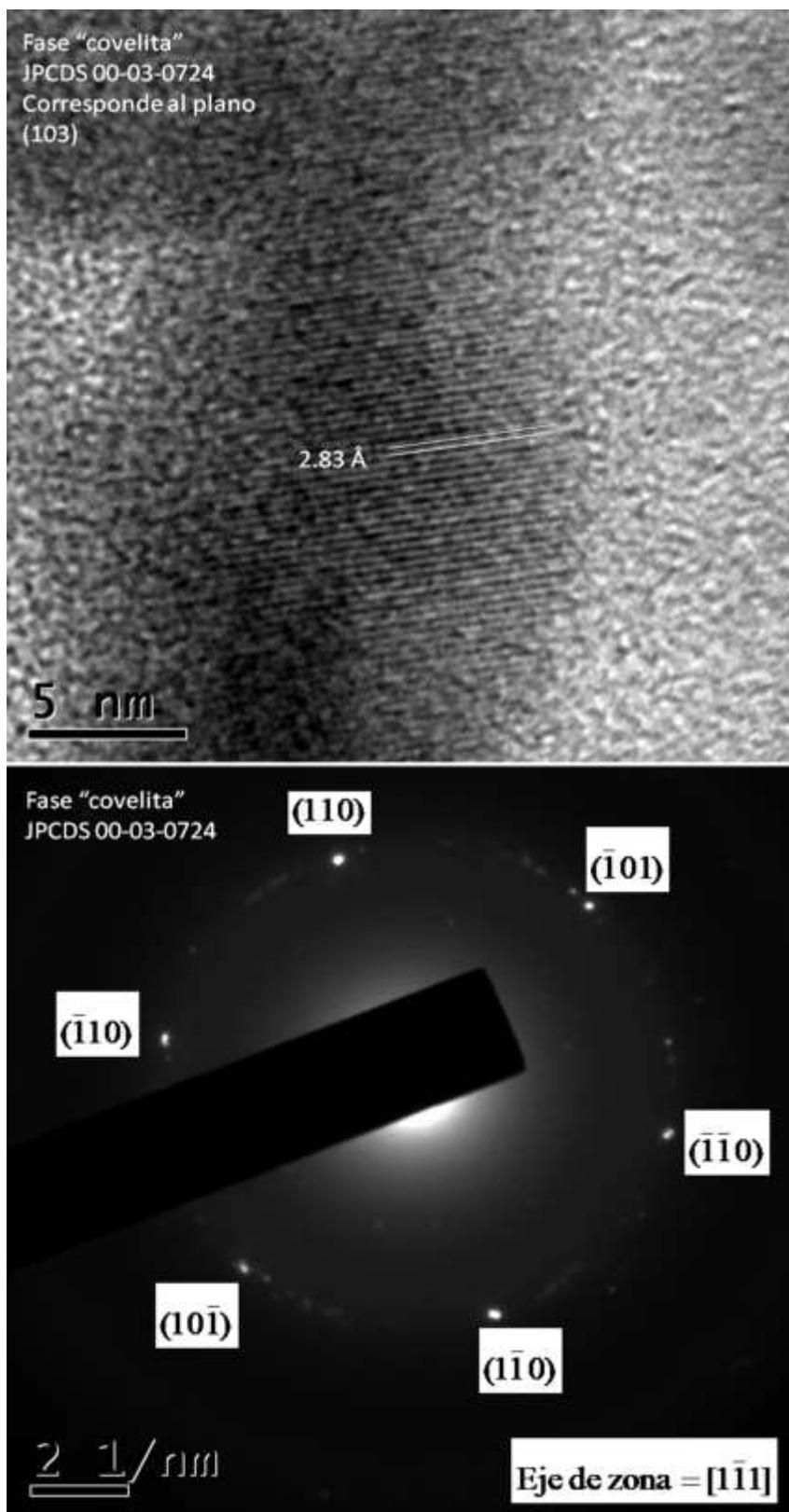


Figura 40. Micrografía HRTEM y patrón de difracción NP 12 después del tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos.

En Figura 41 (a) y (b) se muestran diversas micrografías de la muestra NP 18 después del tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos. Se puede observar una distribución de diversos tamaños de las nanopartículas con un diámetro promedio de 5.74 ± 2.01 nm, corroborado con el histograma de distribución de tamaños, en la cual se midieron 206 partículas para la realización de la gráfica (Figura 41 (c)). Se observa que las muestras antes del tratamiento tienen un exceso de ditiocarbamato y tienen una mejor dispersión, además morfologías son esféricas (Figura 35 (a) y (b)). Sin embargo, después del tratamiento se observa que las nanopartículas aún conservan el exceso de ditiocarbamato, además disminuye el tamaño de las partículas. Se puede atribuir a la cantidad en exceso de material orgánico que se reacomoda y causa que las partículas sean comprimidas cuando se calientan.

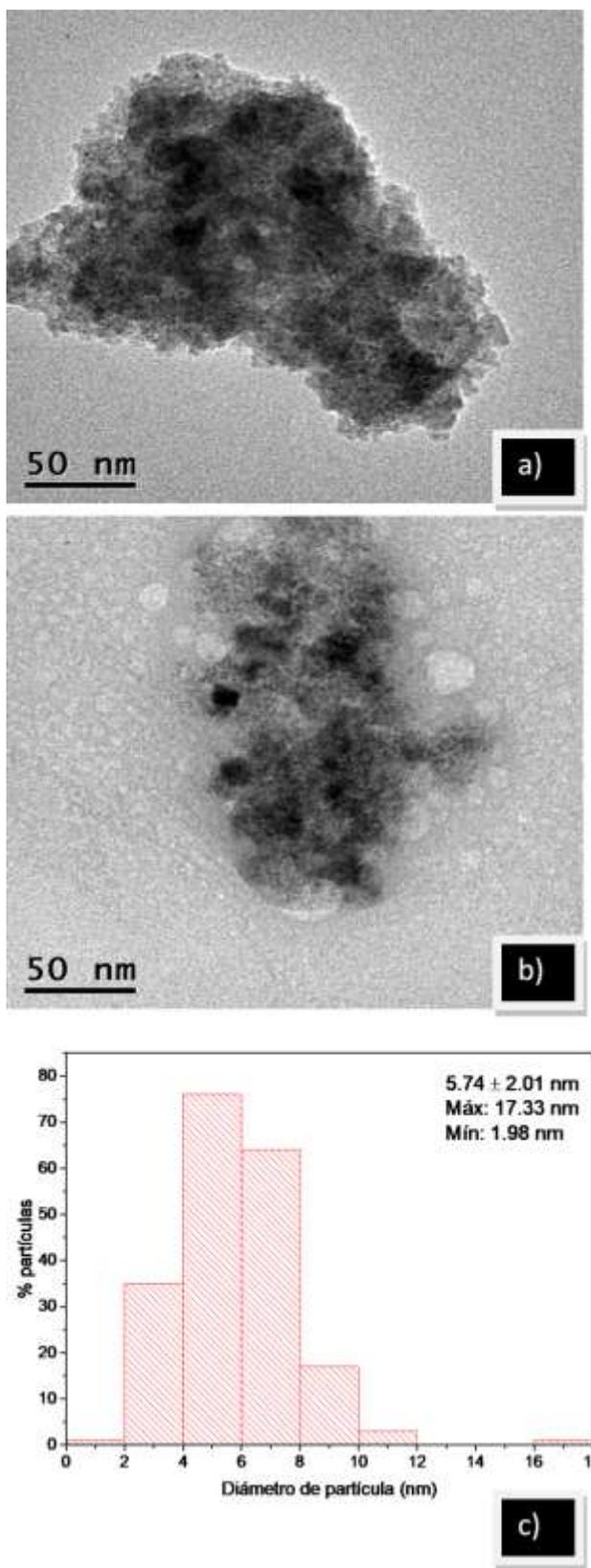


Figura 41. (a) y (b). Micrografías de los compuestos NP 18 después del tratamiento térmico a 180 °C. (c) Histograma de distribución de tamaños.

En la Figura 42 se muestra la micrografía de alta resolución de la muestra NP 18 después del tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos. En la imagen se determinó la distancia interplanar de 2.71 Å, corresponde al plano (006) de la fase “covelita” de acuerdo a la tarjeta JPCDS 00-03-0724. También, en la micrografía se determinó la distancia interplanar de 2.88 Å, corresponde al plano (024) de la fase “digenita” de acuerdo a la tarjeta JPCDS 00-041-0959. En la Figura 42 se observa la imagen del patrón de difracción de la muestra NP 18 después del tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos. En la micrografía se puede observar diez puntos de difracción referidos a diferentes fases del sulfuro de cobre. Los planos (103) y ($\bar{1}0\bar{3}$) de la fase “covelita” (JPCDS 00-03-0724). El plano (002) de la fase “calcocita” (JPCDS 00-026-1116). Finalmente, los planos (0 11 0), (331), (200), (115), ($\bar{2}00$), ($\bar{3}\bar{3}\bar{1}$) y (0 $\bar{1}\bar{1}$ 0) son referidos a la fase “digenita” (JPCDS 00-041-0959).

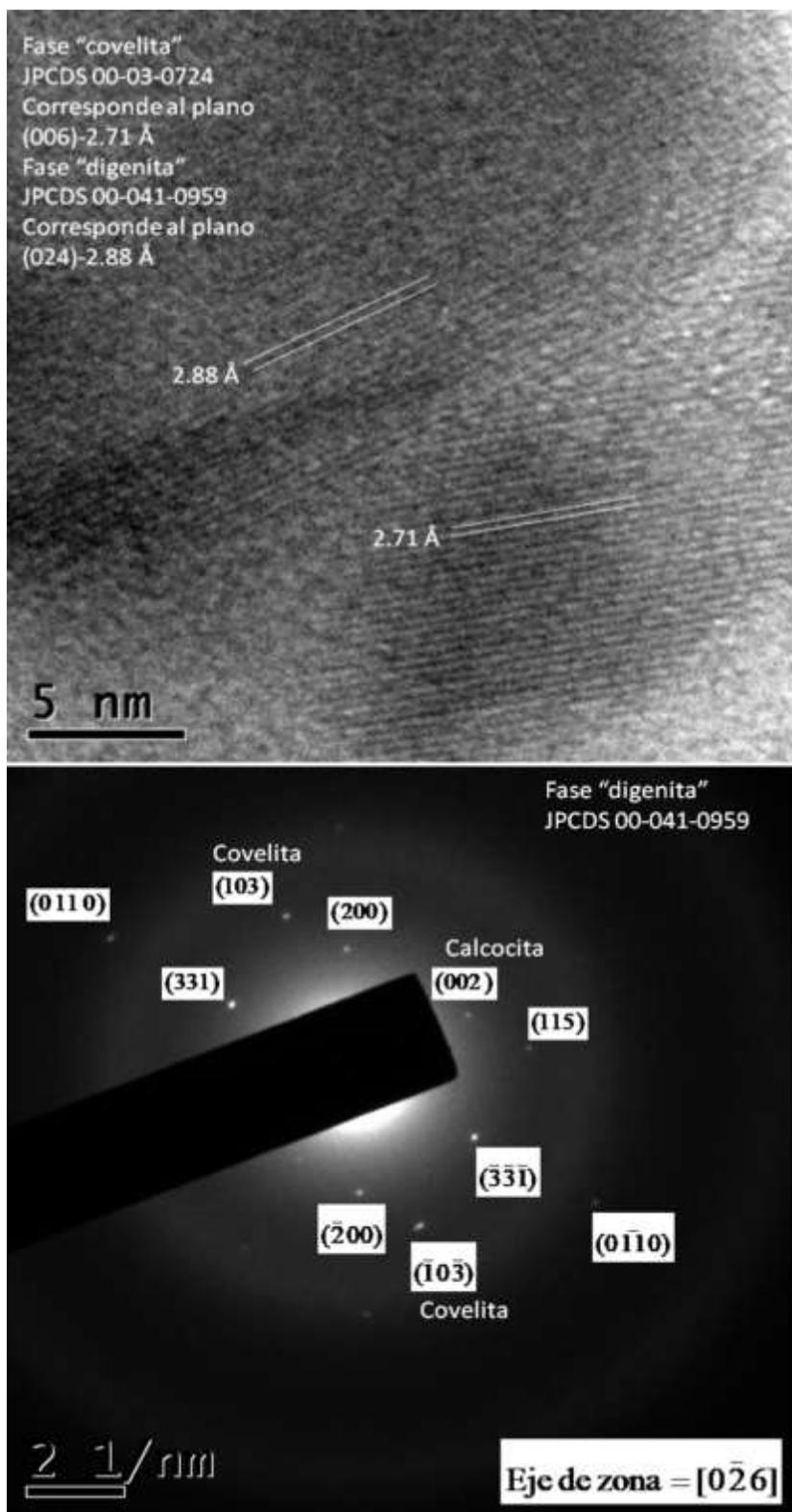


Figura 42. Micrografía HRTEM y patrón de difracción del compuesto NP 18 después del tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos.

Tabla 13. *Comparación de tamaños entre las nanopartículas de Cu_xS y los diferentes largos de cadena de ditiocarbamato.*

Compuesto	Diámetro de partícula [nm] (Antes)	Diámetro de partícula [nm] (@ 180 °C)
NP 6	9.23 ± 2.03	11.57 ± 2.07
NP 12	7.54 ± 1.78	9.185 ± 6.37
NP 18	7.56 ± 1.88	5.74 ± 2.01

En Tabla 13 se muestra la comparación de tamaños de partículas, donde se muestra una relación lineal del tamaño de cadena de ditiocarbamato y el tamaño de las nanopartículas, como se había discutido anteriormente, el largo de cadena DTC al aumentar disminuye el tamaño de las nanopartículas hasta antes de realizar el tratamiento térmico.

Después del tratamiento térmico se observa un aumento del tamaño de las nanopartículas en las muestra NP 6 y NP 12, debido a que el largo de cadena protege las nanopartículas de la aglomeración y pierdan el confinamiento cuántico, este hecho era esperado por la metodología propuesta por Wills y su equipo⁵³ donde también observaron un ligero aumento de tamaño de sus nanopartículas. Por otro lado, la muestra NP 18 tiene una disminución de tamaño (que no se esperaba), puede explicarse porque aún puede haber un reacomodo de la cadena alifática de átomos de carbono y después de esto aún hay reacción entre los iones de S y Cu y esto sigue produciendo otra disminución del tamaño de las nanopartículas de Cu_xS .

6.4 Caracterización de las propiedades ópticas

6.4.1 Espectroscopia de reflectancia difusa

En la Figura 43, Figura 44 y Figura 45 se muestran los espectros de reflectancia difusa de las muestras NP 6, NP 12 y NP 18 antes y después del tratamiento térmico a 180 °C, respectivamente.

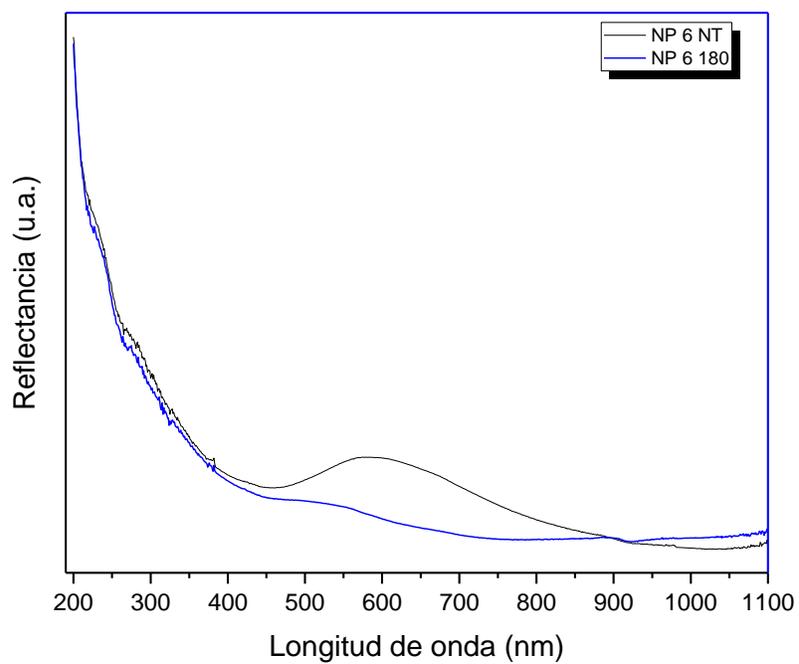


Figura 43. Espectro de reflectancia difusa de la muestra NP 6 antes y después del tratamiento térmico.

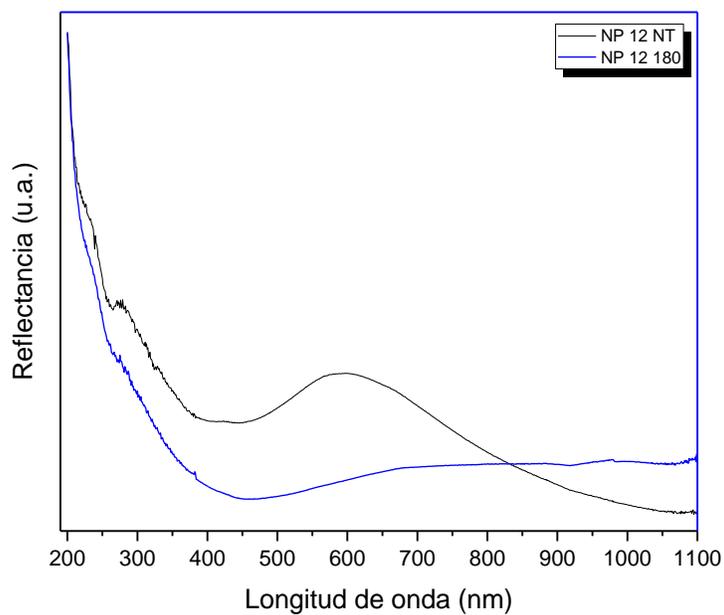


Figura 44. *Espectro de reflectancia difusa de la muestra NP 12 antes y después del tratamiento térmico.*

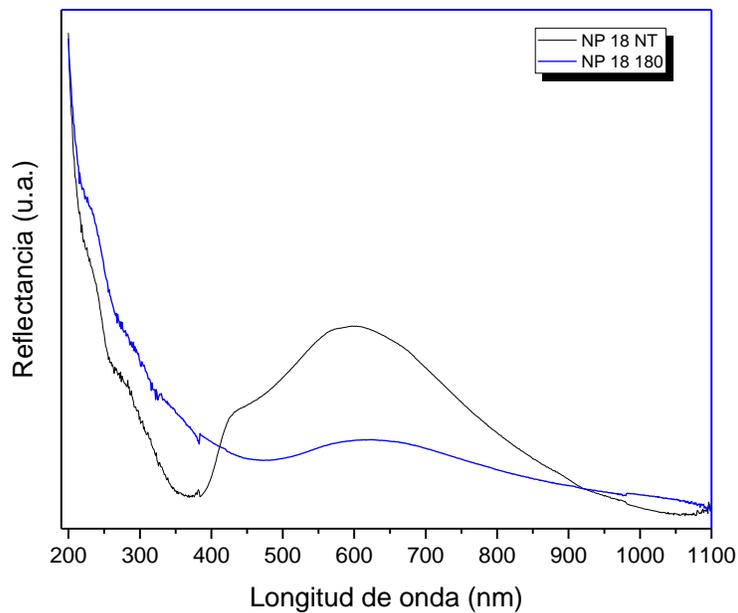


Figura 45. *Espectro de reflectancia difusa de la muestra NP 18 antes y después del tratamiento térmico.*

Al aplicar la función de Kubelka-Munk descrita en la sección del cálculo de la energía de la banda prohibida. Se grafica la función de Kubelka-Munk por la energía del fotón al cuadrado para el eje Y y la energía de la luz incidente en eV para el eje X.

En la Figura 46 se muestra el cálculo de energía de banda prohibida a través de función de Kubelka-Munk de la muestra NP 12 sin tratamiento térmico. El ancho de banda se obtiene extrapolando la parte lineal de la gráfica (Figura 46). Por lo tanto se hace el ajuste lineal de la gráfica y se obtiene:

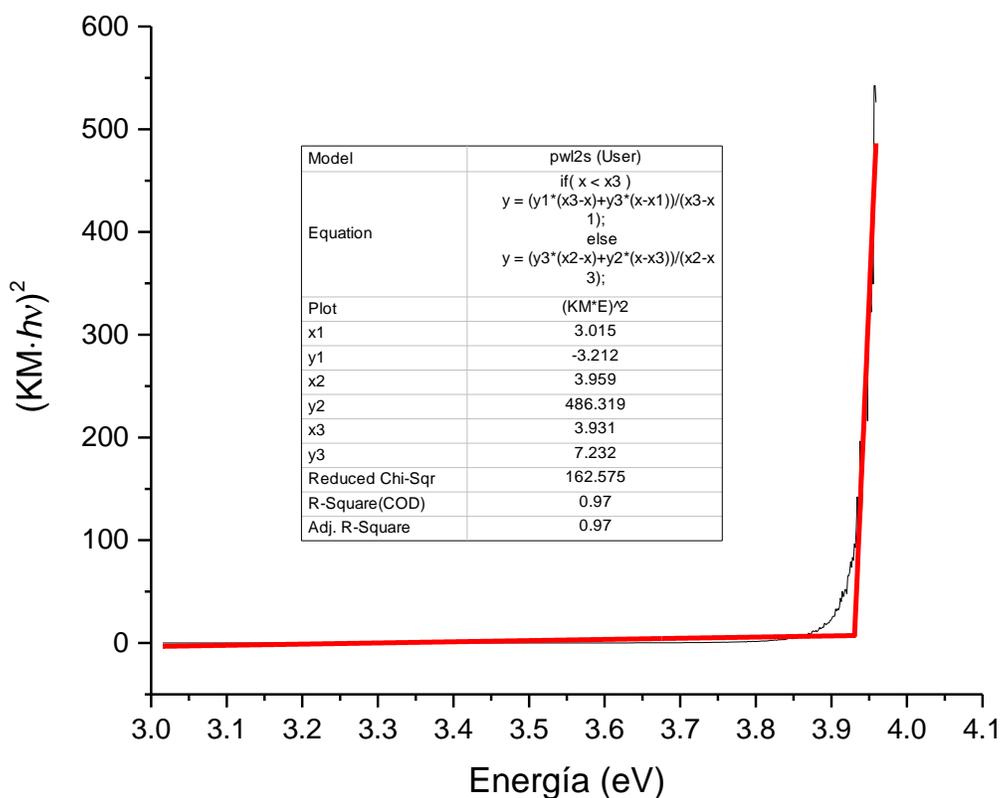


Figura 46. Cálculo de la energía de banda prohibida a través de la función de Kubelka-Munk de la muestra NP 12 sin tratamiento térmico.

En el ajuste lineal se obtuvo el coeficiente de correlación (R^2) fue del 0.97 que se según varios autores mencionan que la información tiene un buen porcentaje de confianza⁶⁶. Por lo tanto es confiable el valor energía de banda prohibida de 3.93 eV. La absorción de fotones energía mayores a 3.93 eV promueve electrones de la banda de valencia a la de conducción y por cada electrón

promovido se produce un hueco en la banda de valencia, caso contrario no ocurre la absorción de fotones cuando la energía es menor que E_g . Para el caso de las otras muestras, se sigue el mismo procedimiento.

En la Tabla 14 se muestra el resumen de energía de banda prohibida de cada una de las muestras.

Tabla 14. *Comparación de energía de banda prohibida entre las nanopartículas de Cu_xS y los diferentes largos de cadena de ditiocarbamatos.*

Muestra	Energía de banda prohibida [eV] (Antes)	Energía de banda prohibida [eV] (@ 180 °C)
NP 6	3.901	3.83
NP 12	3.93	3.85
NP 18	3.98	3.89

En la Tabla 14 se observa que la energía de banda prohibida va en aumento conforme el largo de cadena aumenta en ambos casos, antes y después del tratamiento a 180 °C. Se observa que el aumento es aproximadamente de un valor 0.1 eV entre cada largo de cadena, además es como ya se había mencionado, las nanopartículas modificadas con ligantes reducen sus propiedades ópticas³⁹ por lo que los ligantes hacen que requiera más energía para que se produzca el excitón. El rango de energía de banda prohibida se encuentra en la región cercana a la radiación ultravioleta. El aumento de energía de banda prohibida se explica por la teoría de densidad de estados, es decir, al disminuir el tamaño de partícula, el electrón necesita más energía para producir la conductividad ya que tiene que realizar “saltos” entre los diferentes niveles energéticos de la densidad estados a diferencia si fuera un continuo de estados energéticos, por lo tanto el ancho de banda (la diferencia entre la BV y la BC) se hace más grande, o sea se requiere más energía para la fotoconducción¹. La energía de banda prohibida disminuye después del tratamiento térmico por la pérdida de DTC que recubren las nanopartículas.

CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES

El presente trabajo mejoró las condiciones de reacción para la preparación de las nanopartículas de sulfuro de cobre estabilizadas por ditiocarbamatos de cadena larga (NP 6, NP 12 y NP 18), las cuales fueron caracterizadas por espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X de polvos, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia energía dispersiva de rayos X, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido, microscopia electrónica de transmisión y espectroscopia de reflectancia difusa. Con todo ello, se encontraron las siguientes conclusiones:

- A. Las mejores condiciones de reacción para la obtención de las nanopartículas fueron utilizando nitrato de cobre(II), a una temperatura de 45 °C y una relación NaBH_4 :Amina de 4:1.
- B. Por espectroscopia IR se identificaron las señales de los ditiocarbamatos, lo cual confirma su presencia en las nanopartículas obtenidas.
- C. Se obtuvieron tres diferentes fases de sulfuro de cobre: covelita (CuS), digenita ($\text{Cu}_{1.81}\text{S}$) y calcocita (Cu_2S), debido posiblemente a las condiciones de síntesis.
- D. La forma de preparación de las nanopartículas genera tamaños entre 4 y 9 nm, con distribuciones estrechas de tamaño.
- E. Los análisis termogravimétricos revelaron que las muestras son estables aproximadamente hasta 100 °C, ya que posteriormente comienza a degradarse el ditiocarbamato que cubre a las nanopartículas. Arriba de 280 °C solamente queda el sulfuro de cobre.
- F. La longitud de la cadena otorga también estabilidad térmica, ya que un tratamiento térmico a 180 °C por 10 minutos modificó la muestra NP 6 obteniéndose sulfato de cobre. Las muestras NP 12 y NP 18 son más resistentes a la temperatura.
- G. Después del tratamiento térmico, disminuye la cantidad de ligante superficial y aumenta el tamaño promedio de las nanopartículas.
- H. La energía de la banda prohibida encontrada fue de 3.901, 3.93 y 3.98 eV para NP 6, NP 12 y NP 18, respectivamente. Al aumentar el largo de cadena de los ditiocarbamatos, aumenta la energía de banda. Después del tratamiento térmico, la energía de banda prohibida fue de 3.83, 3.85 y 3.89 eV, para NP 6, NP 12 y NP 18, respectivamente, manteniéndose el mismo comportamiento respecto al largo de la cadena.

Perspectivas a futuro

Con los resultados obtenidos, se propone estudiar las condiciones de reacción para controlar las fases obtenidas y el estudio de mayores relaciones DTC:Cu, para nuevas morfologías. El uso de este

tipo de nanopartículas puede ser como puntos cuánticos, debido al tamaño y distribución de tamaños obtenidos. También resulta interesante la preparación de materiales con otros metales, para su uso como semiconductores.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Hummel, R. E. *Electronic Properties of Materials*, 3a ed.; Springer-Verlag New York: New York, 2011.
- (2) Prat Viñas, L. *Circuitos Y Dispositivos Electrónicos, Fundamentos de Electrónica*, 5a ed.; UPC, E., Ed.; Barcelona, 1998.
- (3) Floyd, T. *Dispositivos Electrónicos*, 8a ed.; Pearson educación: México, 2008.
- (4) Smith, W.; Hashemi, J. *Fundamentos de La Ciencia E Ingeniería de Materiales*; McGrawHill: México, 2004.
- (5) Callister, W. *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7a ed.; John Wilay & Sons. Inc: New York, 2007.
- (6) Peng, W. Q.; Cong, G. W.; Qu, S. C.; Wang, Z. G. Synthesis and Photoluminescence of ZnS:Cu Nanoparticles. *Opt. Mater. (Amst)*. **2006**, 29 (2), 313–317.
- (7) Juárez, B. H. Nanopartículas Semiconductoras Coloidales Y Aplicaciones. *Anu. la Real Soc. Española Química* **2011**, 107 (3), 229–236.
- (8) Luo, J.; Im, J.-H.; Mayer, M. T.; Schreier, M.; Nazeeruddin, M. K.; Park, N.-G.; Tilley, S. D.; Fan, H. J.; Gratzel, M. Water Photolysis at 12.3% Efficiency via Perovskite Photovoltaics and Earth-Abundant Catalysts. *Science (80-)*. **2014**, 345 (6204), 1593–1596.
- (9) Shipway, A. N.; Katz, E.; Willner, I. Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications. *Chemphyschem* **2000**, 1 (1), 18–52.
- (10) Ali, H. A. M.; Soliman, H. S.; Saadeldin, M.; Sawaby, K. Frequency Dependence of Dielectric Properties and Conductivity of Bulk Copper Sulfide. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, 18, 141–145.
- (11) Mayén, S. A. Obtaining Semiconductor Metal Sulfides by the Chemical Bath. *Ciencia@UAQ* **2013**, 1, 1–8.
- (12) Cruz-Vázquez, C.; Inoue, M.; Inoue, M. .; Bernal, R.; Espinoza-Beltrán, F. . Electrical and Spectroscopic Properties of Amorphous Copper Sulfide Films Treated with Iodine, Lithium Iodide and Sodium Iodide. *Thin Solid Films* **2000**, 373 (1–2), 1–5.
- (13) Ku, G.; Zhou, M.; Song, S.; Huang, Q.; Hazle, J.; Li, C. Copper Sulfide Nanoparticles as a New Class of Photoacoustic Contrast Agent for Deep Tissue Imaging at 1064 nm. *ACS Nano* **2012**, 6 (8), 7489–7496.
- (14) Shamraiz, U.; Hussain, R. A.; Badshah, A. Fabrication and Applications of Copper Sulfide (CuS) Nanostructures. *J. Solid State Chem.* **2016**, 238, 25–40.
- (15) Chakrabarti, D. J.; Laughlin, D. E. The Cu-S (Copper-Sulfur) System. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1983**, 4 (3), 254–271.
- (16) Pop, A. E.; Popescu, V.; Danila, M.; Batin, M. N. Optical Properties of Cu_xS Nano-Powders. *Chalcogenide Lett.* **2011**, 8 (6), 363–370.
- (17) Tezuka, K.; Sheets, W. C.; Kurihara, R.; Shan, Y. J.; Imoto, H.; Marks, T. J.; Poeppelmeier, K. R. Synthesis of Covellite (CuS) from the Elements. *Solid State Sci.* **2007**, 9 (1), 95–99.
- (18) Predel, B. *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys: Cr-Cs ... Cu-Zr*, 3a ed.; Madelung, O., Ed.; Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 1994; Vol. 5d.
- (19) Tezuka, K.; Sheets, W. C.; Kurihara, R.; Jin, Y.; Imoto, H.; Marks, T. J.; Poeppelmeier, K. R. Synthesis of Covellite (CuS) from the Elements. *Solid State Sci.* **2007**, 9, 95–99.
- (20) Ramya, M.; Ganesan, S. Influence of Thickness and Temperature on the Properties of Cu₂S Thin Films. *IJST Iran. J. Sci. Technol.* **2013**, 37 (3), 293–300.
- (21) Sartale, S. .; Lokhande, C. . Growth of Copper Sulphide Thin Films by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method. *Mater. Chem. Phys.* **2000**, 65 (1), 63–67.
- (22) Liang, W.; Whangbo, M.-H. Conductivity Anisotropy and Structural Phase Transition in Covellite CuS. *Solid State Commun.* **1993**, 85 (5), 405–408.
- (23) Zhou, N.-Q.; Tian, L.-J.; Wang, Y.-C.; Li, D.-B.; Li, P.-P.; Zhang, X.; Yu, H.-Q. Extracellular Biosynthesis of Copper Sulfide Nanoparticles by *Shewanella Oneidensis* MR-1 as a Photothermal Agent. *Enzyme Microb. Technol.* **2016**.

- (24) Nemade, K. R.; Waghuley, S. A. Band Gap Engineering of CuS Nanoparticles for Artificial Photosynthesis. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *39*, 781–785.
- (25) Xu, J.; Zhang, J.; Yao, C.; Dong, H. Synthesis of Novel Highly Porous CuS Golf Balls by Hydrothermal Method and Their Application in Ammonia Gas Sensing. *J. Chil. Chem. Soc.* **2013**, *58* (2), 1722–1724.
- (26) Mokhtari, P.; Ghaedi, M.; Dashtian, K.; Rahimi, M. R.; Purkait, M. K. Removal of Methyl Orange by Copper Sulfide Nanoparticles Loaded Activated Carbon: Kinetic and Isotherm Investigation. *J. Mol. Liq.* **2016**, *219*, 299–305.
- (27) Chen, Y.; Davoisne, C.; Tarascon, J.-M.; Guéry, C.; Chen, X.; Xu, H.; Xu, N.; Zhao, F.; Lin, W.; Lin, G.; Fu, Y.; Huang, Z.; Wang, H.; Wu, M.; Wu, C. Y.; Yu, S. H.; Chen, S. F.; Liu, G. N.; Liu, B. H.; Tang, J.; Alivisatos, A. P.; Niu, H. J.; Gao, M. Y.; Chen, G.-Y.; Deng, B.; Cai, G.-B.; Dong, W.-F.; Zhang, W.-X.; Xu, A.-W.; Débart, A.; Dupont, L.; Patrice, R.; Tarascon, J.-M.; Isac, L.; Popovici, I.; Enesca, A.; Duta, A.; Tang, A.; Teng, F.; Wang, Y.; Hou, Y.; Han, W.; Yi, L.; Gao, M.; Jiang, X.; Xie, Y.; Lu, J.; He, W.; Zhu, L.; Qian, Y.; Nagarathinam, M.; Saravanan, K.; Leong, W. L.; Balaya, P.; Vittal, J. J.; Mazor, H.; Golodnitsky, D.; Burstein, L.; Peleda, E.; Reijnen, L.; Meester, B.; DeLang, F.; Schoonmam, J.; Goossens, A.; Selle, D.; Maege, J.; Johansson, J.; Kostamo, J.; Karppinen, M.; Niinisto, L.; Mukherjee, N.; Sinha, A.; Khan, G. G.; Chandra, D.; Bhaumik, A.; Mondal, A.; Engelken, R. D.; McCloud, H. E.; Taberna, P. L.; Mitra, S.; Poizot, P.; Simon, P.; Tarascon, J. M.; Finke, A.; Poizot, P.; Guéry, C.; Mazouzi, D.; Tarascon, J. M.; Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B.; Abbott, A. P.; McKenzie, K. J.; Endres, F.; Bukowski, M.; Hempelmann, R.; Natter, H.; Azaceta, E.; Tena-Zaera, R.; Marcilla, R.; Fantini, S.; Echeberria, J.; Pomposo, J. A.; Grande, H.; Mecerreyes, D.; Lair, V.; Sirieix-Plenet, J.; Gaillon, L.; Rizzi, C.; Ringuede, A.; Evans, H. T.; Konnert, J. A.; Dominko, R.; Demir-Cakan, R.; Morcrette, M.; Tarascon, J. M.; Kammlott, G. W.; Franey, J. P.; Graedel, T. E. Growth of Single-Crystal Copper Sulfide Thin Films via Electrodeposition in Ionic Liquid Media for Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (12), 5295.
- (28) Ghribi, F.; Alyamani, A.; Ayadi, Z. Ben; Djessas, K.; Mir, L. EL. Study of CuS Thin Films for Solar Cell Applications Sputtered from Nanoparticles Synthesised by Hydrothermal Route. *Energy Procedia* **2015**, *84*, 197–203.
- (29) Singh, A.; Manivannan, R.; Noyel Victoria, S. Simple One-Pot Sonochemical Synthesis of Copper Sulphide Nanoparticles for Solar Cell Applications. *Arab. J. Chem.* **2015**.
- (30) Liao, X.-H.; Chen, N.-Y.; Xu, S.; Yang, S.-B.; Zhu, J.-J. A Microwave Assisted Heating Method for the Preparation of Copper Sulfide Nanorods. *J. Cryst. Growth* **2003**, *252* (4), 593–598.
- (31) Adelifard, M.; Beshghi, H.; Mohagheghi, M. M. B. Comparative Studies of Spray Pyrolysis Deposited Copper Sulfide Nanostructural Thin Films on Glass and FTO Coated Glass. *Bull. Mater. Sci.* **2012**, *35* (5), 739–744.
- (32) Huang, T.; Qi, L. Solution-Phase Synthesis of Inorganic Nanostructures by Chemical Transformation from Reactive Templates. *Sci. China Chem.* **2010**, *53* (2), 365–371.
- (33) Travis H. Larsen; Michael Sigman; Ali Ghezelbash; R. Christopher Doty, A.; Korgel*, B. A. Solventless Synthesis of Copper Sulfide Nanorods by Thermolysis of a Single Source Thiolate-Derived Precursor. **2003**.
- (34) Abdullaeva, Z.; Omurzak, E.; Mashimo, T. Synthesis of Copper Sulfide Nanoparticles by Pulsed Plasma in Liquid Method. *World Acad. Sci. Eng. Technol. Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng.* **2013**, *7* (6), 422–425.
- (35) Solanki, J. N.; Sengupta, R.; Murthy, Z. V. P. Synthesis of Copper Sulphide and Copper Nanoparticles with Microemulsion Method. *Solid State Sci.* **2010**, *12* (9), 1560–1566.
- (36) Jen-La Plante, I.; Zeid, T. W.; Yang, P.; Mokari, T.; Gur, I.; Fromer, N. A.; Geier, M. L.; Alivisatos, A. P.; Wadia, C.; Alivisatos, A. P.; Kammen, D. M.; Mulder, B. J.; Mulder, B. J.; Bonamico, M.; Dessy, G.; Mugnoli, A.; Vaciago, A.; Zambonelli, L.; D'Ascenzo, G.; Wendlandt, W. W.; Madhusudanan, P. M.; Yusuff, K. K. M.; Nair, C. G. R.; Sceney, C. G.; Smith, J. F.; Hill, J. O.; Magee, R. J.; Nomura, R.; Miyawaki, K.; Toyosaki, T.; Matsuda, H.; Nomura, R.; Kanaya, K.; Matsuda, H.; Schneider, S.; Yang, Y.; Marks, T. J.; Schneider, S.

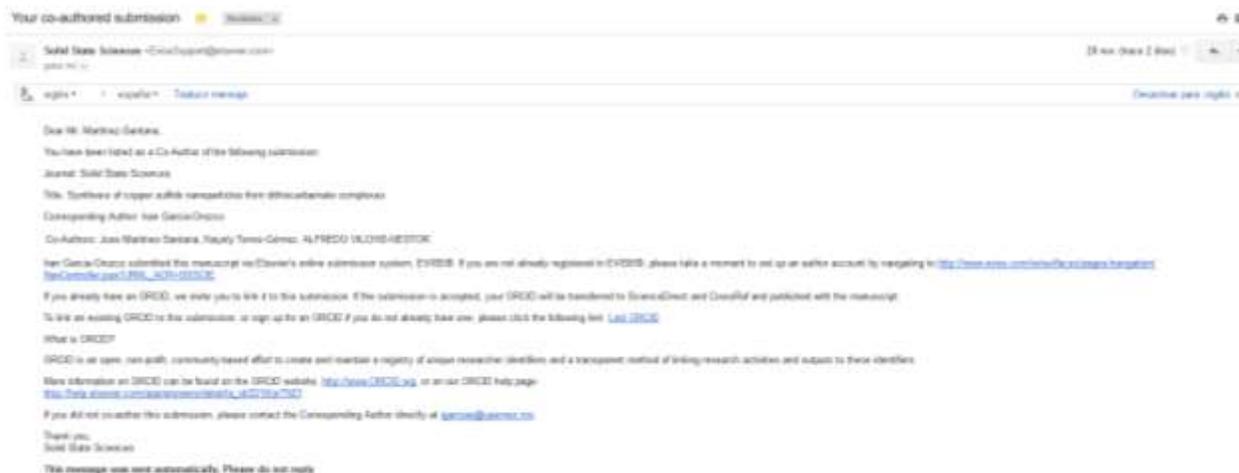
- Dzudza, A.; Raudaschl-Sieber, G.; Marks, T. J.; Schneider, S.; Ireland, J. R.; Hersam, M. C.; Marks, T. J.; Trindale, T.; O'Brien, P.; Zhang, X.; Yan, P.; Xie, Y.; Qian, Y.; Liu, X.; Trindale, T.; O'Brien, P.; Zhang, X.; Motevalli, M.; Sun, J.; Buhro, W. E.; Khan, O. F. Z.; O'Brien, P.; Li, L.; Walda, J.; Manna, L.; Alivisatos, A. P.; Baker, J. L.; Widmer-Cooper, A.; Toney, M. F.; Geissler, P. L.; Alivisatos, A. P.; Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Murray, C. B.; O'Brien, S.; Evans, H. T.; Cava, R. J.; Reidinger, F.; Wuensch, B. J.; Buerger, M. J.; Wuensch, B. J.; Evans, H. T.; Larsen, T. H.; Sigman, M.; Ghezelbash, A.; Doty, R. C.; Korgel, B. A.; M. B. Sigman, J.; Ghezelbash, A.; Hanrath, T.; Saunders, A. E.; Lee, F.; Korgel, B. A.; Wu, Y.; Wadia, C.; Ma, W.; Sadtler, B.; Alivisatos, A. P.; Lim, W. P.; Wong, C. T.; Ang, S. L.; Low, H. Y.; Chin, W. S.; Lou, W.; Chen, M.; Wang, X.; Liu, W.; Zhuang, Z.; Peng, Q.; Zhang, B.; Li, Y.; Chen, Y.-B.; Chen, L.; Wu, L.-M.; Quan, Z.; Li, C.; Zhang, X.; Yang, J.; Yang, P.; Zhang, C.; Lin, J.; Zhou, G.; Lü, M.; Xiu, Z.; Wang, S.; Zhang, H.; Zhou, Y.; Wang, S.; Bakshi, M. S.; Thakur, P.; Sachar, S.; Kaur, G.; Banipal, T. S.; Possmayer, F.; Petersen, N. O.; Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P.; Law, M.; Greene, L. E.; Johnson, J. C.; Saykally, R.; Yang, P.; Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P.; Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P.; Tang, Z.; Kotov, N. A.; Giersig, M.; Pacholski, C.; Kornowski, A.; Weller, H.; Cho, K.-S.; Talapin, D. V.; Gaschler, W.; Murray, C. B.; Chen, L.; Chen, Y.-B.; Wu, L.-M.; Trentler, T. J.; Hickman, K. M.; Goel, S. C.; Viano, A. M.; Gibbons, P. C.; Buhro, W. E.; Wang, F.; Dong, A.; Sun, J.; Tang, R.; Yu, H.; Buhro, W. E.; Ouyang, L.; Maher, K. N.; Yu, C. L.; McCarty, J.; Park, H.; Dorn, A.; Wong, C. R.; Bawendi, M. G.; Dorn, A.; Allen, P. M.; Bawendi, M. G.; Lee, S. K. C.; Yu, Y.; Perez, O.; Puscas, S.; Kosel, T. H.; Kuno, M.; Li, Z.; Kurtulus, O.; Fu, N.; Wang, Z.; Kornowski, A.; Pietsch, U.; Mews, A.; Robinson, R. D.; Sadtler, B.; Demchenko, D. O.; Erdonmez, C. K.; Wang, L.-W.; Alivisatos, A. P.; Fardy, M.; Hochbaum, A. I.; Goldberger, J.; Zhang, M. M.; Yang, P.; Ge, J.-P.; Wang, J.; Zhang, H.-X.; Wang, X.; Peng, Q.; Li, Y.-D. Synthesis of Metal Sulfide Nanomaterials via Thermal Decomposition of Single-Source Precursors. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (32), 6612.
- (37) Wang, Z.; Huang, P.; Jacobson, O.; Wang, Z.; Liu, Y.; Lin, L.; Lin, J.; Lu, N.; Zhang, H.; Tian, R.; Niu, G.; Liu, G.; Chen, X. Biomineralization-Inspired Synthesis of Copper Sulfide-Ferritin Nanocages as Cancer Theranostics. *ACS Nano* **2016**, *10* (3), 3453–3460.
- (38) Ayodhya, D.; Venkatesham, M.; Santoshi kumari, A.; Reddy, G. B.; Ramakrishna, D.; Veerabhadram, G. Photocatalytic Degradation of Dye Pollutants under Solar, Visible and UV Lights Using Green Synthesised CuS Nanoparticles. *J. Exp. Nanosci.* **2016**, *11* (6), 418–432.
- (39) Torres, N. Ligantes de Ditiocarbamato de Cadena Larga En La Preparación de Nanopartículas de Cobre, Universidad Autónoma del Estado de México, 2014.
- (40) Mary, K. A. A.; Unnikrishnan, N. V.; Philip, R. Role of Surface States and Defects in the Ultrafast Nonlinear Optical Properties of CuS Quantum Dots. *APL Mater.* **2014**, *2* (7), 76104.
- (41) H.T, B.; W.L, T.; Bakar, N. H. H. A.; Bakar, M. A.; J, I. Formation and Morphology of Colloidal Chitosan-Stabilized Copper Sulfides. **2007**, *18* (1).
- (42) Sierra-Ávila, R.; Pérez-Alvarez, M.; Cadenas-Pliego, G.; Ávila-Orta, C. A.; Betancourt-Galindo, R.; Jiménez-Regalado, E.; Jiménez-Barrera, R. M.; Martínez-Colunga, J. G. Synthesis of Copper Nanoparticles Coated with Nitrogen Ligands. *J. Nanomater.* **2014**, *2014*, 1–8.
- (43) Rabkin, A.; Friedman, O.; Golan, Y. Surface Plasmon Resonance in Surfactant Coated Copper Sulfide Nanoparticles: Role of the Structure of the Capping Agent. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *457*, 43–51.
- (44) Nomura, R.; Kanaya, K.; Matsuda, H. Preparation of Copper Sulfide Powders and Thin Films by Thermal Decomposition of Copper Dithiocarbamate Complexes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *28* (6), 877–880.
- (45) Nami, S. A. A.; Husain, A.; Ullah, I. Self Assembled Homodinuclear Dithiocarbamates: One Pot Synthesis and Spectral Characterization. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *118*, 380–388.
- (46) Mamba, S. M.; Mishra, A. K.; Mamba, B. B.; Njobeh, P. B.; Dutton, M. F.; Fosso-Kankeu, E. Spectral, Thermal and in Vitro Antimicrobial Studies of Cyclohexylamine-N-Dithiocarbamate Transition Metal Complexes. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*

- 2010, 77 (3), 579–587.
- (47) Halls, D. J. The Properties of Dithiocarbamates A Review. *Mikrochim. Acta* **1969**, 57 (1), 62–77.
- (48) Corzo Lucioni, A. Síntesis de Nanopartículas de Oro Obtenidas Por Reducción de H[AuCl₄]. *Rev. la Soc. Química del Perú* **2012**, 78 (2), 79–90.
- (49) Vickers, M. S.; Cookson, J.; Beer, P. D.; Bishop, P. T.; Thiebaut, B. Dithiocarbamate Ligand Stabilised Gold Nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16 (2), 209–215.
- (50) Freymeyer, N. J.; Cunningham, P. D.; Jones, E. C.; Golden, B. J.; Wilttrout, A. M.; Plass, K. E. Influence of Solvent Reducing Ability on Copper Sulfide Crystal Phase. *Cryst. Growth Des.* **2013**, 13 (9), 4059–4065.
- (51) Quintana-Ramirez, P. V.; Arenas-Arrocena, M. C.; Santos-Cruz, J.; Vega-González, M.; Martínez-Alvarez, O.; Castaño-Meneses, V. M.; Acosta-Torres, L. S.; de la Fuente-Hernández, J. Growth Evolution and Phase Transition from Chalcocite to Digenite in Nanocrystalline Copper Sulfide: Morphological, Optical and Electrical Properties. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, 5 (1), 1542–1552.
- (52) Christy, R. S.; Thampi, J.; Kumaran, T. Phase Transition In CuS Nanoparticles. *J. Non-Oxide Glas.* **2014**, 6 (1), 13–22.
- (53) Wills, A. W.; Kang, M. S.; Khare, A.; Gladfelter, W. L.; Norris, D. J. Thermally Degradable Ligands for Nanocrystals. *ACS Nano* **2010**, 4 (8), 4523–4530.
- (54) Chang, R. *Química*, 3a ed.; McGraw-Hill: México, 2007.
- (55) Thomas, R.; Rosa, A. *Circuitos Y Señales: Introducción a Los Circuitos Lineales Y de Acoplamiento*, 7a ed.; Prentice Hall: México, 1990.
- (56) Zemansky, S.; Freedman, Y. *Física Universitaria Con Física Moderna*, 10a ed.; Pearson Educación: México, 2005.
- (57) Gil, S.; Rodríguez, E. *Física Re-Creativa*; Prentice Hall: Madrid, 2001.
- (58) Yurkanis, P. *Química Orgánica*, 5a ed.; Pearson educación: México, 2008.
- (59) Adams, A. *Sólidos Inorgánicos: Introducción a Los Conceptos de La Química Estructural En Estado Sólido*, 1a ed.; Alhambra Mexicana S.A. de C.V.: México, 1986.
- (60) Banerjee, R.; Jayakrishnan, R.; Ayyub, P. Effect of the Size-Induced Structural Transformation on the Band Gap in CdS Nanoparticles. *J. Phys. Condens. Matter* **2000**, 12 (50), 10647–10654.
- (61) Castellan, G. *Fisicoquímica*, 2a ed.; Pearson educación: México, 1987.
- (62) Rossetti, R.; Brus, L. Electron-Hole Recombination Emission as a Probe of Surface Chemistry in Aqueous Cadmium Sulfide Colloids. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86 (23), 4470–4472.
- (63) López, R.; Gómez, R. Band-Gap Energy Estimation from Diffuse Reflectance Measurements on Sol-gel and Commercial TiO₂: A Comparative Study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, 61 (1), 1–7.
- (64) Vera, C.; Aragón, R. Evidencia Óptica de Semiconducción Directa En Γ' -Bi₂MoO₆ Optical Evidence for Direct Semiconduction in Γ' -Bi₂MoO₆. *An. AFA* **2005**, 17, 170–172.
- (65) Džimbeg-Malčić, V.; Barbarić-Mikočević, Ž.; Itrić, K. Kubelka-Munk Theory in Describing Optical Properties of Paper (I). *Tech. Gaz.* **2011**, 18 (1), 117–124.
- (66) Pruneda, B. Síntesis Y Caracterización Del Nuevo Semiconductor Bi₂YNbO₇., Universidad de Santiago de Chile, 2012.
- (67) Džimbeg-Malčić, V.; Barbarić-Mikočević, Ž.; Itrić, K. Kubelka-Munk Theory in Describing Optical Properties of Paper (II). *Tech. Gaz.* **2012**, 19 (1), 191–196.
- (68) Morales, A. E.; Sánchez, E.; Pal, U. Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of Un-Supported Nanostructures. **2007**, 53 (78).
- (69) Stuart, B. (Barbara H. . *Infrared Spectroscopy : Fundamentals and Applications*; J. Wiley, 2004.
- (70) Prestch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C. *Structure Determination of Organic Compounds*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2009.
- (71) Yang, G.; Chai, S.; Xiong, X.; Zhang, S.; Yu, L.; Zhang, P. Preparation and Tribological Properties of Surface Modified Cu Nanoparticles. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2012**, 22 (2), 366–372.
- (72) Khan, S.; Nami, S. A. A.; Siddiqi, K. S. Piperazine Pivoted Transition Metal

- Dithiocarbamates. *J. Mol. Struct.* **2008**, 875 (1), 478–485.
- (73) Brown, D. A.; Glass, W. K.; Burke, M. A. The General Use of I.R. Spectral Criteria in Discussions of the Bonding and Structure of Metal Dithiocarbamates. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1976**, 32 (1), 137–143.
- (74) Siddiqi, K. S.; Nami, S. A. A.; Lutfullah; Chebude, Y. Template Synthesis of Symmetrical Transition Metal Dithiocarbamates. *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17 (1), 107–112.
- (75) Onwudiwe, D. C.; Ajibade, P. A. Synthesis and Characterization of Metal Complexes of N-Alkyl-N-Phenyl Dithiocarbamates. *Polyhedron* **2010**, 29 (5), 1431–1436.
- (76) Onwudiwe, D. C.; Ajibade, P. A. ZnS, CdS and HgS Nanoparticles via Alkyl-Phenyl Dithiocarbamate Complexes as Single Source Precursors. *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, 12 (12), 5538–5551.
- (77) Salavati-Niasari, M.; Alizadeh, S.; Mousavi-Kamazani, M.; Mir, N.; Rezaei, O.; Ahmadi, E. Surfactant-Free Fabrication of Copper Sulfides (CuS, Cu₂S) via Hydrothermal Method. *J. Clust. Sci.* **2013**, 24 (4), 1181–1191.
- (78) Low Temperature Growth of CuS Nanoparticles by Reflux Condensation Method. *Prog. Solid State Chem.* **2011**, 39 (3–4), 108–113.
- (79) Gil, S.; Rodríguez, E.; Smith, W.; Hashemi, J.; Chang, R.; Zemansky, S.; Freedman, Y. *Química*; McGraw-Hill: México, 2004.
- (80) Sceney, C. G.; Smith, J. F.; Hill, J. O.; Magee, R. J. A TG/GC/MS Study of Copper Dimethyl- and Diethyldithiocarbamates. *J. Therm. Anal.* **1976**, 9 (3), 415–423.
- (81) Chakrabarti, D.; Laughlin, D. The Cu - S (Copper - Sulfur) System.pdf. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1983**, 4, 254–271.
- (82) Miller, F. A.; Wilkins, C. H. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. *Anal. Chem.* **1952**, 24 (8), 1253–1294.
- (83) Nafees, M.; Ikram, M.; Ali, S. Thermal Behavior And Decomposition Of Copper Sulfide Nanomaterial Synthesized By Aqueous Sol Method. *Dig. J. Nanomater. Biostructures* **10** (2), 635–641.

Anexo.

Carta de envío del artículo



Dear Mr. Martínez-Santana,

You have been listed as a Co-Author of the following submission:

Journal: Solid State Sciences

Title: Synthesis of copper sulfide nanoparticles from dithiocarbamate complexes

Corresponding Author: Ivan Garcia-Orozco

Co-Authors: Jose Martínez-Santana, Nayely Torres-Gómez, ALFREDO VILCHIS-NESTOR

Ivan Garcia-Orozco submitted this manuscript via Elsevier's online submission system, EVISE®. If you are not already registered in EVISE®, please take a moment to set up an author account by navigating to <http://www.elsevier.com/locate/evise>

If you already have an ORCID, we invite you to link it to this submission. If the submission is accepted, your ORCID will be transferred to ScienceDirect and CrossRef and published with the manuscript.

To link an existing ORCID to this submission, or sign up for an ORCID if you do not already have one, please click the following link: [Link ORCID](#)

What is ORCID?

ORCID is an open, non-profit, community-based effort to create and maintain a registry of unique researcher identifiers and a transparent method of linking research activities and outputs to these identifiers.

More information on ORCID can be found on the ORCID website, <http://www.ORCID.org>, or on our ORCID help page: http://help.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/2210/p/7923

If you did not co-author this submission, please contact the Corresponding Author directly at igarciao@uaemex.mx.

Thank you,
Solid State Sciences

Thank you,
Solid State Sciences

Synthesis of copper sulfide nanoparticles from dithiocarbamate complexes

José Martínez-Santana^{1,2}, Nayeli Torres-Gómez³, Alfredo Rafael Vilchis-Nestor³, Iván García-Orozco^{*2}

¹Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química. Programa de Maestría en Ciencia de los Materiales, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan s/n, 50120, Toluca, México, México

²Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química. Laboratorio de investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA). Carretera Toluca-Atacomulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, 50200, Toluca, México, México

³Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química. Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atacomulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, 50200, Toluca, México, México.

Correspondence should be addressed to I. García-Orozco: igarciao@uaemex.mx

Abstract

Size controlled copper sulfide nanoparticles ($\text{Cu}_x\text{S-NP}$) have been synthesized from copper(II) dithiocarbamate complexes in a colloidal synthesis under mild conditions. The particles were characterized by IR spectroscopy, powder X-ray diffraction, Energy Dispersive Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy. The Cu_xS particles are surface stabilized by dithiocarbamate ligands on their surface, and three different copper sulfide phases (CuS , $\text{Cu}_{1.81}\text{S}$, and Cu_2S) were identified. In all the cases, quasi-spherical particles have been obtained with an average size controlled by the length of the dithiocarbamate chain.

Keywords: dithiocarbamate; copper sulfide; nanoparticles; semiconductor; chalcogenide.

1. Introduction

Copper sulfide is an important metal chalcogenide semiconductor, that has been extensively studied in many different scientific fields such as mineralogy, geology [1], chemistry [2], and nanotechnology [3]. Electrical and optical Cu_xS properties strongly depend on the copper amount ($1 \leq x \leq 2$: chalcocite (Cu_2S), djurlite ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$), digenite, ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$), anillite ($\text{Cu}_{1.75}\text{S}$), covellite (CuS), spionkopite ($\text{Cu}_{1.4}\text{S}$), yarrowite ($\text{Cu}_{1.12}\text{S}$), villamaninite (CuS_2), among others [4–7]). Copper sulfide nanoparticles (Cu_xS -NP) exhibit non-linear optical properties, quantum confinement, conductivity at high temperature and solar radiation absorption [3]. Moreover, there have been obtained different morphologies such as nanoparticles [8], nanotubes [9], hollow spheres [10], flower [11], cubes [12], etc. with structure depending properties.

In order to obtain different sizes and morphologies, there are reported several Cu_xS -NP preparations. However, particular disadvantages had been found. For example, chemical vapor deposition [13], solvothermal process [14], thermal vacuum deposition [15], and direct synthesis from the elements [16, 17], require high pressure and temperatures.

Microwave [18], sonochemical [2], microwave ionic layer adsorption and reaction (SILAR method) [19], and microemulsion methods [20, 21], produce crystalline and amorphous Cu_xS phases. Thermolysis [22], electrodeposition [8], Kirkendall effect [9], and microbial methods [25] require very expensive technology. There are relatively few reports of low-temperature methods for the preparation of Cu_xS -NP in solution [3]. Gomes-Torres et al. report the preparation of copper(II) complexes using different long-chain dithiocarbamate ligands, in good yields [23], and these compounds could be proposed as a precursor of Cu_xS -NP. We report here, the chemical reaction of a reducing agent with a dispersion of

copper dithiocarbamate complexes to successfully give controlled size and shape Cu_xS nanoparticles without using high temperature or hydrothermal conditions. The influence of the chain length and the stoichiometry of the reactants over the size and shape of the nanoparticles were studied.

2. Experimental section

2.1 Material and Methods

All reagents were analytical grade and used without further purification. The infrared spectra were recorded on a Bruker Tensor 27 FTIR spectrometer with an ATR accessory in the range of 4000 to 400 cm^{-1} . The powder X-ray diffraction data were obtained in a Bruker D8 Advance diffractometer using Ni-filtered Cu-K_α radiation ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$); tube conditions: 30 kV and 30 mA; 2θ from 5 to 80°, step size 0.03°, step time 32 s. The samples were analyzed using the program PANalytical X'Pert HighScore Plus (version 2.2b) [24], which allowed comparisons with the ICDD powder X-ray diffraction pattern database (PDF Release 2). The morphology and size of nanoparticles was observed using a JEOL-2100 TEM microscope using an accelerating voltage of 200 kV with a LaB_6 filament (resolution of 2.3 \AA). Moreover, a field emission transmission electron microscope JEOL 2010F using an accelerating voltage of 200 kV (resolution of 1.9 \AA), was employed to study the crystalline structure of the nanoparticles. The TEM samples were prepared by ultrasonic dispersion of the nanoparticles in *iso*-propyl alcohol, finally a drop of the suspension was then put on a carbon-coated Cu grid and then TEM micrographs were collected. To obtain statistically consistent information on the particle size distribution, was employed ImageJTM software analyzed around 200 to 210 particles per histogram. The elemental analysis was made using a scanning electron microscope, JEOL JSM-6510LV

with an accelerating voltage from 15 to 20 kV, tungsten filament, the microscope has EDS device brand Oxford with resolution of 137 eV.

2.2 Synthesis of Cu_xS nanoparticles

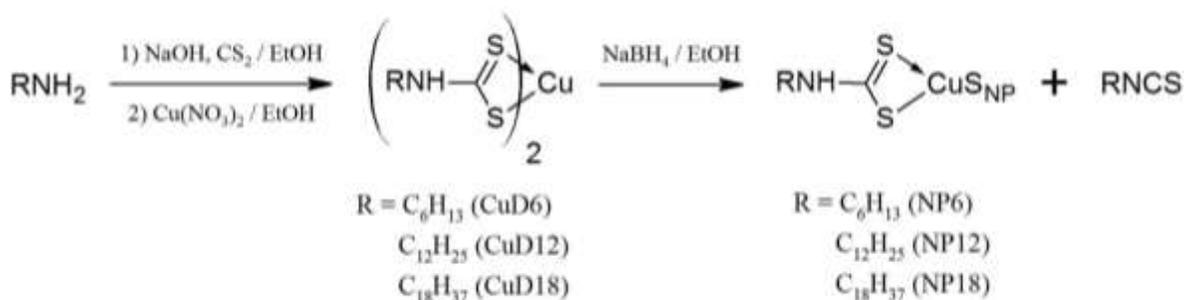
The copper nanoparticles of n-hexyldithiocarbamate (NP6) were synthesized as follows: an ethanol solution of carbon disulfide (0.9 mL, 9.3 mmol) was added to a mixture of n-hexylamine (0.6 mL, 4.5 mmol) and NaOH (4.5 mmol) in ethanol. A solution of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (0.384 g, 2.25 mmol) in ethanol was added to the previous mixture, and stirring vigorously for 60 minutes. The obtained yellowish powder was filtered and dried overnight under vacuum. The yellow powder was suspended in 10.0 mL of ethanol and a NaBH_4 solution in the same solvent (160 mg, 4.2 mmol) was added under constant stirring. The brownish precipitate was filtrated in vacuum, washed with deionized water and ethanol, and dried at room temperature overnight. The same procedure was used for NP12 and NP18, using n-dodecylamine and n-octadecylamine respectively.

3. Results and discussion

3.1 Preparation of Cu_xS -NP

The preparation dithiocarbamate stabilized Cu_xS nanoparticles (NP) were carried out according to the reaction presented in Scheme 1. The reduction of copper complexes (CuD) with NaBH_4 ethanolic solution yields a black-browened solids. The dithiocarbamate copper complexes were obtained and purified as previously reported by our group [23], to avoid interferences on the Cu_xS nanoparticles preparation. The alkyl chain of the DTC ligand affects the obtained product (81.8, 82.4, and 83.4% for CuD6, CuD12 and CuD18, respectively), probably due to the CuD solubility. For CuD12 and CuD18 better yields were

obtained at 45°C better than room temperature experiments. Copper(II) chloride and Copper(II) nitrate were tested as metal precursors in the CuD preparation, but the best yield was obtained when cupric nitrate was used (55% of yield using copper chloride vs 82% of yield using copper nitrate), probably due to its better solubility. Three different NaBH₄: CuD ratio (2:1, 4:1 and 10:1) were evaluated in the complex reduction for the different DTC chains. In the hexyl-dithiocarbamate case (CuD6), similar amounts of NP6 were obtained despite the different NaBH₄: CuD ratios. However, for CuD12 and CuD18, the ratio 2:1 produce less amount of Cu_xS nanoparticles (38 mg) than in the ratio 4:1 (74 mg). Furthermore, the reaction with 2:1 ratio was not completed, because the obtained solid resemble the color of the precursor complex. For the 10:1 ratio was useless, because similar NP12 amount was obtained than 4:1 ratio. Therefore, a NaBH₄:CuD ratio of 4:1 was used in all the cases. The color of the Cu_xS nanoparticles of NP6 and NP12 are black-browned, but NP18 is a greenish black, possible related to the nanometric size, as mentioned by Qing Zhou and Wills [25, 26].



Scheme 47. General synthesis of Cu_xS nanoparticles (NP) from the dithiocarbamate copper complexes (CuD).

3.2 Infrared characterization of $\text{Cu}_x\text{S-NP}$

The infrared (IR) spectra of $\text{Cu}_x\text{S-NP}$ are similar in all cases, with slightly differences (Figure 11). The signals at 2950, 2920, 2850, 1350 and 714 cm^{-1} correspond to the hydrocarbonated chain. The signal at 3270 cm^{-1} was assigned to the N-H stretching vibration for NP6 [33,34]. In the case of NP12 and NP18, this signal is broad and shifted to high wavenumbers (3334 cm^{-1}), probably due to the formation of hydrogen bonds. The IR spectra of NP12 and NP18 shows a broad band centered at 3240 cm^{-1} , and confirmed by the weak band centered at 1640 cm^{-1} , both associated to the presence of water. The signals around 1470 cm^{-1} were assigned to the characteristic thioureide stretching frequency C-N in dithiocarbamate group [28]. In addition, in metal dithiocarbamate complexes the region around 1000 cm^{-1} is characteristic of the binding of the dithiocarbamate moiety [23, 29]. The single sharp band around 950 cm^{-1} was assigned to a symmetrical bidentate coordination of the dithiocarbamate moiety over the $\text{Cu}_x\text{S-NP}$ surface [27, 30]. A weak band around 460 cm^{-1} was assigned to Cu-S vibration [23, 30]. It is important to note that Cu-S vibration increase in wavenumber with the increase on the chain length, enhancing the electronic density of dithiocarbamate moiety and a strongest dithiocarbamate bonding [23].

Tabla 6 shows the summary of vibrations of IR spectra of NP6, NP12 and NP18.

Table 15. *Principal IR signals (cm^{-1}) for the obtained NP6, NP12 and NP18.*

Signal	NP6	NP12	NP18
(N-H) _v	3270	3246	3234
(C-H) _v	2952, 2922, 2856	2953, 2913, 2849	2955, 2913, 2849
(C-N) _v	1483	1575, 1470, 1341	1573, 1469, 1359
(CS ₂ -Cu) _v	931	994	995
(-(CH ₂) _n -) _ρ ($n \geq 4$)	714	713	715
(C-S) _v	--	821	822
(Cu-S) _v	450	461	463

Note: v - stretching, δ - bending and ρ - rocking.

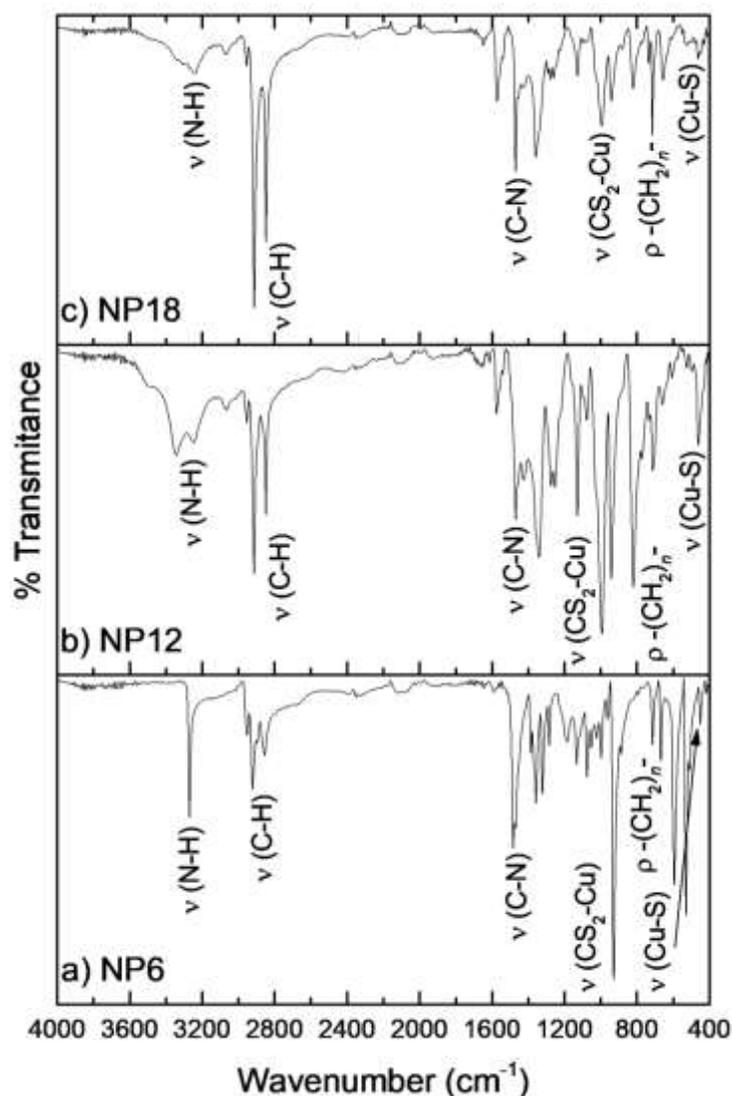


Figure 1. IR spectra of Cu_xS nanoparticles (a) NP6, (b) NP12 and (c) NP18.

3.3 Powder X-ray diffraction studies of Cu_xS -NP

The Figure shows the diffraction patterns of prepared Cu_xS NP. Three different phases of copper sulphide were identified: digenite ($\text{Cu}_{1.81}\text{S}$, JPDC: 41-0959) covellite (CuS , JPDC: 03-0724), and chalcocite (Cu_2S , JPCD: 26-1116). Furthermore, peaks below 25° of 2θ correspond to tinalconite (JPDC: 01-071-1536), that is sodium hydroxide borate hydrate forming by the sodium borohydride used in the preparation, even the careful washing using

deionized water and ethanol. The EDS spectra of the Cu_xS -NP samples (Figure 3) show the presence of Na, B, O, that confirm the assignment of sodium borate in X ray diffraction analysis, in addition to the presence of Cu and S in different Cu:S ratios, due to the presence of the different phases of copper sulfide.

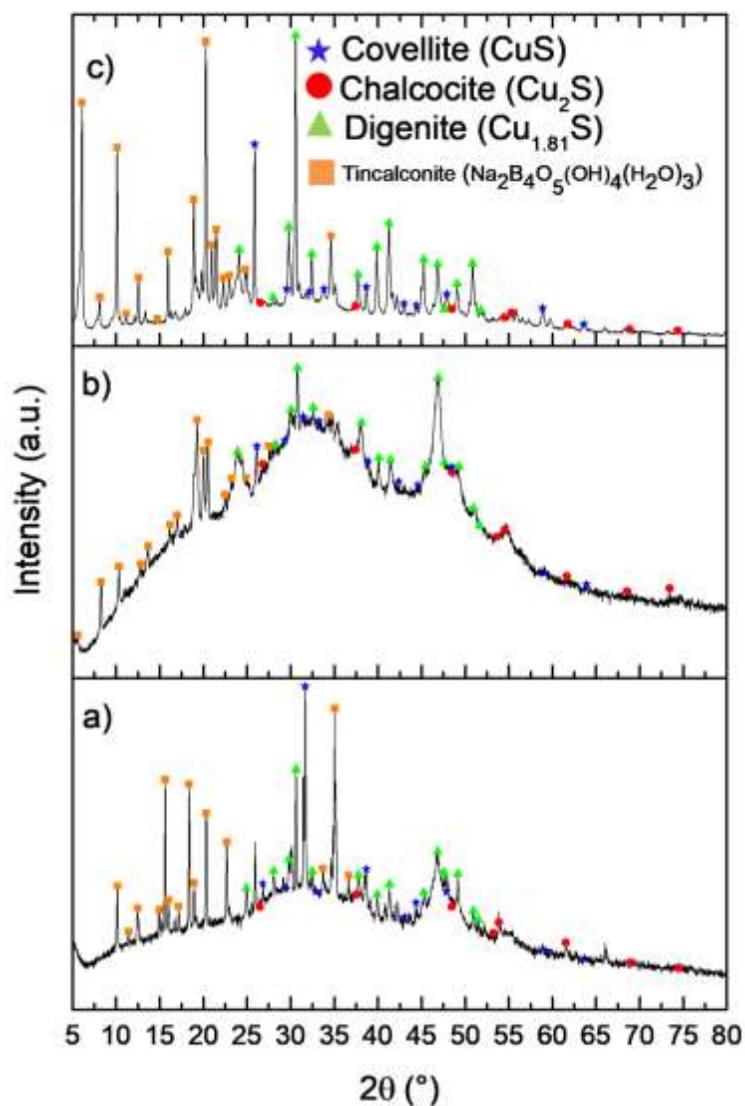


Figure 2. X-ray diffractograms of prepared Cu_xS nanoparticles (a) NP6, (b) NP12 and (c) NP18.

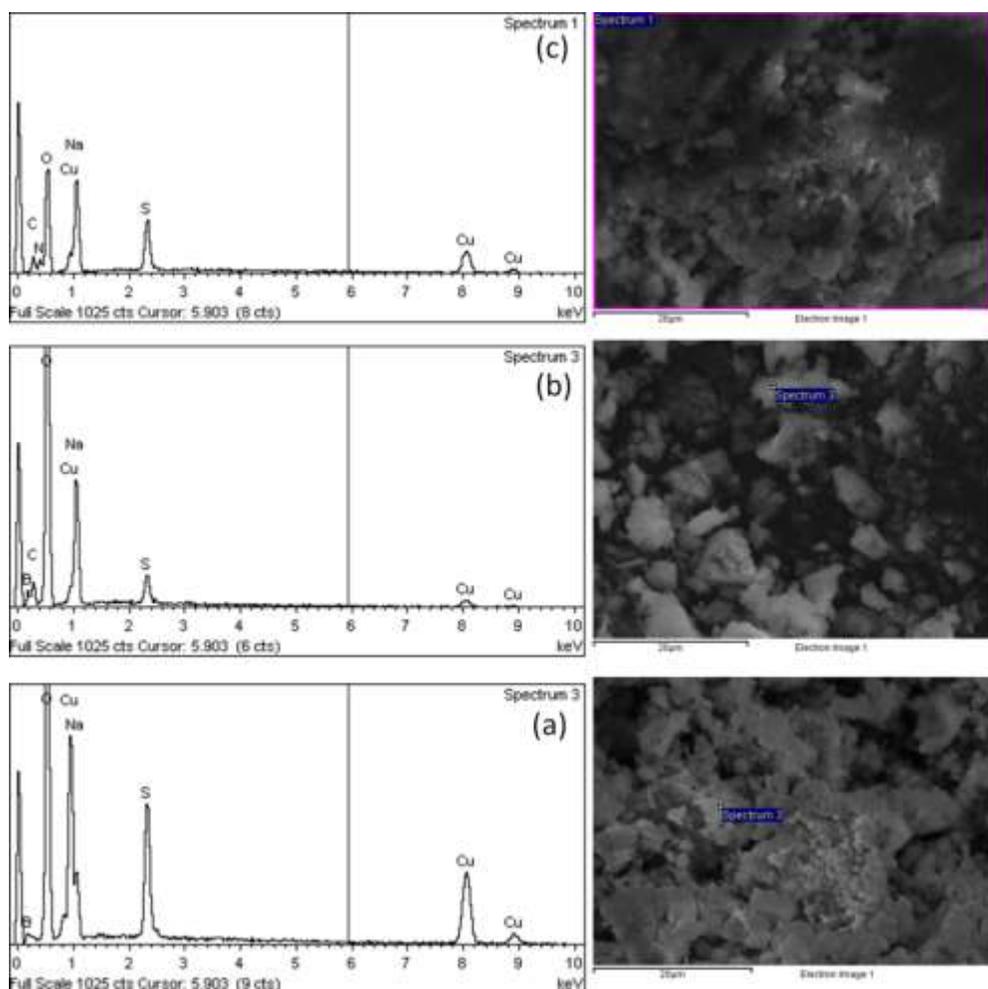


Figure 3. EDS spectra of Cu_xS nanoparticles (a) NP 6, (b) NP 12 and (c) NP 18.

3.4 Transmission electron microscopy of Cu_xS -NP

The morphological characterization of Cu_xS -NP were carried out by TEM and HRTEM.

The TEM micrographs of NP6 (Figure 4) shows a uniform distribution of the spherical Cu_xS nanoparticles with an average size of 4.88 ± 1.03 nm.

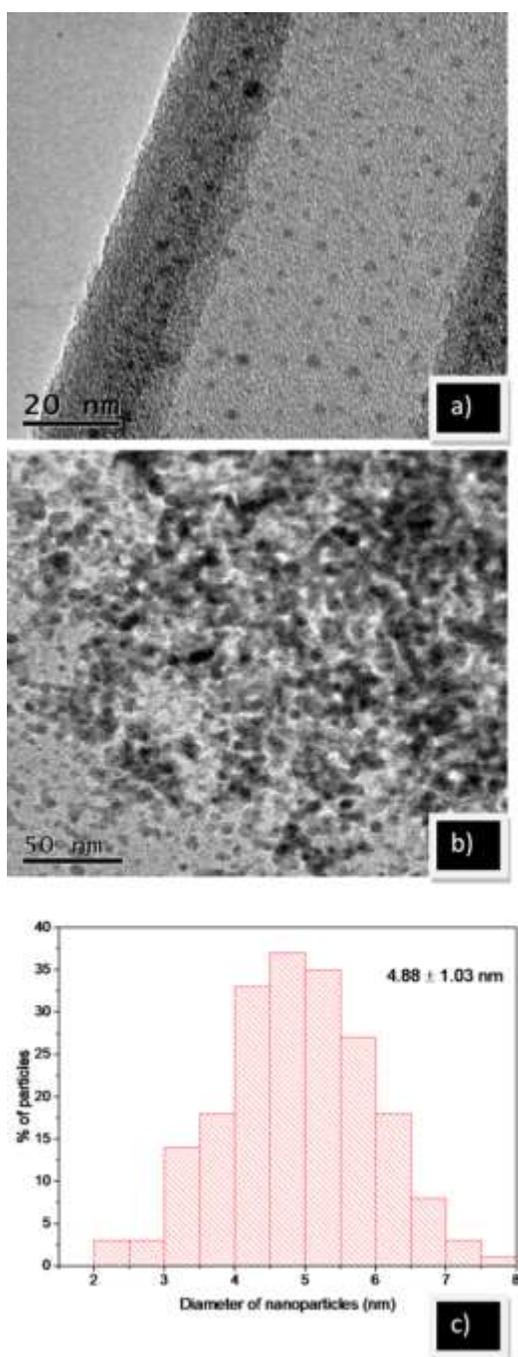


Figure 4. TEM Micrographs of NP6 a) and b), c) Histogram size distribution.

The HRTEM micrograph of NP6 (Figure 55) reveals d-spacings of 2.14 and 2.34 Å which can be indexed as (106) and (105) planes, respectively, corresponding to the hexagonal

structure of covellite phase (JPCDS: 03-0724). The diffraction pattern of NP6 shows five different diffraction rings. The first, third and fifth rings refer to the planes (102), (106) and (208), respectively of the phase covellite (JPDC: 03-0724), and the second and fourth rings refer to the planes (102) and (202), respectively, of the phase chalcocite (JPCD: 26-1116).

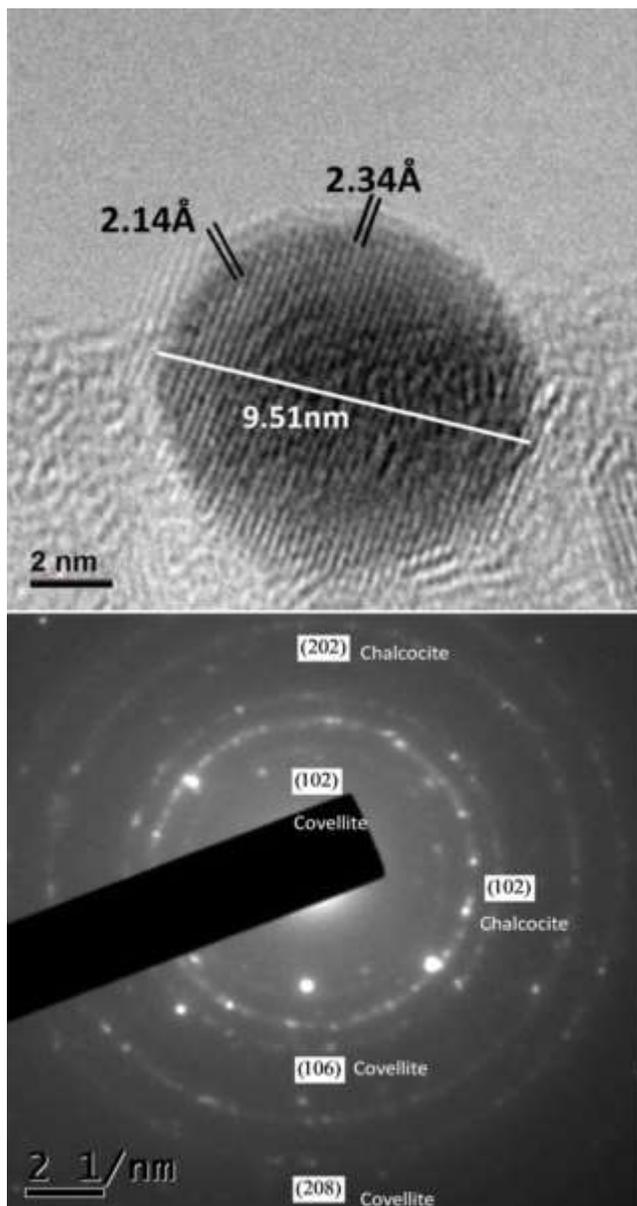


Figure 5. HRTEM micrograph and diffraction pattern of NP6.

The TEM micrographs of NP12 display a distribution larger than NP6 of Cu_xS nanoparticles (Figure 66). However, the morphologies of the particles are ellipsoidal and quasi-spherical with an average size of 7.54 ± 1.78 nm.

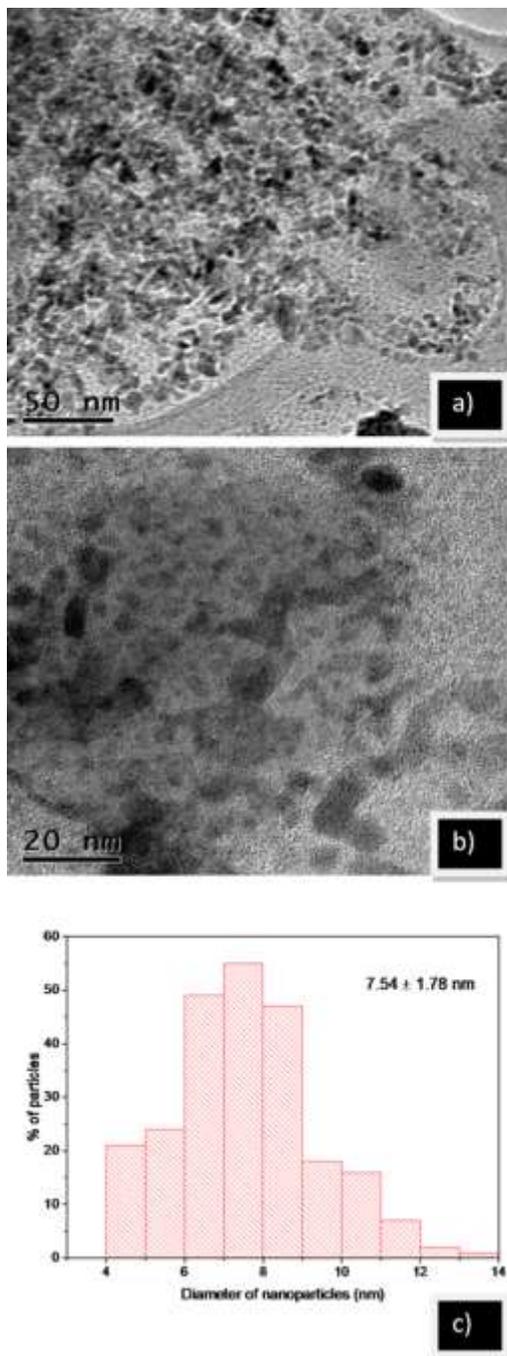


Figure 6. TEM Micrographs of NP12 a) and b), c) Histogram size distribution.

The HRTEM micrograph of NP12 (Figure show a d-spacing of 2.72 Å that can be indexed to the plane (006) of the covellite phase (JPCDS: 03-0724), the same phase founded in the system NP6. The diffraction pattern of NP12 shows four different diffraction rings. The first, third and fourth rings refer to the planes (101), (106) and (10 1 0), of the covellite phase (JPDC: 03-0724) and the second ring refers to the plane (110) of the phase chalcocite, according to JPCD: 26-1116 card.

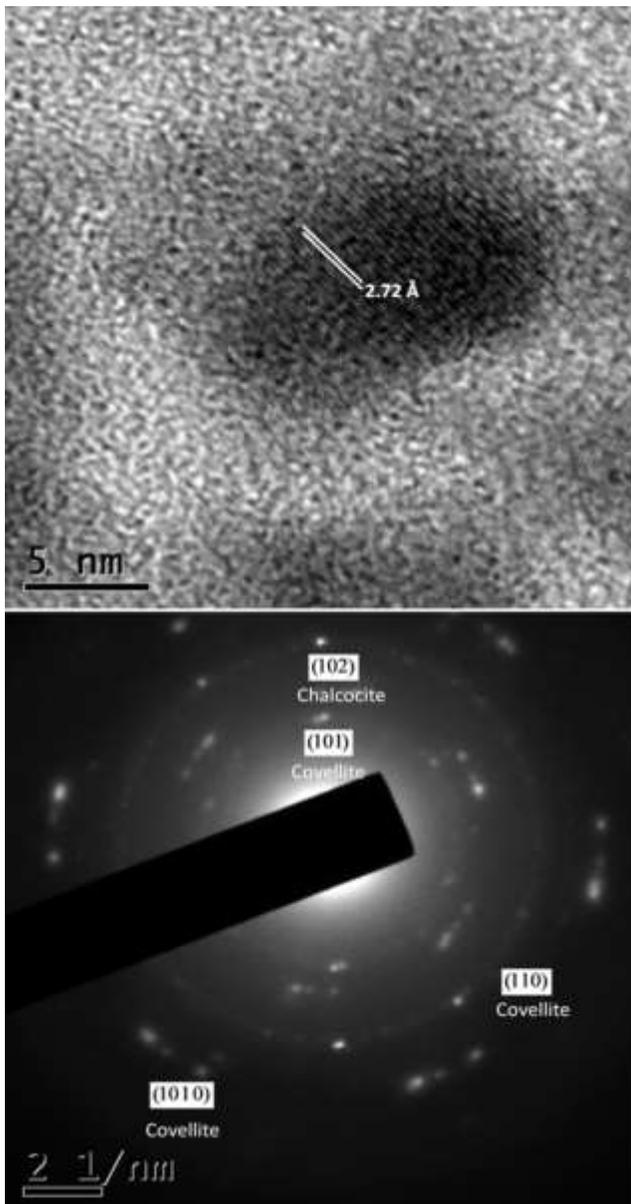


Figure 7. HRTEM micrograph and diffraction pattern of NP12.

The TEM micrographs of NP18 (Figure 8) display a uniform distribution of Cu_xS nanoparticles, with quite similar morphology to NP6 particles, most are quasi-spherical with average size of 7.56 ± 1.88 nm.

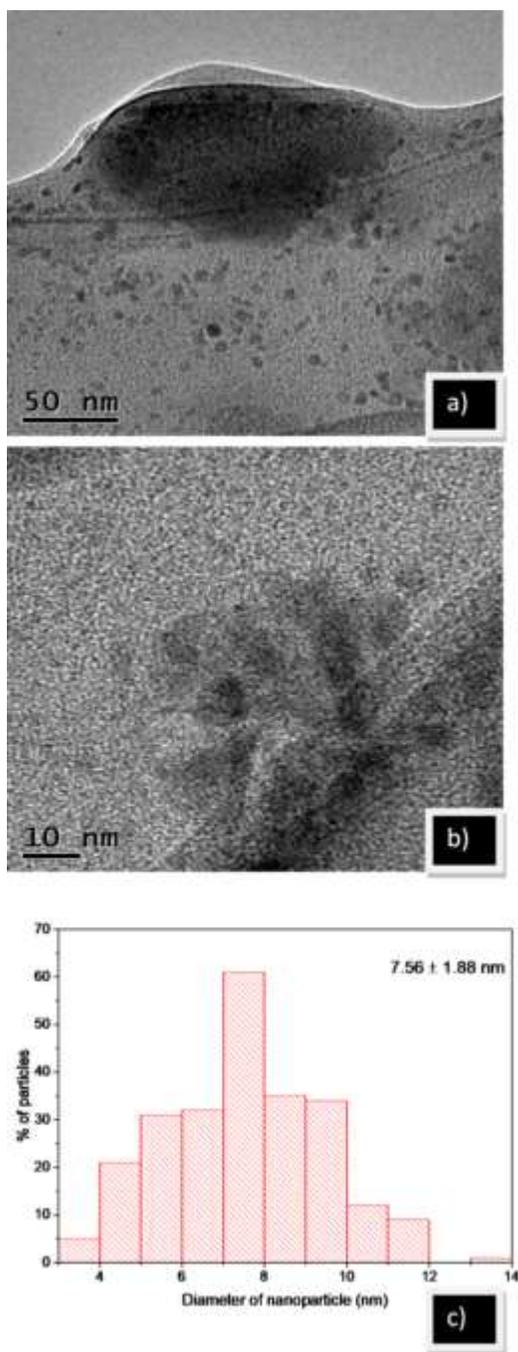


Figure 8. TEM Micrographs of NP18 a) and b), c) Histogram size distribution.

The HRTEM analysis of NP18 (Figure9) show a d-spacing of 2.82, 2.02 and 2.30 Å which were assigned to the planes (103), (008) and (105), respectively, to the covellite phase

(JPCDS: 03-0724). On the other hand, the interplanar distances of 2.39 and 1.97 Å were indexed to the planes (130) and (019), of the digenite phase (JPCDS: 41-0959). The SAED pattern of NP18 shows six different diffraction rings: the first, third, fourth and sixth rings were assigned to the planes (103), (110), (10 1 0) and (118), respectively, of the phase covellite (JPDC: 03-0724). The second and fifth rings refer to the plane (130) and (229), respectively, of the phase digenite (JPCD: 41-0959).

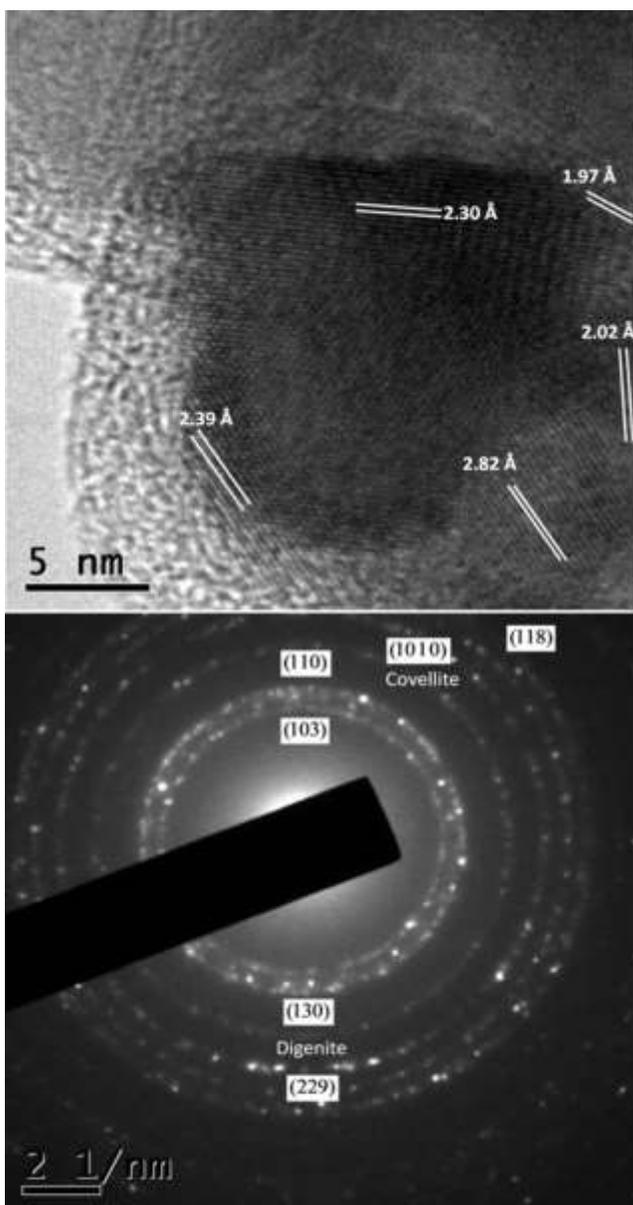


Figure 9. HRTEM micrograph and diffraction pattern of NP18.

3.5 Cu_xS-NP formation.

The Cu_xS formation could be rationalized by the partial decomposition of the copper(II) dithiocarbamate complex. The NaBH₄ acts both as a base and as a reducing agent [31] since it reacts with the acid NH hydrogen of the dithiocarbamate group, breaking one of the C-S bonds. As a byproduct of the reaction, it was identified by IR the presence of

isothiocyanates RNCS (ν (-SCN): 2100 cm^{-1}), confirming the mechanism of nanoparticle formation.

The size of the $\text{Cu}_x\text{S-NP}$ increase with the length of dithiocarbamate chain (Table 2) from six-carbon chain to twelve-carbon chain. However, from 12-carbon to 18-carbon chain the size remains constant. It is noteworthy to mention that in all cases the size distribution is discrete (Table 2). The copper complex decomposes in part by the presence of borohydride ions, forming isothiocyanate compounds and copper sulfide covered by a monolayer of dithiocarbamate ligands [32]. The assembly of enough copper sulfide produces the nanoparticle, limited by the length of dithiocarbamate that avoid the bulk aggregation [33]. However, carbon chains major than 12-carbon atoms does not allow the assembly of more copper sulfide, probably due to the major degree of freedom of the chain. On the other hand, the high ratio of Borohydride ions partially reduces the copper sulfide, yielding the chalcocite and digenite phases [34].

Table 2. Average size, shape and crystalline phases observed in $\text{Cu}_x\text{S-NP}$.

Nanoparticle	Average size (nm)	Shape	HRTEM Phases * observed in XRD
NP6	4.88 ± 1.03	spherical	Covellite, Chalcocite, *Digenite
NP12	7.54 ± 1.78	quasi-spherical and ellipsoidal	Covellite, Chalcocite, *Digenite
NP18	7.56 ± 1.88	quasi-spherical	Covellite, Digenite, *Chalcocite

4. Conclusions

Copper sulfide nanoparticles were obtained by a mild conditions methodology, with a controlled size and shape. Three different phases of copper sulfide (covellite, chalcocite and

digenite) were obtained by the use of sodium borohydride. The chain length helps to effectively control the size and shape of Cu_xS -NP with narrow size distributions.

Acknowledgments

This research was supported by project SIEA-UAEMex 3576/2013 and scholarship (R. R-R) by CONACYT No. 280518. Authors thank the invaluable technical assistance of Uvaldo Hernández Balderas and Lizbeth Triana Cruz.

References

- [1] K. Tezuka, W.C. Sheets, R. Kurihara, Y.J. Shan, H. Imoto, T.J. Marks, K.R. Poeppelmeier, Synthesis of covellite (CuS) from the elements, *Solid State Sci.* 9 (2007) 95–99.
<http://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.10.002>.
- [2] A. Singh, R. Manivannan, S. Noyel Victoria, Simple one-pot sonochemical synthesis of copper sulphide nanoparticles for solar cell applications, *Arab. J. Chem.* (2015).
<http://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.03.013>.
- [3] U. Shamraiz, R.A. Hussain, A. Badshah, Fabrication and applications of copper sulfide (CuS) nanostructures, *J. Solid State Chem.* 238 (2016) 25–40. <http://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.02.046>.
- [4] D. Chakrabarti, D. Laughlin, The Cu - S (Copper - Sulfur) System, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 4 (1983) 254–271.
- [5] M. Ramya, S. Ganesan, Influence of thickness and temperature on the properties of Cu_2S thin films, *IJST Iran. J. Sci. Technol.* 37 (2013) 293–300. <http://ijsts.shirazu.ac.ir> (accessed October 21, 2016).
- [6] A.E. Pop, V. Popescu, M. Danila, M.N. Batin, Optical properties of Cu_xS nano-powders, *Chalcogenide Lett.* 8 (2011) 363–370.
- [7] S.J. Abbas, M. Rani, S.K. Tripathi, Preparation and characterization of nanocomposite between poly(aniline-co-m-chloroaniline)–copper sulfide nanoparticles, *Phys. B Condens. Matter.* 443 (2014) 107–113. <http://doi.org/10.1016/j.physb.2014.02.025>.
- [8] Y. Chen, C. Davoisne, J.-M. Tarascon, C. Guéry, Growth of single-crystal copper sulfide thin films via electrodeposition in ionic liquid media for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 5295. <http://doi.org/10.1039/c2jm16692e>.

- [9] T. Huang, L. Qi, Solution-phase synthesis of inorganic nanostructures by chemical transformation from reactive templates, *Sci. China Chem.* 53 (2010) 365–371. <http://doi.org/10.1007/s11426-010-0041-z>.
- [10] X. Chen, Z. Wang, X. Wang, R. Zhang, X. Liu, W. Lin, Y. Qian, Synthesis of novel copper sulfide hollow spheres generated from copper (II)-thiourea complex, *J. Cryst. Growth.* 263 (2004) 570–574. <http://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.12.004>.
- [11] H.T. Boey, W.L. Tan, N.H.H. Abu Bakar, M. Abu Bakar, J. Ismail, Formation and morphology of colloidal chitosan-stabilized copper sulfides, *J. Phys. Sci.* 18 (2007) 87-101.
- [12] K.R. Nemade, S.A. Waghuley, Band gap engineering of CuS nanoparticles for artificial photosynthesis, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 39 (2015) 781–785. <http://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.045>.
- [13] R.S. Mane, C.D. Lokhande, Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 1–31. [http://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00217-0](http://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00217-0).
- [14] (a) F. Ghribi, A. Alyamani, Z. Ben Ayadi, K. Djessas, L. El Mir, Study of CuS Thin Films for Solar Cell Applications Sputtered from Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Route, *Energy Procedia.* 84 (2015) 197–203. <http://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.12.314>. (b) R. Christy, J. Kumaran, Phase transition in CuS nanoparticles, *J. Non-Oxide Glas.* Vol. 6 (2014) 13–22. http://www.chalcogen.ro/13_Sheela.pdf (accessed December 15, 2015). (c) M. Salavati-Niasari, S. Alizadeh, M. Mousavi-Kamazani, N. Mir, O. Rezaei, E. Ahmadi, Surfactant-Free Fabrication of Copper Sulfides (CuS, Cu₂S) via Hydrothermal Method, *J. Clust. Sci.* 24 (2013) 1181–1191. <http://doi.org/10.1007/s10876-013-0608-x>.
- [15] M. Ramya, S. Ganesan, Influence of thickness and temperature on the properties of Cu₂S thin films, *Iran. J. Sci. Technol.* 37 (2013) 293–300.
- [16] K. Tezuka, W.C. Sheets, R. Kurihara, Y. Jin, H. Imoto, T.J. Marks, K.R. Poeppelmeier, Synthesis of covellite (CuS) from the elements, *Solid State Sci.* 9 (2007) 95–99. <http://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.10.002>.
- [17] I. Ancutienè, V. Janickis, Formation and characterization of Cu_xS layers on polyethylene film using the solutions of sulfur in carbon disulfide, *Cent. Eur. J. Chem.* 8 (2010) 1281–1287. <http://doi.org/10.2478/s11532-010-0104-1>.

- [18] X.-H. Liao, N.-Y. Chen, S. Xu, S.-B. Yang, J.-J. Zhu, A microwave assisted heating method for the preparation of copper sulfide nanorods, *J. Cryst. Growth*. 252 (2003) 593–598.
[http://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01030-3](http://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01030-3).
- [19] S. Sartale, C. Lokhande, Growth of copper sulfide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 63–67. [http://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00207-8](http://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00207-8).
- [20] J.N. Solanki, R. Sengupta, Z.V.P. Murthy, Synthesis of copper sulphide and copper nanoparticles with microemulsion method, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1560–1566.
<http://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.06.021>.
- [21] M. Zhou, S. Song, J. Zhao, M. Tian, C. Li, Theranostic CuS nanoparticles targeting folate receptors for PET image-guided photothermal therapy, *J. Mater. Chem. B.* 3 (2015) 8939–8948.
<http://doi.org/10.1039/C5TB01866H>.
- [22] M. Adelifard, H. Eshghi, M. M. B. Mohagheghi, Comparative Studies of Spray Pyrolysis Deposited Copper Sulfide Nanostructural Thin Films on Glass and FTO Coated Glass, *Bull. Mater. Sci.* 35 (2012) 739–744. <https://doi.org/10.1007/s12034-012-0363-x>.
- [23] N. Gómez Torres, A.R. Vilchis Nestor, R.M. Espinosa Gómez, I. García Orozco, Synthesis and characterization of copper (II) complexes with long chain dithiocarbamates, *Adv. Mater. Res.* (2014) 164–168. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.976.164>
- [24] X'Pert HighScore Plus, Version: 2.2b (2.2.2) Date: 01-11-2006, Produced by: PANalytical B.V. Alemo, The Netherlands
- [25] N.-Q. Zhou, L.-J. Tian, Y.-C. Wang, D.-B. Li, P.-P. Li, X. Zhang, H.-Q. Yu, Extracellular biosynthesis of copper sulfide nanoparticles by *Shewanella oneidensis* MR-1 as a photothermal agent, *Enzyme Microb. Technol.* 95 (2016) 230-235. <http://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2016.04.002>.
- [26] A.W. Wills, M.S. Kang, A. Khare, W.L. Gladfelter, D.J. Norris, Thermally Degradable Ligands for Nanocrystals, *ACS Nano.* 4 (2010) 4523–4530. <http://doi.org/10.1021/nn100637u>.
- [27] G. Yang, S. Chai, X. Xiong, S. Zhang, L. Yu, P. Zhang, Preparation and tribological properties of surface modified Cu nanoparticles, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 22 (2012) 366–372.
[http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61185-0](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61185-0).
- [28] B. H. Stuart, *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, J. Wiley, 2004.

- [29] S. Khan, S.A.A. Nami, K.S. Siddiqi, Piperazine pivoted transition metal dithiocarbamates, *J. Mol. Struct.* 875 (2008) 478–485. <http://doi.org/10.1016/j.molstruc.2007.05.020>.
- [30] K.S. Siddiqi, S.A.A. Nami, Lutfullah, Y. Chebude, Template synthesis of symmetrical transition metal dithiocarbamates, *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2006) 107–112. <http://doi.org/10.1590/S0103-50532006000100016>.
- [31] (a) V.R. Fernandes, A.M.F.R. Pinto, C.M. Rangel, Hydrogen production from sodium borohydride in methanol–water mixtures, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 9862–9868. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.064>. (b) G. M. Arzac, A. Fernández, Hydrogen production through sodium borohydride ethanolysis, *Int. J. of Hydrogen Energy*. 40 (2015) 5326–5332. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.115>
- [32] W. P. Lim, C. T. Wong, S. L. Ang, H. Y. Low, W. S. Chin, Phase-Selective Synthesis of Copper Sulfide Nanocrystals, *Chem. Mater.* 18 (2006) 6170–6177. <http://doi.org/10.1021/cm061686i>.
- [33] (a) S. De, S. Mandal, Surfactant-assisted shape control of copper nanostructures, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 421 (2013) 72– 83. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.12.035>. (b) A. Tang, S. Qu, K. Li, Y. Hou, F. Teng, J. Cao, Y. Wang, Z. Wang, One-pot synthesis and self-assembly of colloidal copper(I) sulfide nanocrystals, *Nanotechnology* 21 (2010) 285602. <http://doi.org/10.1088/0957-4484/21/28/285602>.
- [34] G. Sailaja, S. Nowshuddin, M. N. A. Rao, Sodium borohydride efficiently removes copper from amino acid–copper complexes, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 9297–9298