

Facultad de Química-Universidad de la República

Tesis de Doctorado en Química:

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y
APLICACIONES TECNOLÓGICAS DE
NANOPARTÍCULAS DE
YODURO DE MERCURIO”**

Estudiante: Qca. María Eugenia Pérez Barthaburu

Directora de Tesis: Dra. Laura Fornaro

2009- 2014

CONTENIDO

1- OBJETIVO	5
2- RESUMEN	6
3- INTRODUCCIÓN	8
<i>Motivación</i>	8
3.1- Detectores de radiación ionizante	9
3.2- Yoduro de mercurio	11
3.3- Propiedades y crecimiento de películas cristalinas	12
3.3.1- Nucleación cristalina sobre sustratos amorfos.....	13
3.3.2- Coalescencia de nucleaciones cristalinas.....	15
3.3.3- Crecimiento posterior de películas cristalinas por deposición física de vapor (PVD)	16
3.4- Nucleación y crecimiento de películas orientadas de yoduro de mercurio sobre sustratos amorfos	18
3.5- Nanomateriales	23
3.5.1- Métodos de síntesis de nanomateriales	23
3.5.2- Crecimiento en solución de nanomateriales-nanocristales	25
3.6- Métodos seleccionados para crecimiento de nanopartículas de HgI₂	29
3.6.1- Métodos de síntesis de nanopartículas en solución que emplean solventes de alto punto de ebullición	29
3.6.2- Método de síntesis de nanopartículas Solvotérmico-Hidrotérmico	32
3.6.3- Método de Síntesis de nanopartículas empleando microondas como fuente de calentamiento	33
3.7- Antecedentes sobre síntesis de nanopartículas de yoduro de mercurio	34
3.8- Caracterizaciones que demuestran comportamientos diferentes entre el material nano y "bulk"	36
3.8.1- Difracción de polvo rayos X - XRD	36
3.8.2- Espectroscopía UV-Vis de absorción y reflectancia difusa	40
3.8.3- Propiedades eléctricas y de respuesta a la radiación ionizante.....	44
4- PARTE EXPERIMENTAL	48
4.1- Desarrollo experimental de las síntesis de nanopartículas de HgI₂	48
4.1.1- Síntesis de nanopartículas de HgI ₂ en solución en octadeceno (ODE) sin "capping agent" ..	49
4.1.2- Síntesis de nanopartículas de HgI ₂ en solución en ODE con octadecilamina (ODA), ácido oleico (OA) o trioctilfosfina (TOP) como "capping agent" (CA)	50

4.1.3- Síntesis de nanopartículas de HgI ₂ empleando microondas como fuente de calentamiento	52
4.1.4- Síntesis de nanopartículas de HgI ₂ empleando el método solvotérmico	53
4.1.5- Síntesis de nanopartículas de HgI ₂ con tratamiento hidrotérmico	54
4.1.6- Síntesis coloidal	55
4.2- Desarrollo experimental de las caracterizaciones estructurales de las nanopartículas de HgI ₂	55
4.3- Desarrollo experimental para el estudio de las propiedades de absorción UV-vis y determinación del band gap	58
4.4- Desarrollo experimental de las nucleaciones de nanopartículas de HgI ₂ sobre sustratos amorfos por spin coating y sus caracterizaciones	59
4.5- Desarrollo experimental del estudio de las propiedades eléctricas y de respuesta a la radiación ionizante	60
5- RESULTADOS Y DISCUSIONES	62
5.1- Estudio del HgI ₂ de tamaño de partícula micrométrico para ser utilizado como referencia	62
5.2- Resultados y discusión de las síntesis de nanopartículas de HgI ₂ en solución en ODE	64
5.2.1- Síntesis en solución en ODE sin “capping agent”	64
5.2.2- Síntesis en solución en ODE con “capping agent”	85
5.2.3- Discusión y conclusiones parciales sobre las síntesis de nanopartículas de HgI ₂ en solución en ODE	98
5.3- Resultados y discusiones de las síntesis de nanopartículas de HgI ₂ empleando microondas como fuente de calentamiento	99
5.4- Resultados y discusiones de las síntesis de nanopartículas de HgI ₂ empleando el método solvotérmico	99
5.5- Resultados y discusiones de las síntesis de nanopartículas de HgI ₂ con tratamiento hidrotérmico	100
5.5.1- Síntesis que emplean NaI como fuente de yodo	100
5.5.2- Síntesis que emplean KI como fuente de yodo	108
5.5.3- Discusión y conclusiones parciales sobre las síntesis de nanopartículas de HgI ₂ con tratamiento hidrotérmico	113
5.6- Resultados y discusiones de la síntesis coloidal de nanopartículas de HgI ₂	116
5.7- Resultados y discusiones de los estudios de las propiedades de absorción en la región visible del espectro de las nanopartículas de HgI ₂	116
5.7.1- Resultados y discusión de los estudios realizados a las muestras sintetizadas en solución en ODE	117

5.7.2- Resultados y discusiones de los estudios realizados a las muestras sintetizadas en solución en ODE con “capping agent”	124
5.7.3- Resultados y discusiones de los estudios realizados a las muestras con tratamiento hidrotérmico	125
5.7.4- Conclusiones parciales de los estudios de absorción UV-Vis y de la determinación de E_g de las muestras de nanopartículas de HgI_2	129
5.8- Resultados y discusión sobre las nucleaciones por spin coating empleando NP de HgI_2.....	134
5.8.1- Conclusiones parciales de las nucleaciones por spin coating.....	135
5.9- Resultados y discusiones sobre las propiedades eléctricas y de respuesta a la radiación ionizante.....	136
5.9.1- Conclusiones parciales de las propiedades eléctricas y de respuesta a la radiación ionizante de detectores construidos con nanopartículas de HgI_2	142
6-CONCLUSIONES GENERALES SOBRE SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES TECNOLÓGICAS DE NANOPARTÍCULAS DE HgI_2	143
7-TRABAJO FUTURO	146
8-AGRADECIMIENTOS	148
9-REFERENCIAS	149
10- ABREVIACIONES.....	154
11-LISTA DE FIGURAS Y TABLAS.....	155
12- LISTA DE PUBLICACIONES FRUTO DE ESTA TESIS	164

1- OBJETIVO

Esta Tesis tiene como objetivo principal la obtención de nanopartículas cristalinas de yoduro de mercurio (HgI_2), su caracterización morfológica, estudio de tamaño y cristalinidad. También tiene como objetivo estudiar la nucleación sobre sustratos amorfos por spin coating empleando las nanopartículas sintetizadas para lograr obtener una película cristalina orientada de aplicación en imagenología directa y digital con radiaciones ionizantes.

Por otro lado, busca también estudiar algunas de las propiedades del nanomaterial HgI_2 como son su ancho de banda de energía prohibida (E_g) para la aplicación en celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas por ejemplo, y además estudiar, mediante la construcción de pellets, sus propiedades eléctricas y de respuesta a la radiación ionizante (γ y X).

2- RESUMEN

El trabajo de esta Tesis partió de la necesidad de controlar el primer paso del crecimiento de películas cristalinas sobre sustratos amorfos, la nucleación, de aplicación como detectores de radiación ionizante para imagenología. Controlando este proceso se puede obtener una película cristalina con una determinada orientación que resultará en una mejora de las propiedades eléctricas y de respuesta a la radiación de los detectores con ellas construidos.

Se comenzó por la síntesis de nanopartículas (NP) de HgI_2 con la intención de utilizarlas para hacer nucleaciones sobre sustratos amorfos (vidrio, “floating glass”) empleando la técnica de spin coating. Para las síntesis de estas NP se emplearon diferentes métodos, siendo todos ellos métodos químicos y en solución, como microondas, solvotérmico, en solución en octadeceno (ODE) y con tratamiento hidrotérmico. Los resultados más alentadores fueron obtenidos con el método en solución en ODE y con tratamiento hidrotérmico. Para el estudio de los parámetros del método de síntesis de NP de HgI_2 en ODE se varió la temperatura de síntesis, el tiempo de síntesis, el tamaño de partícula de la fuente de yodo y se estudió la influencia de agentes coordinantes (“capping agents”). Por otro lado, para las muestras con tratamiento hidrotérmico, los parámetros estudiados fueron el tiempo y la fuente de yodo (KI o NaI). Algunas muestras seleccionadas, obtenidas por ambos métodos fueron primeramente estudiadas por difracción de polvo de rayos X (XRD) para confirmar la obtención de la fase tetragonal del HgI_2 . Además, se estudió a partir de estos difractogramas el tamaño promedio de las nanopartículas (empleando la fórmula de Scherrer), y también el desplazamiento en las posiciones de los máximos de difracción para determinar una posible contracción o expansión de la celda unidad del nanomaterial. En algunos casos las muestras también fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersiva, por microscopía electrónica de transmisión de baja y alta resolución y por difracción de electrones. Estos estudios permitieron la determinación de la composición, la morfología, el tamaño, la cristalinidad y cuando fue posible, la orientación cristalina de las nanopartículas.

Las muestras de NP de HgI_2 también fueron sometidas a estudios de absorbancia UV-Vis y también de reflectancia difusa UV-Vis. Se determinó a partir de este último el ancho de banda de energía prohibida del nanomaterial para su aplicación en celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas.

Las mejores muestras obtenidas fueron seleccionadas para analizar la nucleación mediante la deposición de éstas sobre sustratos de vidrio, empleando la técnica de spin

coating. Estas nucleaciones fueron caracterizadas por microscopía de fuerzas atómicas determinando así la distribución de tamaño de las NP (núcleos).

Y finalmente, se estudió una de las posibles aplicaciones tecnológicas de las NP de HgI₂, como detectores de radiación ionizante. En este caso se hicieron “pellets” de NP y con ellas se construyeron detectores. Se estudió su resistividad y se expusieron estos detectores a la radiación X y γ proveniente de una fuente ²⁴¹Am con blindaje de la radiación alfa.

Por lo expuesto anteriormente, esta Tesis cuenta con una Introducción que trata los detector de radiación ionizante (principal aplicación del semiconductor HgI₂), los diferentes pasos para la obtención de películas cristalinas crecidas sobre sustratos amorfos, la síntesis de nanomateriales en solución y las caracterizaciones que permiten determinar comportamientos diferentes entre el material nano y el micrométrico.

3- INTRODUCCIÓN

Motivación

Desde el año 2001 he trabajado en el Grupo de Semiconductores Compuestos (GSC) en el desarrollo de detectores de radiación ionizante de semiconductores compuestos, en especial de yoduro de mercurio (HgI_2). Ha sido siempre un desafío en el Grupo la obtención de películas orientadas o epitaxiales de estos compuestos, que ha implicado años de investigación, y desarrollo de varios equipos que emplean el método deposición física de vapor, tanto para el crecimiento como para la nucleación. Debido a la necesidad de trabajar con vacío mayor al que era posible alcanzar con el equipamiento disponible al inicio de esta Tesis, se planteó la posibilidad de usar NP para controlar el primer paso del crecimiento de películas sobre sustratos amorfos, la nucleación.

Se comenzó a estudiar entonces, la síntesis de nanopartículas de la fase tetragonal de yoduro de mercurio ($\alpha\text{-HgI}_2$), por diferentes métodos en solución. En principio estas nanopartículas fueron caracterizadas morfológica y cristalográficamente y se estudió su tamaño, y su valor del ancho de banda de energía prohibida. Se las empleó para nucleación depositándolas por spin coater sobre sustratos de vidrio. Además, se hicieron "pellets" con las cuales se construyeron detectores de radiación ionizante y se estudiaron sus propiedades eléctricas y de respuesta a la radiación γ y X de una fuente de ^{241}Am .

Por lo expuesto anteriormente, la Introducción de esta Tesis trata brevemente los detectores de radiación ionizante, por ser la aplicación última del yoduro de mercurio, las propiedades del compuesto, las películas cristalinas y los pasos para obtenerla (nucleación, coalescencia y crecimiento posterior), y los antecedentes de nucleación de HgI_2 . Por otro lado, trata los nanomateriales, los métodos de síntesis, antecedentes de nanopartículas de HgI_2 y las caracterizaciones que se emplean para demostrar que las propiedades del material nanométrico cambian con respecto al material micrométrico.

3.1- Detectores de radiación ionizante

Los detectores de radiación ionizante son de gran importancia en la vida actual. Éstos se utilizan por ejemplo como contadores y espectrómetros, o en la detección de radiación en imagenología, tanto en medicina como en la industria.

Diferentes tipos de detectores han sido usados para la detección de rayos X y/o γ , siendo los primeros las películas fotográficas y detectores de ionización (cámaras de ionización, detectores proporcionales y Geiger-Müller).

Durante las últimas décadas estos detectores han sido sustituidos en la mayoría de sus aplicaciones por los detectores de centelleo sólido (NaI(Tl), CsI(Tl)) o de semiconductores "clásicos" (Si(Li), Ge intrínseco, etc.). Los detectores de semiconductores se prefieren cuando se necesita por ejemplo una buena resolución en energías pero estos detectores son costosos y requieren además trabajar a temperatura de nitrógeno líquido, lo cual complica y encarece su mantenimiento. Ambos tipos de detectores (o el resto del sistema que requieren) presentan tamaño y peso apreciables.

En los últimos años muchas investigaciones se han orientado hacia otros materiales semiconductores (semiconductores compuestos). Algunos de ellos son estudiados como fotoconductores para ser usados en imagenología directa y digital, tales como TlBr [1, 2], a-Se [3], CdTe [4-6], Hgl₂ [7-10], Pbl₂[11, 12], Bil₃[13], HgBrI [14] y PbBr₂[15], pudiéndose aplicar estos estudios a un caso particular, entre otros, como lo es la mamografía directa y digital.

Si se comparan los coeficientes de absorción para radiación X o gamma de varios de estos materiales, los haluros de metales pesados están entre los mejores candidatos para detectar estas radiaciones (por ejemplo, de energía de 59.5 keV como la emitida por el ²⁴¹Am). Estos materiales tienen elementos con convenientes números atómicos, densidad y ancho de banda de energía prohibida (entre 1.7 y 3.1 eV) que cae en el rango adecuado para detección de radiación (1.7 - 2.5 eV a 300 K). En particular, los haluros de metales pesados también presentan otros parámetros de importancia, tales como un pequeño espesor necesario para absorber la radiación, el orden de sus productos movilidad del portador x tiempo de vida media para electrones y huecos (por ejemplo, para yoduro de mercurio: $e=5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$, $h=2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}$) y una energía media para crear un par electrón-hueco real entre 4 y 5 eV, relativamente baja dados los valores de energía de banda prohibida. La pureza que puede lograrse con ellos determina resistividades de hasta $10^{14} - 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, que llevan a bajas corrientes oscuras en los detectores con ellos construidos.

Los sistemas de detección de imágenes pueden basarse en métodos directos o indirectos. Entre los métodos indirectos se encuentran los films fotográficos (placas de Rayos X) teniendo como desventajas la baja eficiencia y el no poderse almacenar los datos digitalmente; las pantallas con fósforos ($Gd_2O_2S:Tb$) o detectores de centelleo sólido ($NaI(Tl)$, $CsI(Tl)$), los cuales tienen comprometida la resolución espacial y por tanto su aplicación en imagenología, pero tienen buena eficiencia de conteo. En ellos la radiación determina la emisión de luz que es colectada por fotomultiplicadores o por fotodiodos, o últimamente por matrices de conteo, causando una señal eléctrica indirecta.

El método directo de obtención de imágenes consiste en detectar la radiación y procesar las cargas producidas ante su incidencia. La primera versión de este procesamiento se realizó con semiconductores compuestos utilizando matrices de detectores pequeños construidos a partir de monocristales. En estos sistemas al incidir la radiación se producen portadores de carga en el material semiconductor detector (electrones y huecos) que por efecto del campo eléctrico aplicado migran y son colectados por el dispositivo de imágenes digitales.

El semiconductor actúa directamente como convertidor de radiación X en corriente eléctrica, dando así una gran velocidad de respuesta eliminando todos los procesos indirectos de los demás sistemas. En la Figura 3.1 a y b se puede observar un esquema de ambos métodos y la señal que se obtiene de ambos.

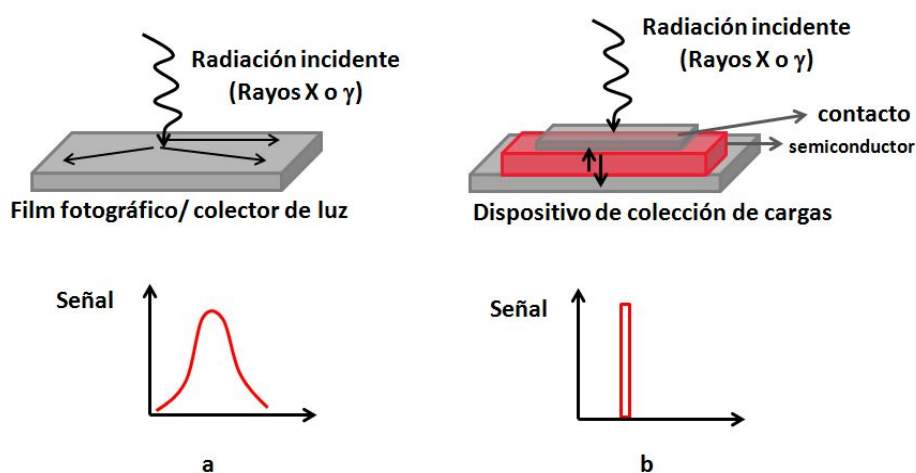


Figura 3.1 a- Esquema de detección por el método indirecto y b- Esquema de detección por el método directo

Resumiendo, estos sistemas directos y digitales de obtención de imágenes de Rayos X tienen entonces varias ventajas, tales como conveniente adquisición, archivado, transmisión y reposición de imágenes, diagnóstico asistido por computadora, imágenes a tiempo real, mejor

resolución espacial y alta eficiencia que puede reducir la dosis para imágenes equivalentes. Como consecuencia de esto se ha buscado trabajar con los métodos directos de detección, lo que implica el depósito de láminas cristalinas de semiconductores sobre una matriz de adquisición de imágenes.

3.2- Yoduro de mercurio

Como se mencionó anteriormente uno de los materiales más estudiados para detector de radiación ionizante es el yoduro de mercurio (HgI_2).

El yoduro de mercurio presenta variadas fases cristalinas. Entre estas fases se encuentra la tetragonal o α estable a temperatura ambiente, que pertenece al grupo espacial $P4_1/nmc$ (Nº 137). La Figura 3.2 muestra la celda unidad de una red de $\alpha\text{-HgI}_2$. Esta celda contiene dos moléculas de HgI_2 donde dos átomos de Hg están localizados en las posiciones $(0,0,0)$ y $(1/2,1/2,1/2)$ y cuatro átomos de I en las posiciones $(0,1/2,u)$, $(1/2,0,u)$, $(0,1/2,1/2u)$ y $(1/2,0,1/2-u)$ con $u = 1.74 \text{ \AA}$ [16].

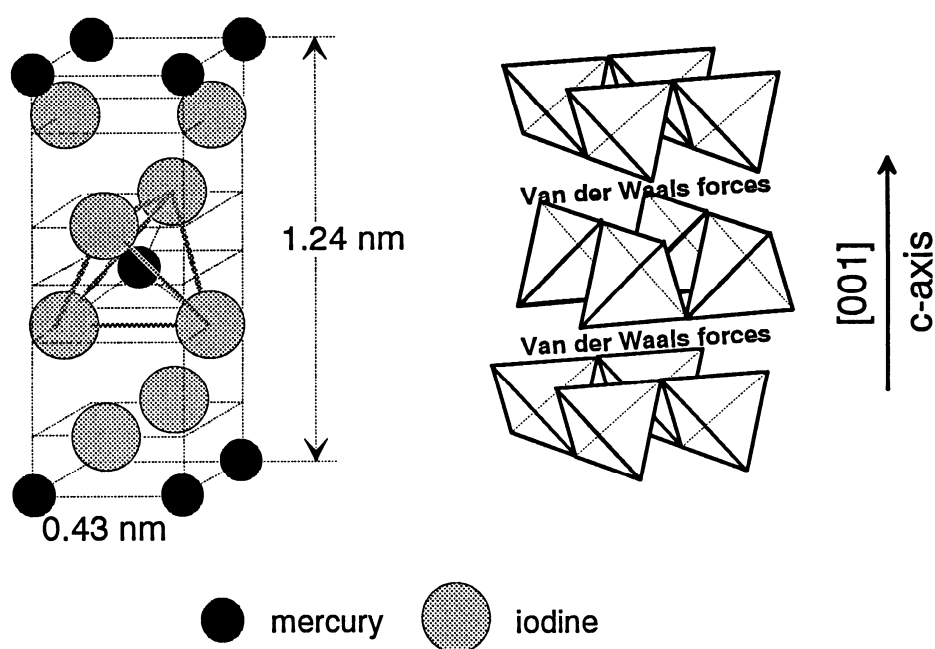


Figura 3.2 Celda unidad del $\alpha\text{-HgI}_2$ con coordinación tetraédrica $[\text{HgI}_4]$ mostrada en el átomo central de Hg (izquierda). El tetraedro $[\text{HgI}_4]$ se une por las esquinas formando láminas paralelas al plano $(0\ 0\ 1)$ y son mantenidas juntas por fuerzas de Van der Waals (derecha).

Imagen obtenida de la referencia[17]

La celda unidad se construye con un átomo de mercurio coordinado tetraédricamente por cuatro átomos de yodo. Los tetraedros $[HgI_4]$ levemente distorsionados están unidos por las puntas formando láminas paralelas al plano $(0\ 0\ 1)$, cada lámina consiste a su vez de tres capas cúbicas de átomos I-Hg-I. Las capas se mantienen juntas debido a fuerzas débiles del tipo Van der Waals.

Este compuesto ha sido estudiado desde hace décadas para detector de radiación ionizante. En un principio se estudió el crecimiento de sus monocristales, existiendo reportes sobre diferentes métodos para su obtención. Algunos de ellos son el crecimiento en solución por evaporación de solvente [18], a partir del vapor con el empleo de dedo frío [19] entre otros. También ha sido estudiado el crecimiento de películas cristalinas de este compuesto sobre diferentes sustratos como vidrio, monocristales de HgI_2 , vidrio-ITO, etc [20, 21].

3.3- Propiedades y crecimiento de películas cristalinas

Una película es una estructura sólida, continua, soportada o no sobre un sustrato que puede considerarse bidimensional. En función de su estructura se las puede clasificar en amorfas, sin orden interno, o cristalinas, y con un cierto grado de ordenamiento interno. A su vez en función de ese grado de ordenamiento se pueden subclassificar en policristalinas, texturizadas u orientadas y epitaxiales o monocristalinas. Una película policristalina es aquella en la cual sus microcristales están orientados al azar (Figura 3.3 a), mientras que en una película texturizada u orientada (Figura 3.3 b), sus microcristales están orientados en uno o dos de sus ejes cristalográficos. Finalmente en una película epitaxial o monocristalina (Figura 3.3 c), sus microcristales están orientados de acuerdo a los tres ejes cristalográficos [22].

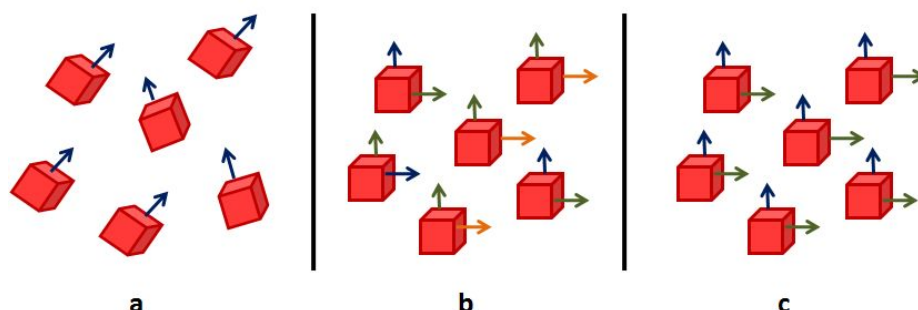


Figura 3.3 Esquema de orientación de los cristales en una película. a- policristalina, b- orientada, c- epitaxial o monocristalina

El proceso de crecimiento de películas cristalinas implica varias etapas, entre las que se destacan la nucleación, la coalescencia y el crecimiento posterior o sobrecrecimiento.

La primera etapa es el primer paso en cualquier transformación de fase incluida la cristalización, y es prerequisite para que ésta se pueda llevar a cabo. Existen dos casos principales de nucleación. La nucleación homogénea se da por ejemplo cuando se forma espontáneamente un núcleo en el seno de un sistema supersaturado o sobreenfriado, mientras que la nucleación heterogénea sucede si ese núcleo se forma en la interfase, como puede ser un sustrato, partículas extrañas, etc.

A continuación se describe la nucleación en fase gaseosa brevemente por ser un proceso importante en la orientación de la película cristalina en el caso de la deposición física de vapor.

3.3.1- Nucleación cristalina sobre sustratos amorfos

Nucleación homogénea

Gibbs fue el primero en demostrar que la formación de un cristal (en este caso un núcleo de forma esférica de radio R) en un ambiente supersaturado conlleva una dificultad termodinámica. Esta diferencia de potencial termodinámico determina además el radio crítico de la partícula. Este radio indica el mínimo tamaño que deben tener los núcleos para que proceda su crecimiento; de ser menores, éstos no son estables y se desintegran no lográndose la nucleación. Al agregado con un radio que es igual al radio crítico se le llama núcleo crítico y presenta el siguiente valor:

$$R_c = \frac{2\Omega\alpha}{\Delta\mu} \quad (1)$$

Donde: $\Delta\mu$ es la diferencia de potencial químico (en este caso la supersaturación, inicial en la fase vapor y final en la fase condensada); Ω corresponde al volumen atómico o molecular y α es la energía libre de superficie.

De la ecuación 1 se desprende que la superación de este radio crítico depende fuertemente de la supersaturación o del sobreenfriamiento (diferencia de potencial químico). Por tanto, existe una supersaturación crítica por debajo de la cual prácticamente no existe nucleación y por sobre la cual ésta se da vigorosamente [22]. Para el caso de núcleos isotrópicos, con las debidas consideraciones del caso la dependencia establecida para alcanzar la nucleación es la misma.

Nucleación heterogénea

Este tipo de nucleación es la que se da en el proceso de crecimiento, por ejemplo, de una película sobre un sustrato a partir del vapor, como lo es el caso del crecimiento por deposición física de vapor.

Ahora la nucleación ya no es igualmente probable en todos los puntos de la superficie y la diferencia de potencial termodinámico depende además, del ángulo que forma el núcleo con el sustrato (“wetting angle”), de $\Delta\mu$ la diferencia de potencial químico, α_{SS} energía de interfase entre el núcleo en crecimiento y el sustrato, α_{SM} energía de interfase entre el sustrato y el medio de crecimiento, y α energía de interfase entre la película en crecimiento y el medio.

El radio crítico es el mismo que para un núcleo creciendo libremente a una supersaturación ($\Delta\mu$) dada; de lo que se concluye que el equilibrio sobre una superficie depende exclusivamente de la curvatura del núcleo y no de la forma de la superficie donde se esté formando, así sea una esfera completa o una truncada [23].

La nucleación heterogénea es siempre más favorable que la homogénea, en el caso más extremo de nucleación heterogénea, se observa que ésta ocurre aún bajo condiciones de saturación nula o subsaturadas, debido a la no existencia de barrera de potencial. Este factor fue determinante para el desarrollo de la Maestría en Química “Crecimiento epitaxial de films de HgI_2 en fase vapor, en el rango 50 -100 μm ” donde se estudió la nucleación de HgI_2 sobre sustratos de vidrio por el método PVD. Por tanto, este factor fue de gran influencia en el desarrollo de este Doctorado que toma como punto de partida gran parte de los resultados alcanzados por el trabajo mencionado.

Hasta aquí se ha detallado brevemente la termodinámica de los tipos de nucleaciones (homogénea y heterogénea) que se dan en fase vapor por ejemplo. Sin embargo, para el desarrollo de esta Tesis también utilizamos nucleación mecánica, donde empleamos nanopartículas que son depositadas sobre sustratos de vidrio por la técnica de spin coating. En este último caso estrictamente no se da la nucleación sobre el sustrato, lo que implicaría obtener una solución saturada del semiconductor (en este caso HgI_2) para luego ser depositada por spin coating sobre un sustrato y que por evaporación del solvente (alcanzando la supersaturación) se diera la nucleación. Entonces, el procedimiento realizado en esta Tesis solamente implica el uso de una suspensión de las nanopartículas para luego ser depositadas sobre el sustrato y la eliminación del solvente por evaporación.

Se ha encontrado en bibliografía el uso de la técnica de spin coating para nuclear por ejemplo semiconductores orgánicos sobre sustratos de silicio, implicando la disolución del semiconductor en un solvente y por tanto la nucleación sobre el Si [24], pero no resulta ser una técnica ampliamente empleada para obtención de nucleaciones sobre sustratos amorfos.

3.3.2- Coalescencia de nucleaciones cristalinas

El proceso por el cual los núcleos se unen para luego formar un film continuo se denomina coalescencia.

Existen varios mecanismos por los cuales los agregados (núcleos) pueden moverse para coalescer, ellos son, movilidad de agregados, maduración de Ostwald y maduración directa o sinterizado.

Durante la movilidad de núcleos, los núcleos migran sobre el sustrato como una entidad y logran la coalescencia como resultado de colisiones entre ellos, consecuencia del movimiento browniano. Mediante este mecanismo el sistema gana en términos de energía debido a que la energía de superficie de las partículas que coalescen es menor en comparación a la suma de las energías de superficie de los agregados por separado. La movilidad de los agregados es térmicamente activada y es más rápida cuanto más pequeños son los agregados.

El segundo modo, maduración de Ostwald, es consecuencia del efecto Gibbs-Thompson, debido a esto las entidades que migran son los átomos libres y de esta forma los agregados pequeños pierden átomos en la superficie del sustrato, mientras los agregados mayores los capturan.

El último mecanismo mencionado, la maduración directa, se da mediante el desprendimiento de átomos de las partículas pequeñas que son capturados por las mayores como resultado de atrapado directo. Este modo involucra islas en contacto, donde se forma un cuello entre ellas, el que luego se ensancha cuando los átomos son transportados a esa región para reducir la energía de superficie total. En la Figura 3.4 se muestran los esquemas de cada una de las coalescencias descritas previamente.

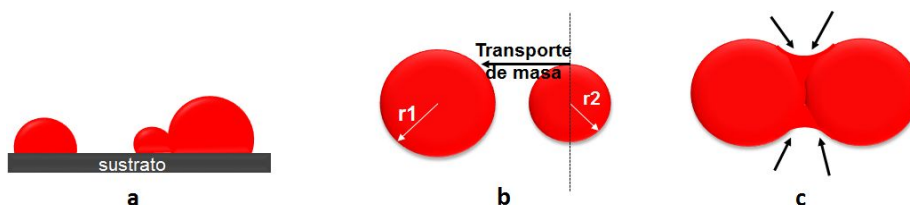


Figura 3.4 Modos de coalescencia, a- migración de agregados, b- Maduración de Ostwald, c- maduración directa. Figura adaptada de[22]

Las partículas durante cualquiera de los modos de coalescencia poseen dos tipos de movimiento: de rotación y de traslación. Los últimos pueden ser descritos por características cuantitativas como ser coeficientes de difusión, distancias de migración y cantidades de material transferido [22].

Al finalizar el proceso de coalescencia de una nucleación, por ejemplo por deposición física de vapor sobre sustratos de vidrio, se forma una red que consiste en cristales conectados, y algunos huecos entre ellos. Son estos huecos los que finalmente serán completados mediante el crecimiento posterior para la obtención de una película continua.

3.3.3- Crecimiento posterior de películas cristalinas por deposición física de vapor (PVD)

En las décadas de los 60 y 70 debido al desarrollo de la electrónica y en particular de latecnología de semiconductores, se hizo imprescindible el desarrollo de métodos de crecimiento demateriales cristalinos para esta aplicación; entre los numerosos métodos, el crecimiento en fasevapor se destaca por su gran desarrollo.

Este grupo comprende técnicas que poseen en común el hecho de que la sustancia estransportada hacia el cristal o película en crecimiento bajo la misma forma química que su vapor, noimplicando reacciones químicas. Dependiendo de la sustancia a cristalizar su vapor consistirá enátomos o moléculas, así como también asociaciones de éstas en agregados.

Existen muchas clasificaciones de las técnicas de crecimiento de cristales y películas por "Physicalvapor deposition" (PVD). Aún no existe unanimidad de criterio para clasificar estas técnicas y aquí nos centraremos únicamente en la cristalización en sistema cerrado, según la clasificación de A. Chernov [23].

El método de PVD implica el pasaje de la sustancia a cristalizar desde el estado sólido a la fase vapor por medio de un proceso térmico. Estos procesos se pueden llevar a cabo en sistemas cerrados o en flujo. En un sistema cerrado, la ampolla o sistema de crecimiento donde ocurre la cristalización se carga con la sustancia acrecer, y luego las diferentes secciones de la ampolla se calientan a diferentes temperaturas. La cristalización se logra debido a la dependencia con la temperatura de la presión de vapor de equilibrio. Una vez establecido el mencionado equilibrio la concentración de la sustancia a cristalizar es mayor en la zona más caliente estableciéndose de este modo un gradiente de concentración. Este gradiente es el

responsable de transportar la sustancia a lo largo de la ampolla desde la zona de fuente hacia la zona más fría, denominada zona de cristalización, donde el vapor está supersaturado y entonces puede cristalizar. Se distinguen tres casos, uno donde se coloca la sustancia a cristalizar en la ampolla y luego se realiza vacío, otro en el que la ampolla se evacúa y se llena con un gas inerte además de la sustancia a cristalizar, de manera de obtener una atmósfera controlada y otro donde la ampolla se llena con un gas (que no reacciona con la sustancia) con el propósito de modificar o mantener la estequiometría o de actuar como dopante.

El mecanismo de transporte de masa que tiene lugar: flujo molecular, difusión o convección, depende de las presiones totales y parciales que se establezcan en la ampolla. La convección sólo tiene lugar cuando el sistema es vertical, y el gradiente de temperatura del sistema es tal que es positivo hacia arriba.

Cuando el crecimiento se realiza a baja presión total, el camino medio de las partículas es mayor que el tamaño de las ampollas típicas. De esta forma la velocidad de transporte de las partículas individuales a lo largo de la ampolla es alta, pero la concentración de la sustancia en la ampolla es baja, entonces la velocidad total promedio de crecimiento es también baja, aunque ésta se incrementa en proporción a la presión de vapor.

La supersaturación en la cristalización en sistemas cerrados depende de manera directa de la relación entre presión de equilibrio en la fuente y en la zona de cristalización, si se asume que el equilibrio de cristalización se establece en ambas zonas.

Por su simplicidad este método es usado como modelo para estudiar mecanismos de cinética de crecimiento de cristales desde la fase vapor. La Figura 3.5 muestra un esquema del sistema de crecimiento descrito.

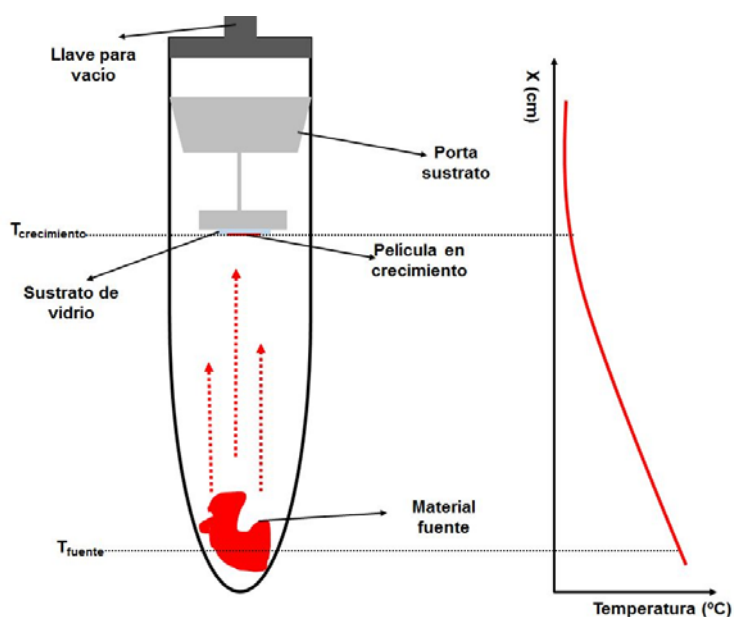


Figura 3.5 Esquema del sistema de crecimiento posterior empleado para el crecimiento de películas en esta Tesis y perfil de temperatura en el sistema

3.4- Nucleación y crecimiento de películas orientadas de yoduro de mercurio sobre sustratos amorfos

Se ha estudiado el crecimiento de películas de yoduro de mercurio principalmente por el método de deposición física de vapor y sus variantes. Este método ha sido seleccionado por varios grupos de investigación debido a las propiedades físicas de compuesto HgI_2 (como su alta presión de vapor por debajo de su punto de fusión y el cambio de fase a 400 K).

Weiguang Yang et al. han reportado el crecimiento de films altamente orientados, empleando el método de PVD asistido por ultrasonido. Las películas fueron crecidas sobre sustratos de vidrio recubiertos con óxido de indio y estaño (ITO). En su trabajo demostraron que los microcristales de la película crecen con mayor preferencia a lo largo del eje *c* con mayor frecuencia de ultrasonido (59 KHz) y mayor temperatura de sustrato (80 °C). En la Figura 3.6 se observan imágenes de SEM de los films obtenidos a 80 °C de temperatura de fuente, sin ultrasonido, con 40 KHz y con 59 KHz de frecuencia. En la Figura 3.7 se observa una gráfica de % de textura en función de la temperatura de fuente, de donde se desprende que la mayor textura se alcanza con asistencia de ultrasonido y a la mayor temperatura de sustrato. Ambas Figuras mencionadas fueron adaptadas de la referencia [25].

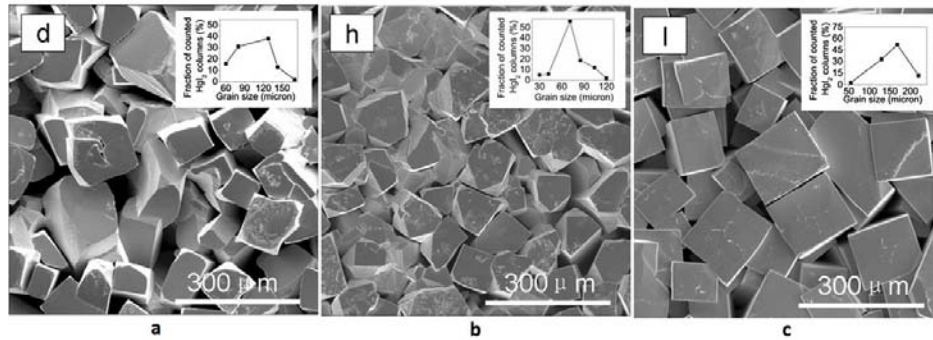


Figura 3.6 Imágenes de SEM de películas de HgI_2 crecidas por PVD a 80 °C de temperatura de fuente: a- sin ultrasonido, b- con ultrasonido de 40 KHz y c- con ultrasonido de 59 KHz

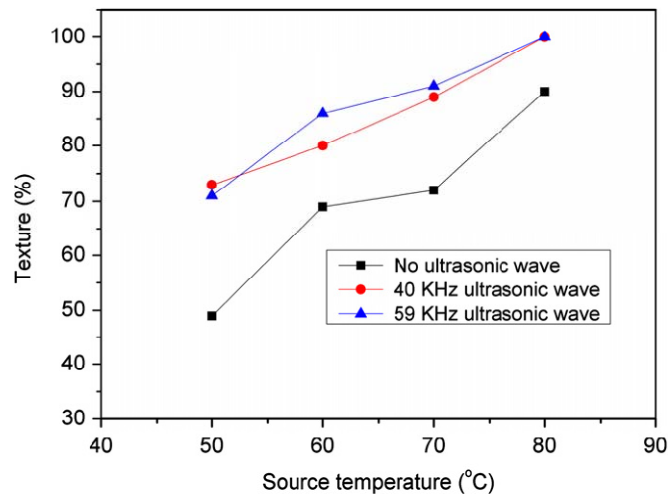


Figura 3.7 Textura (%) en función de la temperatura de fuente para las películas de HgI_2 crecidas con y sin ultrasonido

Schieber y Zuck publicaron en el año 2003 la caracterización de películas policristalinas crecidas sobre sustratos de vidrio recubiertos con ITO por el método de deposición física de vapor. En la Figura 3.8 se puede observar una microscopía electrónica de barrido de un corte transversal de la película y el difractograma de polvo correspondiente, que muestra la orientación preferencial de la película en el plano (0 0 1). Correlacionaron la mejora en las propiedades eléctricas y de transporte de carga con esta orientación preferencial. Por ejemplo, la movilidad de electrones (n) y de huecos (p) para la película orientada es de $\mu_n = 88 \text{ cm}^2/V.s$ y $\mu_p = 4.1 \text{ cm}^2/V.s$ y de 46 y $3.8 \text{ cm}^2/V.s$ respectivamente para la película no orientada[26].

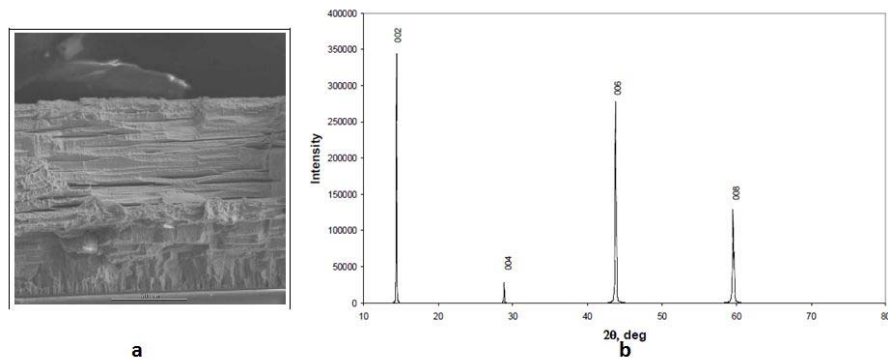


Figura 3.8 a- Microscopía electrónica de barrido de una película de HgI_2 crecida sobre sustrato de vidrio con ITO por PVD y b- difractograma de la película mostrada en a. Figura adaptada de [26]

Por otro lado, el Grupo de Semiconductores Compuestos también ha estudiado la obtención de películas orientadas de HgI_2 sobre sustratos amorfos. En el año 2004 reportaron la obtención de películas de HgI_2 crecidas sobre vidrio con depósito de paladio por PVD con una textura relativa al plano $(0\ 0\ 1)$ de 0.94. Esta textura posee un valor de 1 cuando el diagrama de difracción de polvo de rayos X únicamente posee picos correspondientes a los planos $(0\ 0\ l)$. En la Figura 3.9 a se puede observar una microscopía óptica de la película y en la Figura 3.9 b los difractogramas de rayos X de la película de HgI_2 y del HgI_2 en polvo.

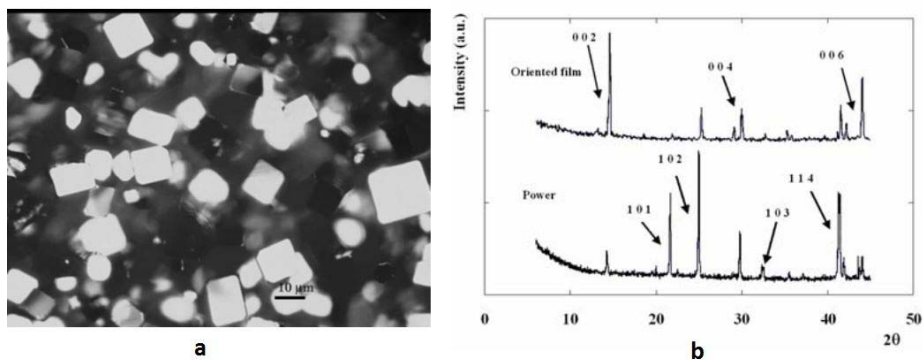


Figura 3.9 a – Microscopía óptica de una película orientada de HgI_2 , b- difractogramas de polvo de rayos X de la película mostrada en a y de HgI_2 en polvo. Figura adaptada de [8]

En este trabajo, se obtuvo un valor de resistividad de $1.5 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, el valor más alto reportado para películas de HgI_2 [8].

Respecto a la nucleación del yoduro de mercurio (especialmente sobre sustratos amorfos) se ha encontrado en literatura, únicamente lo estudiado por el Grupo de Semiconductores Compuestos [22, 27] y por el Grupo del Dr. Weimin Shi [28].

Por un lado, el trabajo de Weimin Shi *et al.* se ha basado en el empleo del método de deposición vertical, donde se sintetizan semillas de HgI_2 a partir de mercurocromo, una solución de yoduro y etanol; el sustrato recubierto con ITO se sumerge en el vaso de reacción con agitación magnética constante. Una vez obtenida esta capa, el sustrato con el depósito es sometido a un tratamiento térmico para mejorar la calidad de las semillas. Luego se crece la película de HgI_2 por el método de deposición física de vapor por pared caliente (HWPVD de Hot Wall Physical Vapor Deposition). En la Figura 3.10 a- se observa una imagen de AFM de una capa de semillas que fue realizada con 3 deposiciones. El diámetro promedio de las semillas es de 30 nm. A esta capa de semillas se le realizaron estudios de absorbancia UV-Vis (espectro mostrado en la Figura 3.10 b), obteniéndose a partir de éste un valor de ancho de banda de energía prohibida de 2.04 eV.

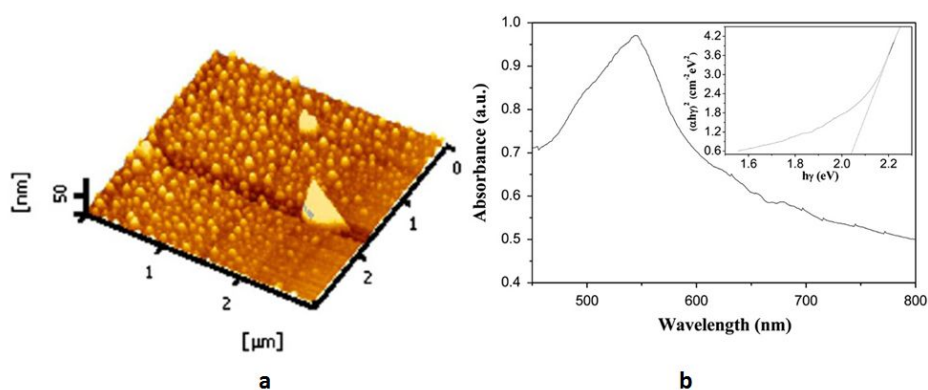


Figura 3.10 a- Imagen de AFM de una capa de semillas obtenida con 3 deposiciones, b- espectro UV-Vis de la capa mostrada en a. Adaptada de [28]

En la Figura 3.11 a- se puede ver una película crecida sobre esta capa y en la b- de una película crecida sin capa de semillas.

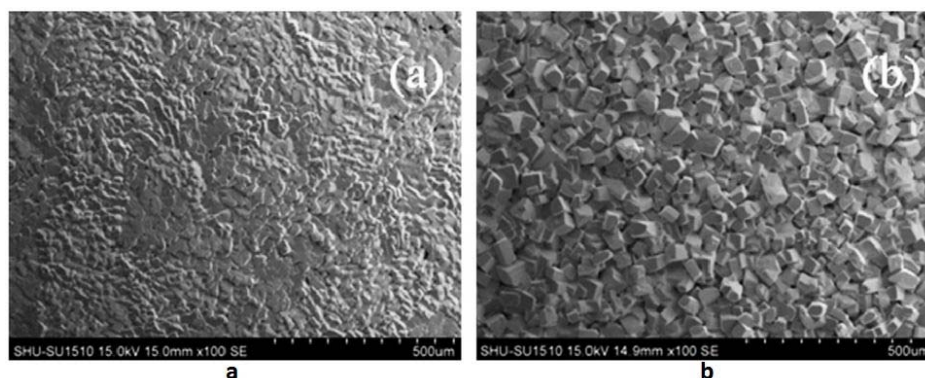


Figura 3.11 a- Imagen de SEM de una película policristalina de HgI_2 crecida sobre una capa de semillas obtenida mediante 3 deposiciones, b- película policristalina de HgI_2 crecida sin capa de semillas.

Adaptada de [28]

La película policristalina con la capa de semillas de 3 depósitos tiene menor dispersión de tamaño, mayor densidad, una superficie menos rugosa y orientación a lo largo del eje *c* mucho mayor que la correspondiente sin capa de semilla. Una vez construidos los detectores con ambas películas, Weimin Shi *et al.* demostraron que la corriente oscura es menor para el detector construido con la película con capa de semillas, la más orientada.

Por otro lado, al momento de comenzar esta Tesis, el único trabajo encontrado sobre nucleación de HgI_2 , de nuestro conocimiento, fué el trabajo de Maestría en Química desarrollado por Ana Lía Noguera que consistió en el estudio de la nucleación de HgI_2 sobre sustratos de vidrio por el método de PVD [22]. A partir de los resultados obtenidos se concluyó que las mejores condiciones para obtener nucleaciones en la fase tetragonal (alfa, roja) del HgI_2 es trabajando a supersaturaciones cercanas a cero. Sin embargo, en las condiciones empleadas se obtuvieron “núcleos” que en realidad eran agregados (de tamaños del orden de micras) y además la separación entre estos agregados era demasiado grande para que se diera la coalescencia [27]. A raíz de estos estudios, se derivó a que el mecanismo para disminuir el tamaño de los “núcleos” debía ser trabajando por PVD a mayores temperaturas y por tanto a mayor vacío. Como alternativa el GSC, comenzó a estudiar la posibilidad de emplear NP como núcleos. Para ello sería necesaria su síntesis, caracterización y luego su deposición por ejemplo mediante deep coating, spin coating, etc. sobre un sustrato. Es por ello que a continuación se expone el tema nanomateriales, métodos de síntesis y caracterizaciones, a fin de dar elementos para la obtención de NP de yoduro de mercurio.

3.5- Nanomateriales

La Nanotecnología se emplea para describir la creación y explotación de materiales con al menos una dimensión que se encuentre en el rango nanométrico, con propiedades estructurales entre aquellas que tienen los átomos individuales y los materiales en “bulk”. Muchas veces se emplea como límite a este rango el valor de 100 nm, sin embargo este valor es arbitrario dependiendo muchas veces del autor/investigador.

Las propiedades de los materiales de dimensiones nanométricas son significativamente diferentes de aquellas de los átomos, así como de los materiales “bulk”. Por tanto, controlando las estructuras a escala nanométrica, se pueden controlar sus propiedades y llevar a una nueva ciencia así como a nuevos dispositivos y tecnologías.

Como consecuencia de este desafío, ha habido un crecimiento pronunciado de la nanociencia en las últimas décadas y principalmente en los últimos años, debido a la disponibilidad de estrategias para la síntesis de nanomateriales y de herramientas para su caracterización y manipulación. Se han descubierto variados métodos de síntesis de nanopartículas, nanotubos y nanocables, y sus ensamblajes. Esto implicó el descubrimiento y la síntesis de nanoestructuras de una gran variedad de materiales inorgánicos además de las de carbono. Se han preparado arreglos ordenados y superestructuras de nanocristales de metales y semiconductores, polímeros nanoestructurados formados por bloques poliméricos autoensamblados, entre otros.

Sin embargo, no debemos olvidar que no todo en la nanociencia es nuevo. Muchas tecnologías ya existentes utilizan procesos a escala nano, como por ejemplo, la catálisis, la fotografía, etc. Lo nuevo en esta ciencia es nuestra capacidad para sintetizar, organizar y adaptar materiales a nanoescala. Muchos métodos han sido desarrollados y otros adaptados para obtener materiales con dimensiones nanométricas [29]. A continuación se mencionan las dos categorías principales de síntesis de nanomateriales, “Top down” y “Bottom up” y se detallan en profundidad los métodos de síntesis seleccionados para el desarrollo de esta Tesis.

3.5.1- Métodos de síntesis de nanomateriales

Los métodos de síntesis de nanopartículas/nanomateriales se clasifican en dos grandes categorías; de “arriba hacia abajo”, “Top-Down” y desde “abajo hacia arriba”, “Bottom-up”. Como lo dice su nombre, “Top-down”, esta categoría implica la obtención de un material nanométrico partiendo de un material de mayor tamaño.

Dentro de esta categoría a su vez existen diferentes maneras para obtener el tamaño requerido, por ejemplo dentro del “top-down” se encuentran el desgaste y molienda. Estos dos métodos involucran ciclos térmico-mecánicos que dan como resultado una distribución de tamaño bastante grande (entre 10 y 1000 nm), forma o geometría de partículas no uniforme, impurezas, entre otras. Entre las aplicaciones de este método se destacan los nanocompuestos y los materiales bulk nano-granulados.

Por otro lado, la obtención de nanocompuestos a partir de las técnicas que implican el método “Bottom-up” incluyen las síntesis via pirolisis, en fase gaseosa, reacciones hidrotérmicas y solvotérmicas, fabricación sol-gel, y síntesis en fase líquida incluyéndose aquí las síntesis en solución. A su vez, estas técnicas pueden clasificarse según la fase en la que se realizan, por ejemplo las síntesis en fase gaseosa (pirolisis, deposición química de vapor, etc.), las síntesis en fase líquida como la síntesis solvotérmica (incluyendo la hidrotérmica), sol-gel, en medio de micelas, en solución, etc [30]. En la Figura 3.12 se puede observar un esquema mostrando esta clasificación.

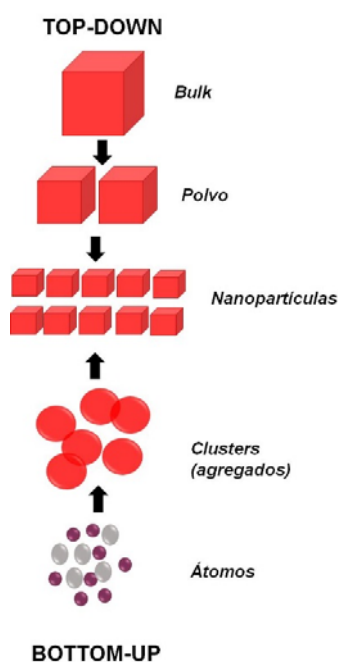


Figura 3.12- Representación esquemática de los procesos de síntesis de nanomateriales “top-down” y “bottom-up”

Para la síntesis de nanopartículas de HgI_2 se han seleccionado únicamente métodos de obtención de nanopartículas en fase líquida, (según la clasificación mencionada previamente), crecimiento en solución. Específicamente se han empleado los métodos de crecimiento en

solución en solvente no coordinante y crecimiento con tratamiento hidrotérmico. También se experimentaron los métodos solvotérmicos y con calentamiento por microondas no dando resultados alentadores ninguno de los dos métodos en las condiciones utilizadas.

3.5.2- Crecimiento en solución de nanomateriales-nanocristales

Una de las principales necesidades para poder desarrollar las aplicaciones de los nanomateriales mencionadas previamente, es la habilidad para la obtención de nanocristales del tamaño requerido y con una distribución de tamaño y morfología controladas. Uno de los métodos que se emplea para esto es la ruta de síntesis en solución, debido a su fácil implementación y alto grado de flexibilidad. La principal dificultad con este método es que la dependencia del tamaño medio y la distribución de tamaño de las nanopartículas obtenidas con los parámetros de la reacción aún no son comprendidas en detalle. Por lo tanto, las condiciones óptimas de reacción para muchos materiales que no han sido estudiados en profundidad se hallan de una manera empírica e intuitiva.

La cinética de este tipo de crecimiento (de un sólido a partir de una solución), que es el método químico más popular para producir una amplia variedad de sistemas con dimensiones en el rango de nanómetros ha sido poco investigada, pero se conoce que el crecimiento en solución de nanocristales involucra dos procesos importantes, la nucleación seguida del crecimiento del nanocristal. Estos dos aspectos serán brevemente discutidos a continuación.

3.5.2.1- Teoría de la nucleación y mecanismos de crecimiento de nanocristales en solución

La Mer y colaboradores estudiaron el mecanismo de la nucleación y el crecimiento para la formación de coloides o nanocristales a partir de un medio homogéneo supersaturado. El mecanismo descrito por La Mer sugiere que la síntesis de un coloide debe ser diseñada de una manera tal que la concentración aumente rápidamente, subiendo por encima de la concentración de saturación por un período de tiempo corto, en ese momento, un impulso de nucleación ocurre con la formación de un gran número de núcleos. Estos núcleos crecen rápidamente disminuyendo la concentración por debajo del nivel de nucleación, mientras que permiten que las partículas crezcan a una velocidad que está determinada por el paso más lento en el proceso de crecimiento, por ende separando en el tiempo el proceso de nucleación y crecimiento.

La idea clave de separar los procesos de nucleación del crecimiento es usualmente empleada para obtener partículas monodispersas. Actualmente, en la mayoría de los casos, las síntesis se realizan mezclando los reactivos juntos, frecuentemente inyectando uno de los componentes en el otro en un período de tiempo corto. Esto es para asegurarse que toda la nucleación se lleve a cabo en un período de tiempo corto, seguido por un proceso de crecimiento mucho más lento, intentando de este modo separar los dos procesos temporalmente.

La distribución final de tamaños será determinada mayoritariamente por el tiempo durante el cual los núcleos formados comienzan a crecer. Entonces, si el crecimiento de las partículas durante la nucleación es despreciable comparado con el crecimiento subsecuente (todas las partículas nuclean casi simultáneamente), su historia de crecimiento será casi la misma, y su tamaño final debería ser más uniforme. Por otro lado, si el proceso de nucleación persiste durante el crecimiento de las partículas, su historia de crecimiento diferirá demasiado una de la otra, y el control de la distribución de tamaño será más difícil [31, 32].

En la Figura 3.13 se puede observar la gráfica de La Mer que ayuda a visualizar la barrera energética que induce la nucleación.

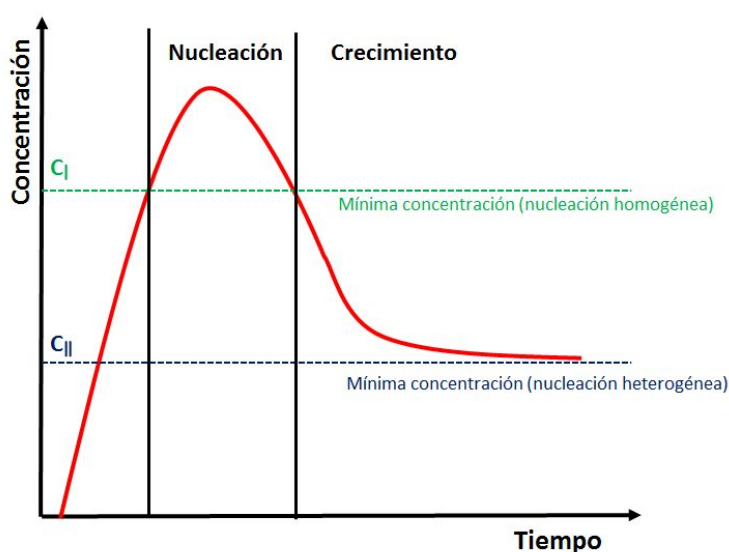


Figura 3.13- Gráfica de La Mer; supersaturación en función del tiempo. Adaptado de referencia [31]

La barrera energética para la nucleación homogénea se puede interpretar termodinámicamente como el cambio en la energía libre de Gibbs en la formación de cristales esféricos de radio r y sigue la expresión mostrada a continuación:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V \quad (2)$$

Donde: γ es la energía de superficie por unidad de área (siempre positiva) y $\Delta G_V = -RTLn\frac{S}{V_m}$ (3) es el cambio de energía libre entre los monómeros en solución y la unidad de volumen del cristal en bulk (negativo mientras que la solución se mantenga supersaturada). Si se grafica ΔG_V en función de r , esta gráfica presenta un máximo ($d\Delta G/dr=0$), llamado radio crítico r_c , que es el mínimo radio de la partícula que puede crecer espontáneamente en la solución supersaturada (análogo al radio crítico definido en la sección 3.3.1 para crecimiento a partir del vapor):

$$r_c = \frac{2\gamma V_m}{RTLnS} \quad (4)$$

Dónde V_m es el volumen molar del material en bulk y S la supersaturación de la solución.

Esta ecuación impone la primera condición necesaria de la supersaturación para la nucleación homogénea. Como r_c es el radio mínimo que persistirá y no se disolverá en la solución, S debe ser lo suficientemente alta (concentración más alta que la concentración “ C_I ” en la Figura 3.12) para que r_c sea más pequeño que el tamaño del cristal embrión que forma el núcleo en el proceso de nucleación homogénea.

En el proceso de nucleación homogénea, los núcleos aparecen en una solución homogénea sin ninguna semilla para nucleación heterogénea; la barrera termodinámica requerida para ese proceso es mayor que la requerida para nucleación heterogénea, debido a la ausencia de objetos extraños o frontera de fases que puedan disminuir la contribución efectiva de la energía de superficie. Por lo tanto, la nucleación heterogénea (por ejemplo, crecimiento de material sobre un núcleo pre-existente) puede ocurrir a supersaturaciones más bajas (concentración C_{II} en la Figura 3.13) o a menor temperatura que la nucleación homogénea.

La nucleación heterogénea tiene un menor ΔG :

$$\Delta G_{hetero} = \Delta G_{homo} \cdot f(\theta) \quad (5)$$

Donde θ es el ángulo de contacto entre el cristal nucleando y la superficie existente y depende de la habilidad del material en crecimiento de unirse al sustrato (incrementándose con la disminución de la tensión superficial).

La nucleación ocurre durante un tiempo en el cual la concentración de monómero es constante. Con el tiempo, el crecimiento superficial de los agregados comienza a ocurrir mermando el suministro de monómero. Cuando la concentración del monómero cae por debajo del nivel crítico para la nucleación (nivel de supersaturación crítica), la nucleación finaliza.

Realizaremos un análisis general del proceso de crecimiento ya que es importante para entender la síntesis de nanocristales.

En general, la relación superficie-volumen en partículas pequeñas es alta. Como resultado de la mayor superficie presente, se observa que el exceso de energía superficial se vuelve muy importante constituyéndose en un porcentaje no despreciable a la energía total. Por tanto, para una solución que inicialmente no se encuentra en un equilibrio termodinámico, el mecanismo que permite la formación de partículas más grandes a expensas de partículas más pequeñas, reduce la energía superficial y juega un papel clave en el crecimiento de nanocristales. Una partícula coloidal crece como una secuencia de difusión de monómeros hacia la superficie seguida por una reacción del monómero en la superficie del nanocristal. Los efectos que embastecen (o engrosan) a las partículas, controlados ya sea por el transporte de masa o por la difusión, normalmente son llamados procesos de maduración de Ostwald. Este proceso de maduración de Ostwald limitado por la difusión es el mecanismo de crecimiento que predomina y fue cuantificado por Lifshitz y Slyozov, seguido por un trabajo de Wagner y es conocido como la teoría LSW[33].

El proceso de difusión está dominado entonces por la energía superficial de la nanopartícula. Asumiendo que el radio medio de la nanopartícula es r , la fase líquida se considera que tiene una concentración uniforme de monómero en supersaturación, y que el flujo de monómero en la superficie esférica de radio x (radio de difusión alrededor de la nanopartícula) es J . Este flujo J puede ser igualado a la velocidad de consumo de monómeros en la superficie de la partícula y depende de la concentración de monómero en la superficie de la misma. Sin embargo, como es difícil medir esta concentración, asumimos que $\frac{dr}{dt} = \frac{JV_m}{4\pi r^2}$ y como el radio de difusión normalmente es del orden de micras y el de la partícula del orden de nanómetros, obtenemos la siguiente expresión:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2\sigma V_m^2 C_\infty}{RT \left(\frac{1}{D} + \frac{1}{k_d r}\right)} \frac{\left(\frac{1}{r_b} - \frac{1}{r}\right)}{r} \quad (6)$$

Dónde: k_d es la constante de velocidad de una reacción de deposición de primer orden; C_∞ es la concentración de una partícula plana; σ es la energía interfacial; V_m es el volumen molar y R la constante universal de los gases.

De la ecuación diferencial (6) surgen los diferentes comportamientos de crecimiento.

Por un lado se encuentra la Teoría de *Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW)* que establece que el crecimiento se ve limitado únicamente por la difusión (cuando $D \ll k_d r$) y que se basa en diferentes suposiciones como por ejemplo:

- Examina el crecimiento de partículas esféricas en un medio supersaturado

- Las partículas crecen o disminuyen de tamaño solo en relación al campo medio de concentración establecido en el infinito
- La masa total del soluto se conserva
- La distribución de tamaños de la fase en crecimiento bajo las suposiciones de ser esféricas es caracterizada solamente por una distribución de radios en términos de una función continua, válida únicamente en el límite de un número suficientemente grande de partículas para justificar la descripción de continuidad.
- Los procesos tales como la nucleación y la agregación que inducen nuevas partículas son despreciable.

Existe otro importante proceso en el crecimiento de cualquier partícula que es la reacción en la superficie donde las unidades de las partículas que están difundiendo se asimilan en el nanocrystal en crecimiento. Este proceso se da en el caso opuesto al anterior, cuando $D \gg k_d r$, por tanto, el crecimiento se ve limitado por la reacción de los monómeros en la superficie.

Los dos casos mencionados anteriormente son casos límite, sin embargo, en la práctica se espera que ambos procesos, difusión y reacción superficial sean los que contribuyen al proceso de crecimiento del nanocrystal, siendo por tanto muy difícil obtener la caracterización completa y genérica del sistema en crecimiento [31, 34].

Para la obtención de nanopartículas de yoduro de mercurio se han seleccionado métodos que implican el crecimiento de nanocrystal en solución, específicamente se detallan a continuación los métodos en solución en solvente no coordinante (octadeceno, ODE) y crecimiento hidrotérmico, además se da una breve descripción de los métodos solvotérmico y con calentamiento con microondas.

3.6- Métodos seleccionados para crecimiento de nanopartículas de HgI_2

3.6.1- Métodos de síntesis de nanopartículas en solución que emplean solventes de alto punto de ebullición

La síntesis rutinaria de nanocrystal de semiconductores en solución se ha vuelto trascendental a partir del artículo publicado por Murray, Norris y Bawendi[32]. La síntesis reportada consistió en la reacción de soluciones de dimetilcadmio ($(CH_3)_2Cd$) en los “capping agents” (CA), trioctilfosfina (TOP) y seleniuro de trioctilfosfina (TOPSe) en óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) en caliente (120-300 °C). Esta reacción produjo nanocrystal de CdSe rodeados de “capping agent”. El tamaño de las partículas se controla principalmente por la

temperatura de la reacción, obteniéndose partículas de mayor tamaño a mayor temperatura. Sin embargo, ésta como otras síntesis en solventes coordinantes, implica el empleo de solventes de alta toxicidad y además de costo muy elevado limitando la cantidad de producto obtenido y la posibilidad de escalar este tipo de síntesis.

En el año 2002, W. William Yu and Xiaogang Peng mostraron que el empleo de solventes no coordinantes no solamente es compatible con la síntesis de nanocristales de semiconductores sino también provee una reactividad controlable de los monómeros simplemente variando la concentración de los ligandos de la solución[35]. El control de la reactividad provee un balance necesario entre nucleación y crecimiento, que es la clave para el control sobre el tamaño y la distribución del tamaño, resultando en nanocristales. En la práctica, este control tiene gran potencial para promover la síntesis de varios nanocristales de semiconductores como los nanocristales de CdSe que ya es bien conocida. Ellos emplearon como solvente no coordinante octadeceno (ODE), que es líquido a temperatura ambiente y su punto de ebullición es 320 °C. Además eligieron un surfactante natural como ligando para estabilizar los nanocristales y los precursores catiónicos. Sintetizaron CdS a partir de CdO y azufre elemental. Disolvieron el CdO en ODE y ácido oleico (OA) a alta temperatura. Luego inyectaron una solución de azufre elemental (a temperatura ambiente) y monitorearon el transcurso de la reacción mediante absorción UV-Vis y fotoluminiscencia.

Demostraron variando la concentración de ácido oleico (solvente coordinante) que a medida que disminuye su concentración en la síntesis, disminuye la velocidad de crecimiento de los nanocristales resultando en una distribución de tamaños significativamente menor, por darse una mayor nucleación. Obtuvieron resultados similares para las síntesis de ZnSe y CdSe en ODE con OA como ligando.

W. William Yu and Xiaogang Peng demostraron por tanto, que la influencia de la concentración de OA es dramática en la cinética del crecimiento de los nanocristales de CdS, ZnSe y CdSe pues modificando la misma, se modifica la reactividad de los monómeros catiónicos en el solvente no coordinante. Por lo tanto, concluyeron que el número de nanocristales (núcleos) formados en el paso inicial de la nucleación, aumentó significativamente con la disminución de la concentración inicial de OA. Esto indica que la reactividad de los monómeros en solución se incrementa significativamente cuando la concentración del ligando en solución disminuye. En la Figura 3.14 se puede observar un diagrama de difracción de rayos X, una imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y una gráfica mostrando la distribución de tamaño de las nanopartículas de CdS obtenidas en ODE con OA como ligante.

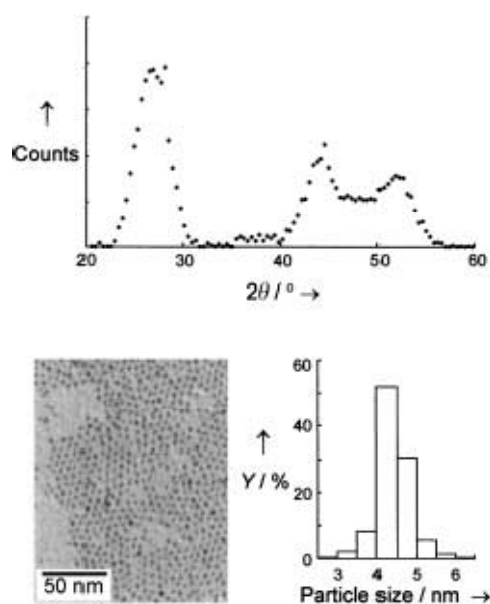


Figura 3.14. Parte de arriba, diagrama de difracción de rayos X; abajo izquierda, imagen de TEM de las nanopartículas de CdS; abajo derecha distribución de tamaño de las nanopartículas. Figura tomada de [35]

Como fue mencionado previamente, el control de la distribución de tamaños de los nanocristales en crecimiento se alcanza con un balance entre la nucleación y el crecimiento. Se alcanza una ruta sintética satisfactoria cuando se comienza con un período de nucleación rápido y corto, que es seguido por un paso de crecimiento sin nucleación prolongada o maduración de Ostwald. Si muchos núcleos se formaron en el período inicial de la nucleación, los monómeros remanentes no deberían ser suficientes para promover una disminución de la distribución de tamaños por un tiempo suficiente, y esto por tanto debería resultar en una maduración de Ostwald no deseada o en un aumento de la distribución de tamaño. Si se forman muy pocos núcleos, la reacción de crecimiento debería ser muy rápida para ser controlada para alcanzar el tamaño y la distribución de tamaño deseados. Para lograr este balance esencial entre nucleación y crecimiento, se desea una reactividad casi continua pero controlable de los monómeros, y este ajuste puede ser logrado alterando la concentración del ligando en el solvente no coordinante.

En conclusión, el curso temporal de la nucleación y el crecimiento de nanocristales de semiconductores puede ser ajustado cambiando la concentración de los ligandos en el solvente no coordinante. Esta flexibilidad es imposible para una síntesis desarrollada en solventes coordinantes. Se puede manipular la reactividad de los monómeros variando la concentración del ligando y esto lleva a un balance entre los dos requerimientos para una ruta de síntesis

satisfactoria: una nucleación corta pero rápida y un crecimiento corto pero sin maduración de Ostwald [35].

3.6.2- Método de síntesis de nanopartículas Solvotérmico-Hidrotérmico

Un método alternativo al uso de solventes de alto punto de ebullición, y que pueden ser tóxicos además de caros, es el empleo de solventes que normalmente están limitados por su punto de ebullición bajo. Sin embargo, algunos solventes pueden ser utilizados inmediatamente por encima de su punto de ebullición a presión atmosférica si son calentados en un recipiente sellado (autoclave). Este proceso se llama solvotérmico y se define como “una reacción química en un sistema cerrado en presencia de un solvente (acuoso o no acuoso) a una temperatura más alta que el punto de ebullición de ese solvente y por lo tanto, un proceso solvotérmico involucra altas presiones”.

En el caso de soluciones acuosas, el método se nombra como hidrotérmico y ha sido estudiado y desarrollado mucho tiempo atrás con objetivos diferentes: la extracción mineral, investigación de la síntesis de materiales geológicos, síntesis de nuevos materiales, crecimiento de cristales en particular elaboración de monocristales de cuarzo, deposición de películas finas, elaboración de partículas pequeñas de tamaño y morfología bien definidas, entre otras.

Las condiciones de reacción solvotérmica se utilizan mucho en la preparación de sólidos inorgánicos, especialmente de zeolitas.

Las síntesis solvotérmicas/hidrotérmicas involucran dos tipos de parámetros: los parámetros químicos y los parámetros termodinámicos. Dentro de los parámetros químicos se encuentran la naturaleza de los reactivos y la naturaleza del solvente. Por ejemplo, la composición química de los precursores debe ser apropiada para obtener el producto objetivo. Además, la concentración de los precursores parece jugar un papel fundamental en el control de la forma de los nanocristales y también la interacción de los reactivos con el solvente.

La selección del solvente juega un papel importante en el control de los mecanismos químicos que se dan para llegar al producto, ya que de él depende la formación de intermediarios.

Por otro lado, los parámetros termodinámicos que involucra el método solvotérmico son la temperatura, la presión y el tiempo de reacción. Las reacciones solvotérmicas generalmente se desarrollan a temperaturas medias (por debajo de los 400 °C). La temperatura y la presión mejoran en la mayoría de los casos la solubilidad, el incremento de estos parámetros induce

una mejora en la concentración de los precursores en el solvente y por lo tanto favorece el proceso de crecimiento [36].

Algunos trabajos relacionados al material estudiado en esta Tesis, el HgI_2 , que emplean este método para crecer nanocristales fueron realizados por Gangqiang Zhu *et al*, quienes sintetizaron nanocristales de PbI_2 por una ruta hidrotérmica asistida por un surfactante. Utilizaron polivinilpirrolidona (PVP) y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como surfactantes (“capping agents”, agentes ligantes) y acetato de plomo y yoduro de potasio como fuentes de Pb^{+2} y I^- respectivamente. Obtuvieron diferentes morfologías dependiendo del surfactante empleado. Por ejemplo en la Figura 3.15 a y b se pueden observar imágenes de TEM mostrando “nanoplates” de PbI_2 cuando emplearon PVP y en la c y d nanorods cuando emplearon CTAB[37].

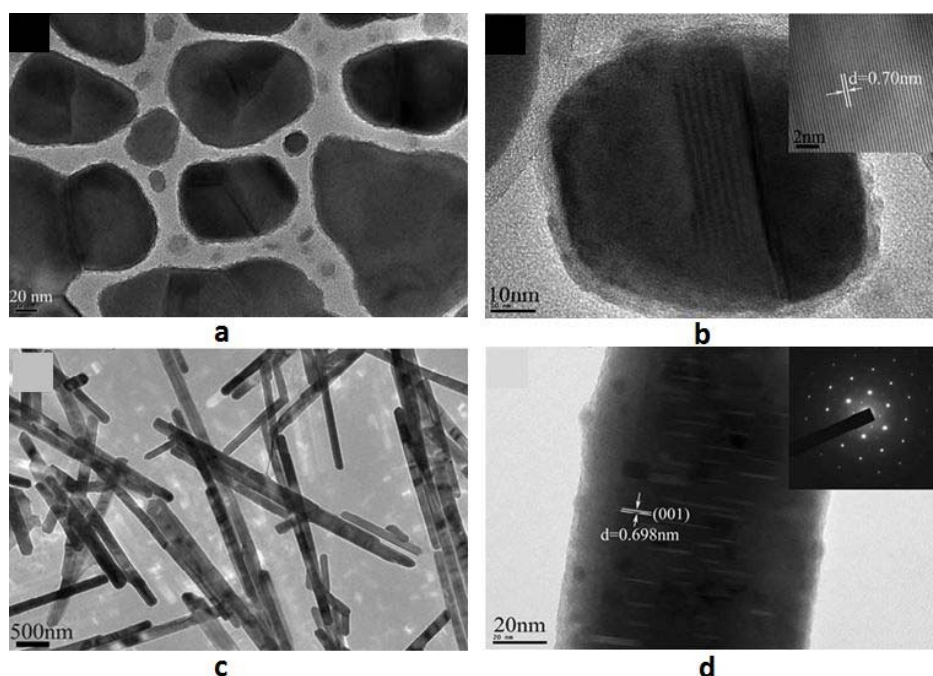


Figura 3.15- a y b Imágenes de TEM de “nanoplatelets” de PbI_2 y c y d- Imágenes de TEM de nanorods de PbI_2 . Figura adaptada de referencia [37].

3.6.3- Método de Síntesis de nanopartículas empleando microondas como fuente de calentamiento

En los últimos años ha habido un crecimiento exponencial en la aplicación de las microondas en las síntesis orgánicas. Por el contrario, pese al gran número de publicaciones en nanociencia y nanotecnología que han empleado el uso de calentamiento por microondas, el

primer reporte en 1986, la síntesis de nanopartículas inorgánicas metálicas, de óxidos de metales, y calcogenuros de metales, entre otras, todavía no han alcanzado su máximo potencial.

Algunas de las características del calentamiento por microondas son que no solo reduce los tiempos de síntesis significativamente sino que también suprime las reacciones secundarias, por lo tanto mejorando los rendimientos de reacción y su reproducibilidad. Pero, el rol principal de las microondas en la síntesis de nanopartículas es el calentamiento rápido y uniforme[38].

3.7- Antecedentes sobre síntesis de nanopartículas de yoduro de mercurio

Se han encontrado pocos reportes respecto a la obtención de nanopartículas/nanocristales de yoduro de mercurio. El más antiguo de ellos es el trabajo de M. Abdulkhadar y K. C George en 1992; emplearon una síntesis modificada para la obtención de nanopartículas de CdS. En el procedimiento agregaron una solución acuosa de KI gota a gota a una solución acuosa de nitrato de mercurio (II), con agitación constante a temperatura ambiente. Las partículas obtenidas fueron caracterizadas en TEM y por difracción de electrones. El tamaño medio de las mismas fue de 30 nm y los resultados de la difracción mostraron que eran cristalinas.

Abdulkhadar manifiesta en su trabajo de 1995 que el control del tamaño de las nanopartículas lo realiza variando la concentración de los reactivos y por tanto de la velocidad de nucleación.

Sin embargo, ambos trabajos tuvieron como objetivo el estudio del espectro Raman de este compuesto cuando su tamaño de partícula es nanométrico, y no el estudio en sí de la obtención de nanopartículas de yoduro de mercurio. Por lo tanto no presentan en sus reportes ninguna imagen de TEM o similar que muestre la morfología y la dispersión de tamaño obtenida con el método de síntesis previamente descrito [39, 40].

Por otro lado, más adelante, en 1997 I. Kh. Akopyan *et al* prepararon nanocristales de PbI_2 y de HgI_2 embebidos en vidrios porosos de borosilicato sódico, con poros de tamaños entre 2 nm y 50 nm. Emplearon dos técnicas para incorporar los nanocristales que nombraron, llenado de la matriz con la solución correspondiente (acuosa para el PbI_2 y en acetona para el HgI_2), y transporte de la fase vapor en ampollas cerradas que contenían vidrio poroso y la sal correspondiente. La segunda técnica resultó inefectiva para la obtención de nanocristales de HgI_2 y por lo tanto, para este compuesto, usaron otras matrices como por ejemplo

monocristales de NaCl y de KBr. No obstante, nuevamente, el objetivo en este trabajo fue el estudio de los efectos de cuantización en las propiedades ópticas por lo que se muestran resultados, únicamente de caracterizaciones ópticas. Informaron solo el tamaño de las nanopartículas obtenidas, que dependían del tamaño de los poros de las matrices utilizadas y se hallaba entre 4 y 10 nm[41].

Siguiendo en la misma línea, I. Kh. Akopyan y colaboradores publicaron en 2002 un trabajo donde estudiaron la obtención de nanocristales de HgI_2 en diferentes superficies nanocristalinas y además analizaron la posibilidad de obtener el HgI_2 en sus fases metaestables en cristales de pequeño tamaño. Reportaron la obtención de nanocristales de $\beta\text{-HgI}_2$ o de $\alpha\text{-HgI}_2$ en matrices de Al_2O_3 o de SiO_2 . Cuando se trabajó en vacío obtuvieron la fase β del yoduro de mercurio y ésta cambiaba a la fase alfa o roja con el tiempo una vez se exponía el sistema $x\text{HgI}_2\text{-}(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ a condiciones ambientales. La Figura 3.16 muestra una imagen de AFM de la muestra de $\text{HgI}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ donde se observan cristales de tamaño en el rango 40-150 nm correspondientes a la fase amarilla (beta) y cristales más grandes de alrededor de 1.5 μm de la fase roja del yoduro de mercurio. De lo anterior se desprende que en realidad obtuvieron partículas de tamaño micrométrico de $\alpha\text{-HgI}_2$ y solamente $\beta\text{-HgI}_2$ en tamaño nanométrico [42].



Figura 3.16- Imagen de AFM de la superficie de una matriz de Al_2O_3 rellena de HgI_2 . Imagen adquirida de referencia [42]

El reporte más reciente, publicado en el año 2007, sobre nanocristales de HgI_2 también pertenece a I. Kh. Akopyan. En este trabajo también se enfocan en el estudio de las fases metaestables del yoduro de mercurio. Las muestras preparadas en este trabajo (matrices de Al_2O_3 rellenas de HgI_2) presentan el mismo comportamiento que las reportadas en el 2002. En el inicio la fase que se forma es la beta (amarilla) del HgI_2 , luego el color de la muestra se torna naranja y finalmente rojo. En este proceso se encontró que las partículas superficiales son del orden de 10-40 nm o sus clusters de 150 nm y son de $\beta-HgI_2$ (Figura 3.17 a). A medida que el material emerge a la superficie el color se convierte en rojo y se encuentran cristales aislados de 2.5 μm de tamaño (Figura 3.17 b) [43].

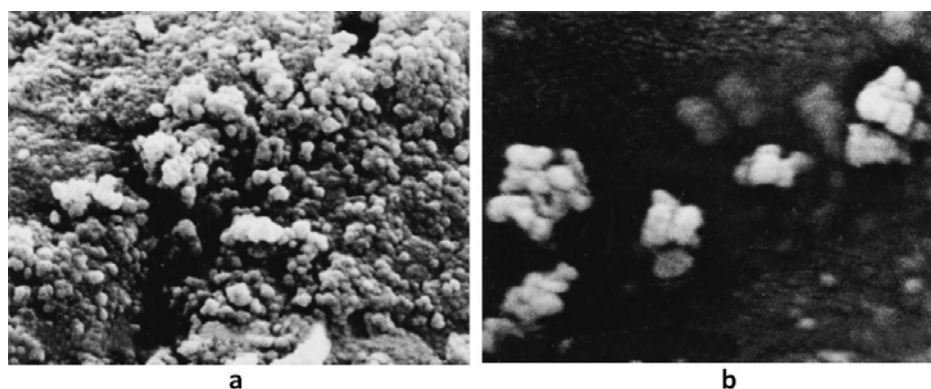


Figura 3.17 a- Microscopía electrónica de barrido de una muestra de $HgI_2-Al_2O_3$ con nanocristales de $\beta-HgI_2$. b- Microscopía electrónica de barrido de la muestra mostrada en a, con microcristales de $\alpha-HgI_2$

3.8- Caracterizaciones que demuestran comportamientos diferentes entre el material nano y "bulk"

3.8.1- Difracción de polvo rayos X - XRD

La primera y básica aplicación de la difracción de polvo de rayos X en el desarrollo de esta Tesis, fue la confirmación de la obtención de la fase tetragonal del yoduro de mercurio en todas las síntesis que se experimentaron. Sin embargo, esta técnica también es importante a la hora de determinar variaciones en los parámetros de celda del compuesto cuando éste es obtenido a escala nanométrica, además de otra conocida aplicación como lo es el cálculo del tamaño de los cristales mediante la fórmula de Scherrer. Es por lo mencionado anteriormente que más abajo se resumirá la aplicación de la ecuación de Scherrer para determinar el tamaño

medio de los cristalitos y se discutirán modelos que explican la variación de los parámetros de celda en los nanomateriales.

3.8.1.1- Ecuación de Scherrer

La difracción de rayos X es un método conveniente para la determinación del tamaño promedio del nanocristalito en materiales. El científico Paul Scherrer, publicó sus resultados en un artículo que incluía lo que luego se conocería como la ecuación de Scherrer en 1981 [44]. Scherrer estableció que la difracción de polvo de rayos X es sensible al tamaño de los dominios de dispersión coherente, los cuales difieren significativamente del tamaño de partícula en el caso de presencia de defectos de red o capas superficiales de material amorfo.

Si los cristalitos que conforman el polvo son suficientemente pequeños, los máximos del patrón de difracción se ensanchan una cantidad inversamente proporcional al tamaño del cristalito. Mediante la medida de este ensanchamiento adicional podemos estimar el tamaño aplicando la siguiente ecuación[45]:

$$\varepsilon = \frac{K\lambda}{b\cos\theta} \quad (7)$$

donde ε es el tamaño del cristalito, K es la constante de Scherrer que se encuentra en el orden de la unidad para estimaciones no rigurosas (actualmente el valor de K varía entre 0.62 y 2.08 [46]), λ es la longitud de onda de la radiación, b es el ensanchamiento adicional (en radianes) y θ el ángulo de Bragg..

Cabe mencionar que el tamaño obtenido con métodos de rayos X, es el largo efectivo medido en la dirección del vector de difracción a lo largo de donde la difracción es coherente. Por lo tanto, el término “tamaño del cristalito” es preferido debido a que partículas individuales pueden contener muchos cristalitos o dominios conteniendo diferentes orientaciones.

Este método normalmente se emplea junto con otros que también permiten determinar el tamaño de las nanopartículas. De esta manera, se utiliza para comparar o confirmar el resultado obtenido por otros métodos como por ejemplo dispersión de rayos X a bajo ángulo (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS) y TEM.

3.8.1.2- Variación del parámetro de red en nanomateriales

La difracción de polvo de Rayos X también nos permite estudiar variaciones en los parámetros de celda del material de tamaño nanométrico comparado con el material en micrométrico. Mediante el refinamiento de Rietveld de los difractogramas experimentales de las muestras de nanomateriales es posible determinar los valores de los parámetros de red de un material y de esta manera comparando con el valor del material micrométrico se puede conocer la variación que existe. Sin embargo, si se quiere tener un resultado cualitativo se pueden utilizar las posiciones de los picos de difracción –a partir de difractogramas obtenidos en las mismas condiciones- de las muestras nanométricas comparadas con las posiciones del compuesto con tamaño de partícula micrométrico.

A continuación se detalla una teoría que explica las variaciones de los parámetros de celda encontradas en diferentes materiales nanométricos.

Desde finales de 1960 y principios de 1970 se conoce que los parámetros de celda de las nanopartículas de muchos metales nobles se vuelven más pequeños cuando decrece el tamaño de la partícula. Sin embargo, luego de extensas investigaciones, se ha demostrado que este efecto es revertido en nanopartículas de muchos óxidos, encontrándose un aumento en los parámetros de celda con la disminución del tamaño de partícula. La expansión de la celda es ampliamente concebida como una anomalía en el comportamiento, mientras que la contracción observada en partículas metálicas se considera un caso normal. Algunos ejemplos de compresión de celdas unidad con la disminución del tamaño de las partículas son: nanopartículas de MgO de entre 88 y 150 Å el parámetro de celda a aumenta de (4.2087 ± 0.0005) Å a (4.2125 ± 0.0003) Å [47]; nanopartículas de plata, el parámetro a_{111} aumenta de 3.9538 Å a 4.0712 Å cuando el tamaño de partícula pasa de 25 a 178 Å de diámetro [48]. También se han encontrado variados ejemplos de expansión de la celda unidad con la disminución del tamaño de partícula. El óxido de zinc tipo p presenta un aumento en el parámetro c para partículas de tamaño entre 80 y 950 Å. En la Figura 3.18 se observa esta variación[49]. También se observó la compresión en los parámetros de celda de nanocristales de TiO_2 en su fase anatasa cuando el tamaño de las NP cambia de 5.8 a 12.9 nm[50]; en nanocristales de GaN los parámetros a y c aumentan cuando decrece el tamaño de la partícula [51] entre otros ejemplos de comportamientos diferentes de nanomateriales.

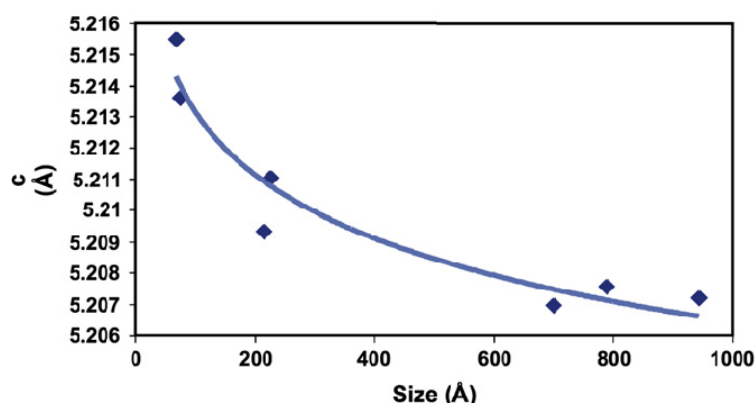


Figura 3.18- Variación del parámetro de celda c en función del tamaño de nanopartículas de ZnO. Tomada de la referencia [49]

La teoría que explica la expansión/compresión de los parámetros de celda en nanomateriales se basa en la tensión superficial [47, 52].

La tensión superficial es una fuerza actuando tangencialmente en el plano de la superficie de la nanopartícula. Como una variable termodinámica, esta fuerza caracteriza la respuesta de la superficie a esta tensión. Para superficies sólidas, la tensión superficial es una variable independiente, la cual es necesaria para una caracterización completa de una superficie. Esto no es como en las superficies de fluidos donde la tensión superficial es igual a la energía de superficie. Esto quiere decir que la tensión superficial en sólidos no está restringido por las mismas condiciones que la energía de superficie. En particular, no es necesaria una cantidad positiva y puede por tanto tener valores negativos o incluso cero.

La influencia de la tensión superficial sobre el volumen de una partícula está descrito por la siguiente ecuación de capilaridad:

$$\Delta p = \frac{2A}{2V} f \quad (8)$$

Aquí, Δp es la presión capilar promedio en volumen inducida por el área de tensión media ponderada en la superficie f ; A y V denotan área y volumen de la partícula respectivamente.

Para partículas esféricas de radio R , esta ecuación se simplifica:

$$\Delta p = \frac{2}{R} f \quad (9)$$

A partir de estas relaciones está claro que la tensión superficial ejerce una presión adicional, llamada presión capilar, sobre el volumen de la partícula. El signo de la tensión superficial determinará el signo de la presión capilar, de manera que una tensión superficial positiva llevará a una presión positiva (compresiva), y una tensión superficial negativa a una presión negativa (expansiva). El volumen de la partícula reaccionará a esta presión, como lo

haría a cualquier otra presión, con una tensión interna, que para materiales cristalinos se ve reflejada en un cambio de sus parámetros de red [52].

3.8.2- Espectroscopía UV-Vis de absorción y reflectancia difusa

La espectroscopía de absorción UV-Vis se utiliza frecuentemente para determinar el ancho de banda de energía prohibida (“band gap”, E_g) de películas finas de semiconductores. Debido a la baja dispersión en las películas sólidas, es simple extraer el valor de E_g a partir de sus espectros de absorción conociendo su espesor. Sin embargo, en muestras coloidales el efecto de dispersión se ve aumentado debido al aumento del área superficial que es expuesta al haz de luz. Cuando el haz incide de modo normal, la luz dispersada se cuenta como luz absorbida y la técnica (absorción óptica) no distingue entre estos dos fenómenos.

También es común obtener muestras en polvo en vez de películas finas o coloides, y muchas veces la espectroscopía de absorción UV-Vis es difícil de llevar a cabo dispersando la muestra en un medio líquido. Si el tamaño de la partícula no es lo suficientemente pequeño para mantenerse en suspensión, decanta y el espectro de absorción es más difícil aún de ser interpretado. Para evitar todas estas complicaciones se utiliza la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), que permite obtener el valor de E_g de materiales en polvo.

La teoría que permite utilizar espectros de reflectancia difusa fue propuesta por Kubelka y Munk en 1931[53]. Originalmente propusieron un modelo para describir el comportamiento de la luz viajando en un espécimen dispersor de luz, basado en las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$-di = -(S + K)idx + Sjdx \quad (10a)$$

$$dj = -(S + K)jdx + Sidx \quad (10b)$$

Donde i y j son las intensidades de la luz viajando dentro de la muestra hacia las superficies no iluminadas e iluminadas, respectivamente; dx es el segmento diferencial a lo largo del camino de la luz; S y K son los llamados coeficientes K-M de dispersión y absorción, respectivamente. Estas dos últimas cantidades no tienen significado físico directo por sí solas, sin embargo representan porciones de luz que es dispersada y absorbida, respectivamente, por unidad vertical de longitud. Este modelo se sostiene cuando el tamaño de la partícula es comparable a, o más pequeño que la longitud de onda de la luz incidente, y la reflectancia difusa no permite separar las contribuciones de la reflexión, refracción y difracción (i.e. ocurre dispersión).

En el caso límite de una muestra infinitamente gruesa, el espesor y el porta muestra no tienen influencia en el valor de la reflectancia (R). En este caso, la ecuación de Kubelka-Munk a cualquier longitud de onda pasa a ser la siguiente:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (11)$$

$F(R_\infty)$ es la llamada función de Kubelka-Munk de reemisión, donde $R_\infty = R_{\text{muestra}}/R_{\text{standard}}$ (12).

El E_g , y el coeficiente de absorción (α) de un material semiconductor de E_g directo como el HgI_2 , se relacionan de la siguiente manera:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = C_1(h\nu - E_g) \quad (13)$$

Donde α es el coeficiente lineal de absorción del material, $h\nu$ es la energía del fotón, C_1 es la constante de proporcionalidad y n tiene valores de 2 para semiconductores de band gap indirectos y de 1/2 para directos [54].

Cuando el material dispersa de manera perfecta, el coeficiente de absorción de K-M, K se convierte en 2α ($K=2\alpha$). En este caso, considerando el coeficiente de dispersión de K-M, S como constante con respecto a la longitud de onda y usando la función de reemisión, obtenemos la siguiente expresión:

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g) \quad (14)$$

Por lo tanto, obteniendo $F(R_\infty)$ a partir de la ecuación 12 y graficando el término $[F(R_\infty)h\nu]^2$ vs $h\nu$, se puede extraer el ancho de banda E_g de una muestra en polvo.

En la Figura 3.19 se puede apreciar una gráfica típica de la función de Kubelka-Munk en función de $h\nu$, donde el corte de la recta con las abscisas indica el valor de E_g .

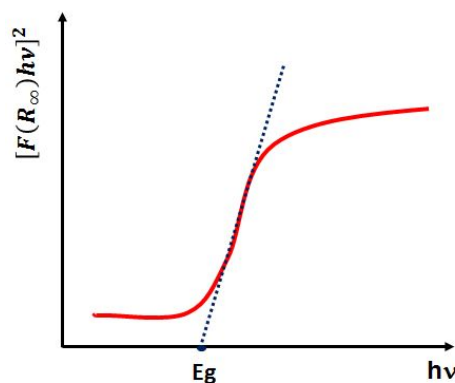


Figura 3.19- Gráfica de la función de K-M en función de $h\nu$

El comportamiento más recurrente en los nanomateriales respecto al borde de absorción es un cambio hacia el azul, longitudes de onda menores (energías mayores), normalmente se le llama “blue shift” y es atribuido al confinamiento cuántico. Ejemplos de este comportamiento son por ejemplo las quantum dots de ZnO donde el borde de absorción, E_g , se corre desde 3.30 hasta 3.43 eV cuando las partículas varían su tamaño desde 12 nm hasta 3.5 nm. En la Figura 3.20 se pueden observar los espectros de fotoluminiscencia y de absorción UV-Vis de estas quantum dots mostrando la variación de E_g con respecto al tamaño [55].

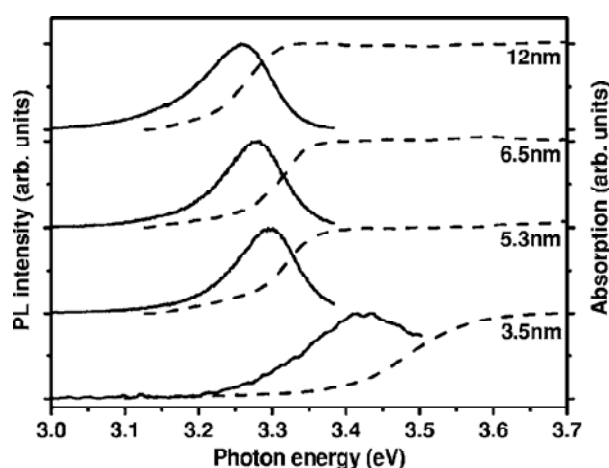


Figura 3.20 Señal de fotoluminiscencia (línea sólida) y espectro de absorción (línea punteada) de varias quantum dots de ZnO de diferentes tamaños

Respecto a materiales de la familia del HgI_2 se ha encontrado por ejemplo que el PbI_2 y el BiI_3 presentan un cambio en el E_g también hacia el azul y atribuyen este comportamiento no al confinamiento cuántico sino mediante la influencia de moléculas adsorbidas en la superficie de la partícula. Y. Wang y N. Herron explicaron que las propiedades ópticas de un semiconductor también pueden ser modificadas por otros mecanismos diferentes al efecto de tamaño cuántico. Las partículas de semiconductores pueden interactuar con moléculas de los alrededores y esta interacción puede alterar las propiedades ópticas, siendo este efecto más pronunciado para partículas pequeñas debido a su gran área superficial [56].

Si bien es menos común encontrar cambios hacia el rojo en el borde de absorción de las nanopartículas, se han encontrado trabajos que reportan este comportamiento. En 1998 Yuan Zhi-hao y colaboradores, observaron que las nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ recubiertas con “capping agent” presentaron un cambio hacia el rojo, “red shift” del borde de absorción óptico. Estudiaron dos sistemas donde obtuvieron nanopartículas de tamaño comparable de $ZnFe_2O_4$ con y sin ácido dodecil benzen sulfónico (DBS) como “capping agent”. Observaron un cambio en el borde de absorción atribuyéndolo a la presencia del DBS y no al efecto de tamaño

cuántico por tener ambas muestras el mismo tamaño (alrededor de 4nm). En la Figura 3.21 se puede ver el espectro de absorción de las NP recubiertas (Figura 3.21 a), la relación entre $(\alpha h\nu)^{1/2}$ y $h\nu$ para las NP con y sin recubrimiento (Figura 3.21 b), y en la Figura 3.20 c, los espectros de reflectancia de las mismas NP.

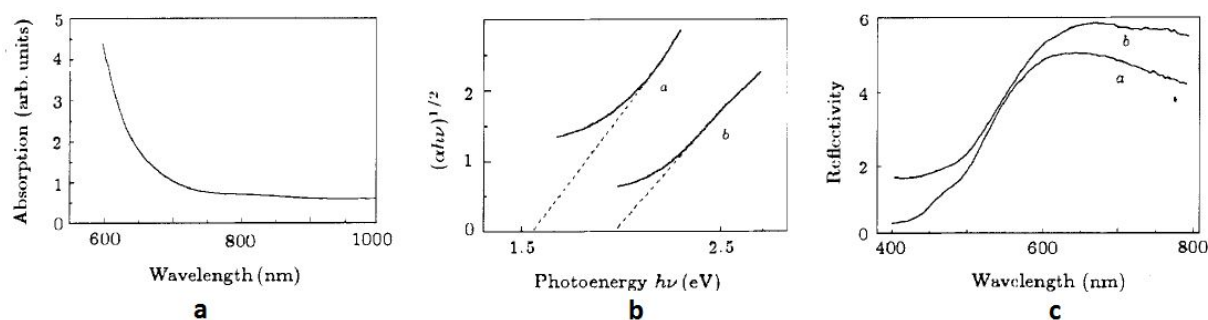


Figura 3.21 a- Espectro de absorción de NP de $ZnFe_2O_4$ recubiertas con DBS, b- relación entre $(\alpha h\nu)^{1/2}$ y $h\nu$ de NP con y sin DBS, c- espectros de reflectancia de NP con y sin DBS

La razón de este cambio entonces puede ser explicada porque el DBS como “capping” puede formar una capa dipolar en la superficie hacia el interior de las partículas. Por un lado, esta capa dipolar induce un potencial de atracción de los electrones dentro de las partículas, lo que reducirá el band gap de las nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ y por lo tanto inducirá una tendencia de cambio hacia el rojo del borde de absorción. Por otro lado, la capa dipolar puede tornarse el centro de los excitones atrapados y los propios excitones atrapados. Los excitones pueden formar una serie de niveles energéticos metaestables dentro del band gap, lo cual podría ser la principal causa del “red shift” [57].

También se ha observado un “red shift” en nanopartículas de SnO_2 recubiertas de ácido esteárico. El E_g de la muestra en “bulk” es de 2.25 eV y el de las NP cambia a 1.45 eV cuando disminuye el tamaño de la partícula. El cambio hacia el rojo del borde de absorción óptico se atribuye a varias razones. Primero, debido a que el tamaño de las muestras obtenidas fue mayor que el radio del excitón de Bohr (10 Å), la muestra presenta un débil confinamiento cuántico y por lo tanto el “blue shift” es muy pequeño y no se puede observar. Segundo, según se determinó, existen vacancias de oxígeno debido a la relación no estequiométrica de los reactivos. Estas vacancias de oxígeno se localizan principalmente en la interfase de las nanopartículas con el “capping agent” y los surfactantes aniónicos estabilizarán esas vacancias de oxígeno (con carga positiva) por ser donores de electrones. Son estas interacciones entre el ligando y las vacancias las que generarán estados atrapados que forman una serie de estados energéticos metaestables en el E_g , y resultan en un cambio aparente hacia el rojo [58].

3.8.3- Propiedades eléctricas y de respuesta a la radiación ionizante

Las propiedades eléctricas de los materiales (semiconductores) a escala nanométrica difieren de las correspondientes al material en “bulk”. Una de las razones más evidentes de esta diferencia es la falta de invariancia traslacional debido a la presencia de al menos una dimensión limitada al tamaño nanométrico. En general, los materiales nanoparticulados presentan de algún modo inhomogeneidad, y su topología puede no estar simplemente conectada (puede ser como una esponja) o pueden incluso tener dimensiones fractales. Todas estas propiedades tendrán un impacto inmediato en las propiedades eléctricas determinadas experimentalmente de estos materiales. Esperamos por lo tanto, un comportamiento diferente del material nanométrico comparado con el material en bulk en sus propiedades eléctricas.

Una característica de los arreglos de nanopartículas es su gran relación superficie-volumen, y el transporte de carga en esa red de nanopartículas será influenciada por los procesos de superficie que afectan la región de carga espacial. Esta influencia está descrita por la longitud de Debye, λ_D -la distancia sobre la cual puede ocurrir una separación significativa de carga-, específica de cada material; también está influenciada por la “depletion length”, de los nanomateriales, la cual también tiene una longitud del orden de los nanómetros. Como resultado, la “depletion region” se puede extender en todo el volumen de las pequeñas partículas, haciendo que el sistema pueda ser considerado electrónicamente como compuesto únicamente de superficie. Entonces para nanomateriales compactados, se debe tener mucho cuidado para asegurar una densidad de corriente suficiente para solucionar este problema. Para aplicaciones donde los efectos de la superficie y la baja conductividad, causadas por la poca interacción entre las partículas es perjudicial, los nanomateriales deben ser lo por lo tanto, suficientemente compactados.

La conductividad eléctrica es complicada en un material poroso, una red que interconecta nanopartículas en las tres dimensiones porque existen cuellos entre las partículas. Por ejemplo, en la Figura 3.22 se puede observar una microscopía electrónica de barrido de una red de nanopartículas de TiO_2 , donde la porosidad de esta red es evidente.

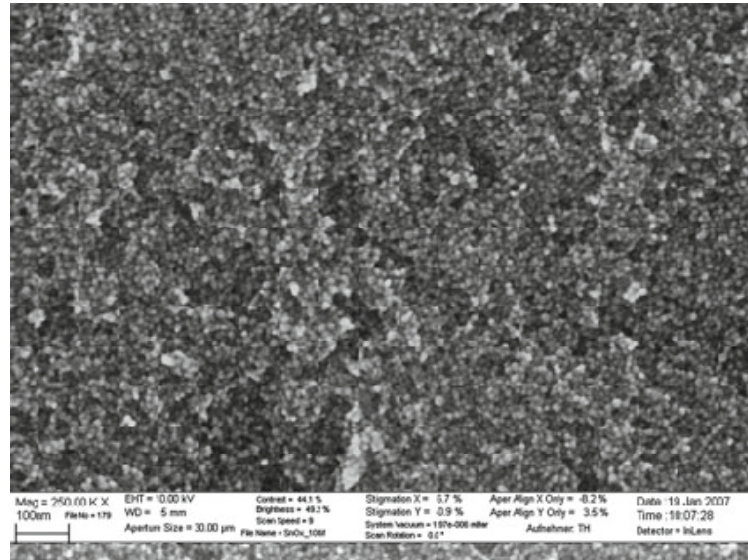


Figura 3.22- Microscopía electrónica de barrido de una red porosa, interconectada de nanopartículas de TiO_2 . Imagen tomada de [59]

La conductividad global en este tipo de redes puede ser separada en tres tipos de procesos de conducción que se originan en los bordes de grano, en las nanopartículas en sí mismas y en el área de contacto entre las partículas y los electrodos. Un método simple para describir los procesos de transporte inter e intra-partícula emplea circuitos equivalentes que representan los diferentes fenómenos. Los dos elementos principales que se usan en estos circuitos son: capacitores (C) y resistores (R). Un esquema de este método se puede observar en la Figura 3.23 donde se representan esquemáticamente los procesos de transporte eléctrico que se dan en una red mesoscópica (longitud en la que se puede discutir razonablemente las propiedades de un material o fenómeno, sin tener que discutir el comportamiento de los átomos individuales).

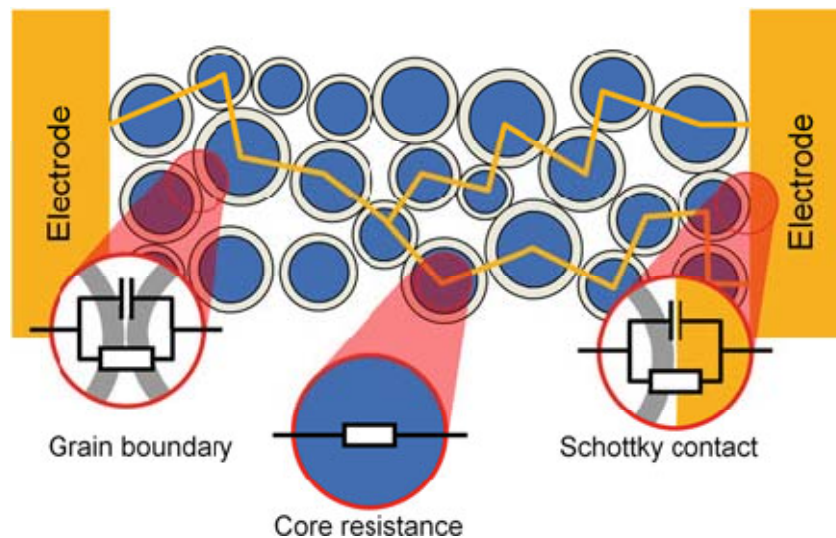


Figura 3.23- Representación esquemática de los procesos de transporte eléctrico en una red mesoscópica. El área gris que rodea la partícula azul indica la "depletion layer". Los circuitos equivalentes mostrados solamente se aplican si el tamaño de las partículas no es demasiado pequeño. Imagen tomada de [59]

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, existen diferentes métodos para "compactar" las nanopartículas para estudiar sus propiedades eléctricas. Una de ellas para la manufacturación mecánica de redes de nanopartículas estables es la formación de "pellets" a partir de polvo aplicando una fuerza uniaxial. El aplicar esta fuerza uniaxial sobre discos finos, lleva a obtener muestras coplanares las cuales pueden ser montadas directamente entre electrodos o a las cuales se les puede depositar un electrodo metálico empleando sputtering o evaporación de metales.

Cuando se coloca un polvo en un contenedor, sus partículas se acomodan en un arreglo inicial que depende de la forma, la distribución de tamaño, las propiedades de superficie y de las fuerzas entre y dentro de las partículas de las que está compuesto el polvo. También juegan un rol importante las paredes del contenedor y las propiedades de sus paredes. El arreglo de las partículas tiene una gran influencia en las propiedades macroscópicas mecánicas y eléctricas del polvo debido a que determina la cantidad y la forma del contacto entre las partículas.

Los polvos nanoparticulados también pueden ser llamados polvos cohesivos debido a que las fuerzas gravitacionales ya no son dominantes en esta escala. Por ejemplo, las fuerzas de Van der Waals, y las interacciones electrostáticas generan redes a largo alcance entre las

partículas llevando a una alta porosidad inicial de las partículas. Para poder comparar las propiedades de los polvos con diferente tamaño de grano, se debe alcanzar una porosidad similar en el pellet o en el arreglo que se haya construido. Esto se puede lograr aplicando una fuerza externa al polvo. Por lo tanto, empleando por ejemplo, una prensa cilíndrica el polvo puede ser comprimido por medio de una presión hidráulica a lo largo del eje del cilindro[59].

Pocos reportes se han encontrado sobre el estudio de las propiedades eléctricas de nanomateriales y de respuesta a la radiación ionizante y en especial que la medida haya sido realizada en “pellets”, método empleado en esta Tesis para construir los dispositivos para medidas eléctricas y de su respuesta a la radiación de nanopartículas de HgI_2 .

Por ejemplo, en 2011, se reportó un estudio estructural, óptico y eléctrico de nanopartículas de ZnSe. Los autores prepararon “pellets” de 12 mm de diámetro y 1 mm de espesor empleando una prensa hidráulica. Midieron la conductividad eléctrica en sin radiación y bajo iluminación (340-500nm) a diferentes temperaturas y en vacío. La resistividad calculada fue de aproximadamente $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ a temperatura ambiente. Este valor, se encuentra dentro del rango de valores del material en bulk de 10^9 - $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ [60].

4- PARTE EXPERIMENTAL

En la Figura 4.1 se muestra un esquema del desarrollo experimental respecto a las síntesis y caracterización de nanopartículas de HgI_2 de forma de visualizar de manera general los pasos seguidos durante esta Tesis.

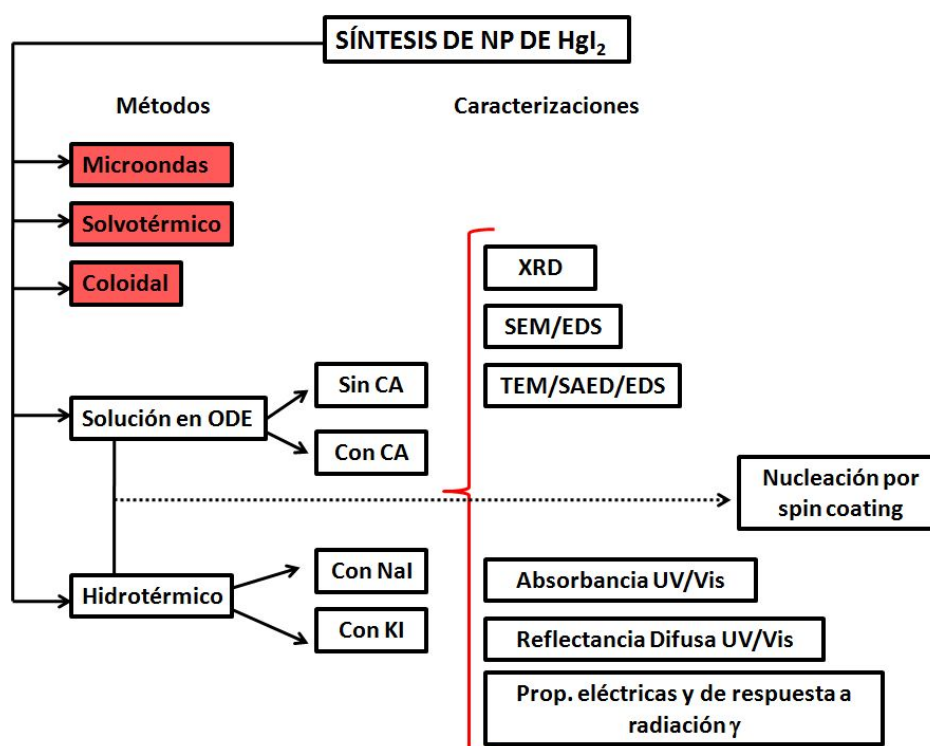


Figura 4.1 Esquema de los pasos seguidos durante esta Tesis

4.1-Desarrollo experimental de las síntesis de nanopartículas de HgI_2

Para la obtención de nanopartículas (NP) de yoduro de mercurio se emplearon diferentes métodos de síntesis que se detallan a continuación.

En esta Tesis en cuanto a la obtención de NP se trató de trabajar con síntesis a baja temperatura y sin necesidad de emplear equipamiento costoso como lo sería el equipamiento requerido para la deposición química de vapor, la síntesis utilizando plantillas, entre otras.

4.1.1-Síntesis de nanopartículas de HgI₂ en solución en octadeceno (ODE) sin “capping agent”

Las técnicas de síntesis detalladas a continuación fueron adaptadas de una síntesis reportada previamente para Bi₂S₃ y HgS[61, 62].

En las primeras síntesis se emplearon dos temperaturas diferentes (síntesis en dos pasos). Se utilizó una temperatura inicial T1, temperatura a la cual se da la reacción entre los productos de partida (mantenida durante un tiempo prolongado t1). Al final de esta etapa, la temperatura fue aumentada hasta T2, y mantenida durante 10 minutos (t2).

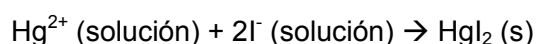
La fuente de Hg²⁺ utilizada en todas las síntesis fue Hg(NO₃)₂·H₂O Aldrich 99%, la fuente de yodo fue I₂ resublimado de tamaño de partícula >190 μm Aldrich 99.8%, o el mismo I₂ molido y tamizado hasta alcanzar un tamaño de partícula <190 μm. En todos los casos el solvente empleado fue ODE Aldrich grado técnico 90%.

Las síntesis fueron realizadas en balón de una boca de 100 mL de capacidad cerrado (para prevenir la sublimación del I₂ y del HgI₂ formado, debido a sus altas presiones de vapor por debajo del punto de fusión) en baño de arena. La temperatura fue ajustada con controladores proporcionales pid marca Omega (Ω), modelo CN132. La temperatura inicial de las síntesis se alcanzó dejando el sistema (balón + solvente), estabilizarse durante 1.5 horas antes del agregado de reactivos.

El procedimiento seguido para las síntesis en dos etapas fue el siguiente: agregado de ODE al balón y estabilización de la temperatura (T1). Incorporación de 0.4 mmoles de Hg(NO₃)₂·H₂O y de 0.8 mmoles de I₂ con agitación. La relación molar Hg:I₂ que se empleó en todas las síntesis se mantuvo constante en 1:2. La temperatura (T1) de la síntesis se mantuvo durante un tiempo t1 y luego de transcurrido este tiempo se elevó a T2, siendo T2>T1. Una vez alcanzada T2 el tiempo transcurrido fue t2 (t2<t1). Luego se dejó que el sistema alcance temperatura ambiente y posteriormente todas las muestras se dejaron decantar, y fueron centrifugadas en una centrífuga Sigma 2-6 a 4000 rpm en 5 pasos de 3 minutos cada uno, empleando éter de petróleo, heptano o hexano de manera de extraer el producto del solvente ODE.

El procedimiento seguido para las síntesis en una única etapa fue el mismo que el detallado en el párrafo anterior obviando la parte de calentamiento de la segunda etapa.

La reacción química que se da en estas síntesis se muestra a continuación:



En la Tabla 4.1 se muestran las diferentes condiciones utilizadas en las síntesis en solución en ODE para una temperatura (T1) de 70°C y fuente de Hg^{2+} , nitrato de mercurio ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). La nomenclatura de las muestras es la siguiente:

SNC indica la condición Solución No (sin) Capping y SNCT indica Solución No (sin) Capping y la t indica durante un tiempo $t_1 = x$ (0: $t_1 = 0$ horas, 1: $t_1 = 1$ hora, etc.). En el caso de la muestra SNCT-4 el b y c indican muestras sintetizadas bajo las mismas condiciones pero en procedimientos diferentes. Estas últimas fueron sintetizadas para comprobar la influencia del tiempo de almacenamiento, la reproducibilidad de la síntesis e influencia del tamaño de la fuente de I_2 .

MUESTRAS	CONDICIONES				Observaciones
	Fuente (I)	Tiempo (t1) (min)	Temperatura (T2) (°C)	Tiempo (t2) (min)	
SNC-1	I_2	120	110	10	
SNC-2	I_2	120	110	10	Síntesis doble de masa que SNC-1
SNC-3	I_2	120	90-100	10	Influencia de T2
SNCT-0	I_2	0	-	-	Influencia de t1
SNCT-1	I_2	60	-	-	Influencia de t1
SNCT-2	I_2	120	-	-	Influencia de t1
SNCT-3	I_2	180	-	-	Influencia de t1
SNCT-4	I_2	240	-	-	Influencia del tiempo de almacenamiento
SNCT-4b	I_2	240	-	-	
SNCT-4c	$\text{I}_2 < 190 \mu\text{m}$	240	-	-	Influencia del tamaño de partícula del I_2

Tabla 4.1. Diferentes condiciones de síntesis utilizadas para solvente ODE y $T_1=70^\circ\text{C}$

4.1.2- Síntesis de nanopartículas de HgI_2 en solución en ODE con octadecilamina (ODA), ácido oleico (OA) o trioctilfosfina (TOP) como “capping agent” (CA)

Para las síntesis con CA se siguieron diferentes procedimientos, algunos adaptados de una síntesis de nanopartículas de HgS [62]. Se detallan a continuación las condiciones resumidas en la Tabla 4.2 donde el código para las muestras empleado es SC de Síntesis con Capping.

En primera instancia se hicieron síntesis utilizando ODA (Aldrich especificación de ensayo 97%) como CA, I₂ (Aldrich resublimado, pureza 99.8%, tamaño de partícula > 190 μm o molido <190 μm) y como fuente de Hg²⁺, óxido de mercurio (HgO, Baker reactivo analizado 99.9%). En estos casos se partió de un precursor de yodo preparado a 100 °C en ODE-ODA. Este precursor fue inyectado a la fuente de mercurio preparada en ODE/ODA en balón con flujo de gas inerte Ar. Una vez inyectado el precursor de yodo, la temperatura del sistema se llevó a 80 °C y se mantuvo durante una hora, dejándolo luego llegar a temperatura ambiente.

Para las síntesis SC-3 y SC-4 el cambio realizado fueron la fuente de mercurio y la fuente de yodo respectivamente.

Luego, para las síntesis SC-5 y SC-6 se sustituyó la ODA en el precursor de mercurio y se empleó OA. En estas dos síntesis se estudió también la influencia del orden de agregado de los reactivos.

Finalmente se hicieron pruebas siguiendo un procedimiento similar al de la sección 4.1.1 que para el caso de la muestra SC-7 fue en una única etapa y la diferencia es que se agregó OA a la fuente de mercurio. Para el caso de la muestra SC-8 se utilizó el procedimiento en dos etapas también descrito en la sección 4.1.1 pero empleando TOP como CA.

El tratamiento posterior para todos los productos fue el mismo que el realizado para las muestras sintetizadas en ODE sin CA: centrifugado en 5 pasos de 3 minutos de 4000 rpm con solvente hexano, heptano o éter de petróleo.

CONDICIONES							
MUESTRAS	Fuente (Hg)	Fuente (I)	Temperatura precursor de I (°C)	Temperatura inicial (Ti en °C) Fuente Hg y reacción	Temperatura final (Tf en °C)	Tiempo de reacción (min)	Observaciones
ODE-ODA							
SC-1	HgO	I ₂	80	100	80	60	
SC-2	HgO	I ₂ < 190 μm	80	100	80	60	Para rendimiento de reacción respecto a HgI ₂
SC-3	Hg(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	I ₂ < 190 μm	-	100	80	60	
SC-4	HgO	KI	80	100	80	60	Sin reacción
ODE-ODA-OA							
SC-5	Hg(NO ₃) ₂ ·H ₂ O (agregado 1ro)	I ₂	100	100	80	60	Producto verde
SC-6	Hg(NO ₃) ₂ ·H ₂ O (agregado 2do)	I ₂	100	100	80	60	Producto blanco-gris
ODE-OA							
	Fuente de Hg	Fuente de I	Temperatura inicial (°C)	Tiempo inicial (min)	Temperatura final (°C)	Tiempo final (min)	-
SC-7	Hg(NO ₃) ₂ ·H ₂ O (agregado 2do)	I ₂ < 190 μm	70	240	-	-	-
ODE-TOP							
SC-8	Hg(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	I ₂ < 190 μm	90	240	150	10	No hubo reacción

Tabla 4.2 Condiciones de síntesis en solución en ODE con ODA, OA y TOP

Una condición importante a controlar en estas síntesis es la relación molar Metal-CA. En la Tabla 4.3 se muestran las relaciones molares utilizadas.

Muestra	“Capping agent”	Relación Hg:CA
SC-1	ODA	1:4
SC-2	ODA	1:4
SC-3	ODA	1:1
SC-4	ODA	1:4
SC-5	ODA-OA	8:2:1
SC-6	ODA-OA	8:2:1
SC-7	OA	2:9
SC-8	TOP	1:2

Tabla 4.3 Relaciones molares Hg:CA

4.1.3- Síntesis de nanopartículas de HgI₂ empleando microondas como fuente de calentamiento

Los procedimientos seguidos para las síntesis en microondas fueron adaptados de otros previamente reportados [63-65]. Se utilizaron dos solventes diferentes y las síntesis se detallan a continuación. En la Tabla 4.4 se muestra un resumen de las condiciones utilizadas para la síntesis de las muestras M-1 y M-2. Para ambas síntesis el equipo de microondas utilizado fue el WX-400 Microwave digestion system EU CHEMICAL de la Cátedra de Orgánica de la Facultad de Ciencias de la UdelaR.

MICROONDAS	M-1	M-2
Fuente Hg (II)	Hg(NO ₃) ₂ H ₂ O	Hg(NO ₃) ₂ H ₂ O
Fuente I	I ₂ > 190 μm	I ₂ > 190 μm
Solvente	Etilenglicol	Etanol
Temp. (°C)	180	100
Tiempo (min)	15	15
Potencia (W)	300	300
Presión (atm)	5	15

Tabla 4.4 Condiciones de síntesis utilizadas en microondas

Muestra M-1. Síntesis en polietilenglicol

Esta síntesis se adaptó de una síntesis rápida asistida por microondas de nanocompuestos de sulfuros de metales utilizando la sal correspondiente y acrilamida (AM) en polietilenglicol (PEG) como solvente. Este método está basado en la formación simultánea (en un paso) de las nanopartículas y la polimerización de la AM y del etilenglicol (EG). Esto lleva a una distribución homogénea de las nanopartículas en la matriz de poliacrilamida (PAM). El EG

(DIU, grado técnico) actúa como solvente, absorbente de microondas y agente reductor. Otra ventaja de esta síntesis es que no se necesita un iniciador para la polimerización ni un surfactante para la estabilización de las NP.

Los reactivos químicos utilizados fueron de grado analítico y sin purificación posterior. En un procedimiento típico, se empleó como fuente de Hg nitrato de mercurio $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y I_2 en relación molar 0.5:2, acrilamida (AM, Merck 99%) y etilenglicol (EG) como solvente. Esta síntesis se llevó a cabo bajo las condiciones mostradas en la Tabla 4.4.

Muestra M-2. Síntesis en etanol

Los reactivos químicos utilizados fueron de grado analítico y sin purificación posterior. En un procedimiento típico, se empleó como fuente de Hg nitrato de mercurio ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e I_2 en relación molar 0.5:2, y etanol como solvente. Las condiciones empleadas fueron mostradas en la Tabla 4.4.

4.1.4- Síntesis de nanopartículas de HgI_2 empleando el método solvotérmico

Se realizaron síntesis solvotérmicas utilizando EG o Etanol como solventes. El procedimiento fue adaptado de una síntesis reportada previamente para Bi_2S_3 [66] El esquema y una foto del reactor utilizado se muestran en la Figura 4.2 a y b respectivamente. El reactor utilizado fue construido por personal técnico del GSC.

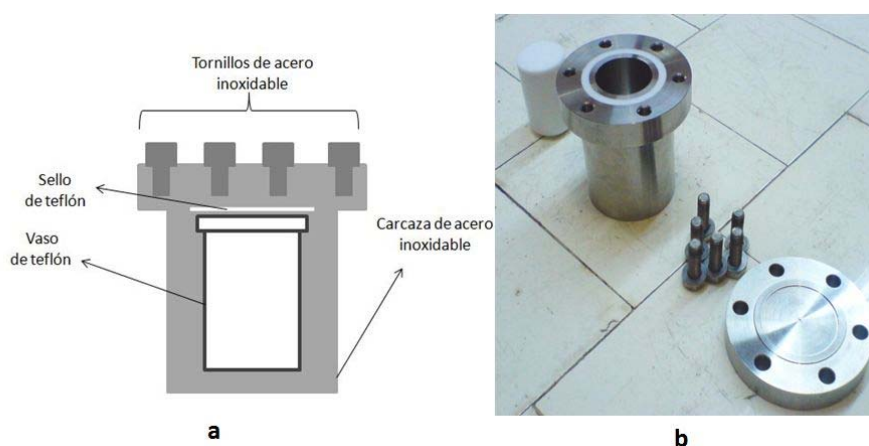


Figura 4.2a- Esquema del reactor hidrotérmico b- Foto del reactor hidrotérmico

Los reactivos químicos utilizados fueron de grado analítico y sin purificación posterior. En un procedimiento típico, se empleó como fuente de Hg nitrato de mercurio $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y

Nal (Dolder Ltd Basle/Switzerland) como fuente de yodo. El horno empleado para las síntesis también fue construido en el laboratorio y la temperatura fue ajustada con un controlador de temperatura proporcional marca Omega (Ω), modelo CN132 y en todos los casos la temperatura utilizada fue de 120 °C.

En la Tabla 4.5 se muestran las diferentes condiciones utilizadas en las Síntesis Solvotérmicas (ST-X).

	ST-A	ST-B	ST-C	ST-D
Fuente Hg (II)	Hg(NO ₃) ₂ H ₂ O	Hg(NO ₃) ₂ H ₂ O	Hg(NO ₃) ₂ H ₂ O	Hg(NO ₃) ₂ H ₂ O
Fuente I	Nal	Nal+ Urea	Nal+Urea	Nal
Solvente	EG+H ₂ O	EG+H ₂ O	EG	Etanol
Temperatura (°C)	120	120	120	120
Tiempo (horas)	19	19	19	19

Tabla 4.5 Resumen de las condiciones de síntesis solvotérmicas

4.1.5- Síntesis de nanopartículas de HgI₂ con tratamiento hidrotérmico

Las síntesis hidrotérmicas o con tratamiento hidrotérmico, se realizaron en el reactor mostrado en la Figura 4.1 y en el mismo horno mencionado en la sección 4.1.4. En todas las síntesis se disolvió la fuente de yodo, Nal o KI (SATchem Uruguay) en 5 mL de agua destilada (solución 1.8 M) y la fuente de mercurio (Hg(NO₃)₂H₂O) en 10 mL de agua destilada (solución 0.46 M). Ambas soluciones fueron agitadas vigorosamente y mezcladas fuera del reactor hidrotérmico reaccionando los reactivos para dar HgI₂. La suspensión obtenida se volcó en el vaso de teflón, el reactor fue sellado y colocado en el horno tubular. La temperatura del horno donde fue colocado el reactor fue siempre de 120°C.

Para este método se estudió la influencia del tiempo de tratamiento hidrotérmico y la fuente de yodo Nal y KI, la fuente de mercurio siempre fue la misma, Hg(NO₃)₂H₂O.

En la Tabla 4.6 se muestra un resumen de las condiciones de síntesis utilizadas en el método hidrotérmico donde el código empleado para nombrar las muestras es el siguiente: SH-xNa o SH-xK de Síntesis Hidrotérmica (SC) y Na o K dependiendo la fuente de yodo utilizada (Nal o KI).

Muestra	Fuente de yodo	Tiempo (horas)
SH-1Na	Nal	2
SH-2Na	Nal	10
SH-3Na	Nal	19
SH-4Na	Nal	24
SH-1K	KI	2
SH-2K	KI	10
SH-3K	KI	19
SH-4K	KI	24

Tabla 4.6 Condiciones utilizadas para las síntesis con tratamiento hidrotérmico de HgI₂

4.1.6- Síntesis coloidal

La síntesis coloidal de nanopartículas de yoduro de mercurio se basó en síntesis reportadas previamente para BiI_3 y PbI_2 [67, 68]. El procedimiento seguido fue el siguiente: 0.1 mmoles de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en agua destilada, obteniendo una solución 0.01M. Esta solución se agregó al solvente correspondiente (acetonitrilo o propanol) y a esta solución finalmente se le agregó una solución acuosa conteniendo la fuente de yodo, en este caso KI, el agregado de esta solución se realizó de forma rápida pero no mediante inyección. La muestra obtenida se mantuvo como suspensión coloidal.

4.2-Desarrollo experimental de las caracterizaciones estructurales de las nanopartículas de HgI_2

Las muestras obtenidas en las diferentes síntesis fueron caracterizadas mediante técnicas comúnmente utilizadas en ciencia de materiales y en nanociencia. Se detallan más abajo las técnicas empleadas y la preparación de las muestras correspondiente.

Difracción de rayos X de polvo (XRD)

Primeramente los productos fueron estudiados por XRD para confirmar la obtención de la fase alfa(tetragonal) del yoduro de mercurio. Los difractómetros utilizados fueron los modelos, Shimadzu XRD 7000 del Instituto de Física de la Universidade Federal de Goias, Goiania, Brasil; Rigaku ULTIMA del laboratorio Cryssmat-lab de la Facultad de Química de la Universidad de la República y el equipo Philips Empyrean del Centro Universitario de la Región Este (CURE), Universidad de la República. Todas las medidas fueron realizadas con radiación de Cu K_α , $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, el rango de medida de 2Θ varió entre 10-60, 0-70 y 10-80 con un paso de 0.02 y el tiempo de conteo fue siempre de 3 segundos en cada punto. Las muestras fueron molidas en mortero de ágata y una fina capa de producto se depositó sobre un portamuestras de silicio monocristalino.

Para estudiar la modificación de los parámetros de celda del producto nanométrico y para confirmar la composición se realizó refinamiento por Rietveld, el cual fue hecho utilizando el software de uso libre GSAS/EXPGUI [69, 70].

Para determinar el tamaño de los cristalitos por el método de Scherrer se usó el software PowderX. Para ello se tomó en consideración únicamente el pico (1 1 2) por encontrarse en la zona de 2Θ recomendable para realizar éste cálculo ($2\Theta = 30-50$) [71].

Si bien este método de determinación de tamaño es indirecto la información es más representativa desde un punto de vista estadístico [72]. La fórmula empleada en el cálculo del tamaño del cristalito fue la mostrada en la sección 3.8.1.1

Para los cálculos de esta Tesis se tomó el valor de $K=1$ ya que la forma de los cristalitos no es uniforme y el error que puede introducir esta constante en el cálculo es despreciable. En todos los casos la ecuación de Scherrer fue corregida por el ensanchamiento del pico debido al instrumento (0.08°) valor obtenido con un patrón de Silicio Shimadzu 99% 325 mesh.

También se estudió la expansión o compresión de los parámetros de celda mediante el corrimiento de los picos de difracción del producto nanométrico con respecto al de referencia. Para ello se compararon las posiciones de los picos en los difractogramas de ambos productos obtenidos en el mismo equipo con las mismas condiciones. De esta manera nos aseguramos que cualquier error sistemático desapareciera en la comparación de los datos.

*Microscopia electrónica de Barrido – Espectroscopía de dispersión de energía (SEM-EDS)**

Una vez confirmada la síntesis de yoduro de mercurio tetragonal, se caracterizaron las muestras por microscopia electrónica de barrido (SEM) utilizando los microscopios SEM-FEG (JEOL 6330F), del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), Campinas, SP, Brasil; en Facultad de Ciencias, UdelaR, con un SEM JEOL 5900 Low Vacuum y en un JEOL JSM 6610 del Laboratorio de Microscopía de la Universidade Federal de Goias, Goiania, Brasil. En los casos donde fue posible se estudió la composición de las muestras mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS). Las muestras fueron preparadas dispersando una pequeña cantidad de polvo sobre cinta de carbono y recubriendo éstas con carbono en el caso que no fueran observadas inmediatamente o con Au cuando era posible su observación inmediata. La técnica utilizada para el recubrimiento fue sputtering en un Denton Vacuum Desk V.

Esta selección de materiales para el recubrimiento de las muestras se debe a que es conocido que el HgI_2 reacciona con una gran cantidad de metales, entre ellos el Au. A pesar de la reacción entre el HgI_2 y el Au, recubrir con este metal tiene un par de ventajas importantes. El recubrimiento es mucho más homogéneo y además al ser la muestra un semiconductor, cuando es bombardeada por el haz de electrones no se carga tanto como cuando es recubierta con carbono (o en algunos casos con Pd) obteniéndose con Au imágenes de mejor calidad.

*Microscopía electrónica de transmisión-EDS-Difracción de electrones de área selecta (TEM-EDS-SAED)**

Para el estudio de la morfología, tamaño, composición y cristalinidad de las nanopartículas obtenidas, éstas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión(TEM), EDS y difracción de electrones de área selecta (SAED). En primera instancia se utilizó el TEM disponible en el país, en la Unidad de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias, modelo JEOL JEM-1010 de 100 kV de aceleración de voltaje. El uso de este equipo permitió seleccionar las muestras que luego fueron llevadas a Brasil para ser caracterizadas en otros microscopios de mayor resolución y con posibilidades de obtención de imágenes de difracción de electrones y de EDS.

Las muestras seleccionadas fueron llevadas al Brazilian Nanotechnology National Laboratory (LNNano), CNPEM, Campinas, Brasil para ser caracterizadas en los microscopios JEOL MSC-2100 de 200 kV de voltaje de aceleración y en el TEM JEOL 2100F de 200 kV con emisión de campo, al Labnano del Centro Brasileiro de Pesquisa em Física, Rio de Janeiro, Brasil donde fueron caracterizadas en el microscopio TEM JEOL 2100F (200 kV emisor de campo) y al LabMic, Instituto de Física de la UFG. Goiania, Brasil donde se trabajó con un microscopio TEM JEOL 2100 de 200 kV de aceleración de voltaje.

Las muestras se prepararon moliendo el material junto con el solvente (hexano o heptano) en mortero de ágata y depositando luego una gota de esta suspensión sobre grillas de cobre de 200 y 300mesh de Electron Microscopy Science (EMS) recubiertas con film de carbono y de Formvar®. Algunas de las muestras fueron recubiertas con una fina capa de carbono mediante la técnica de sputtering para evitar la sublimación en la columna del microscopio.

**Es importante mencionar para este caso y los resultados que se presentarán más adelante que la diferencia que hay en las morfologías y tamaños observados en SEM y en TEM se deben a la preparación de la muestra, explicado previamente. Aunque en ambos casos se utiliza el polvo molido exhaustivamente, para SEM se utiliza directamente el polvo depositado sobre cinta de carbono, mientras que para TEM se preparan suspensiones del producto. De esta manera las partículas o aglomerados de mayor tamaño decantan y no son tomadas para la preparación de la muestra o bien puede suceder que en el caso de la muestra preparada en suspensión barra las partículas más pequeñas que puedan estar adheridas a las más grandes. Como resultado de esta observación se comenzaron a preparar las muestras para SEM*

depositando la misma suspensión preparada para observación en TEM sobre cubreobjetos que luego son recubiertos con Au. Esta mejora en la técnica de preparación de las muestras comenzó a implementarse luego de finalizada la etapa experimental de esta Tesis, por lo tanto no se muestran resultados empleando esta técnica.

Espectroscopía de reflectancia difusa Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

Los estudios realizados para confirmar la presencia de solvente (ODE) y de “capping agent” (OA) en las muestras fue estudiado mediante espectroscopía de reflectancia difusa infrarroja por Transformada de Fourier. El equipo utilizado fue el Shimadzu IRPrestige-21 con un accesorio DiffusIR Pike Technology para reflectancia difusa, de la Cátedra de Fisicoquímica de la Facultad de Química, UdelaR. Las muestras fueron analizadas construyendo pastillas utilizando KBr como diluyente.

4.3- Desarrollo experimental para el estudio de las propiedades de absorción UV-vis y determinación del band gap

Una de las posibles aplicaciones de las nanopartículas de HgI_2 es en celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas. Buscando mejorar la eficiencia de las mismas, no solo desde el punto de vista del transporte de electrones sino también desde el punto de vista de la absorción de un mayor rango del espectro solar. Para esta posible aplicación y para tener conocimiento más profundo sobre las propiedades de este material en escala nanométrica, se estudió en primera instancia la absorción UV-Vis de algunas de las muestras en diferentes solventes y posteriormente determinamos su band gap (E_g) con medidas de reflectancia difusa UV-Vis en hexano. Las muestras analizadas por absorbancia fueron preparadas sin tomar en cuenta la concentración debido a que la caracterización estaba orientada únicamente al estudio del corrimiento del máximo de los picos de absorción, sin embargo, siempre que fue posible se tomó la precaución de no trabajar con absorbancia mayor a 3 a fin de evitar variaciones en los espectros debido a saturación.

En la Sección 5.7 se presenta para cada muestra primero el resultado de la caracterización de absorbancia UV-Vis y en segundo lugar el de reflectancia difusa. No todas las muestras tienen estudios de absorbancia debido a que éstos se suspendieron porque se estaba estudiando el HgI_2 en solución en vez de en suspensión. Una vez que estuvo disponible el accesorio de reflectancia difusa las muestras fueron caracterizadas con esta técnica.

Por otra parte, no se ahondó en el estudio de las especies presentes en las soluciones preparadas para estudios de absorbancia porque no se considera parte del objetivo de esta Tesis.

Para la determinación del ancho de banda de energía prohibido o “band gap” (E_g) ya que el HgI_2 es un semiconductor de band gap directo, el valor de n empleado para graficar $h \cdot \square \cdot F(R^\infty)^{(1/n)}$ vs $h \cdot \nu$ fue de $1/2$ [73]. El procedimiento para la obtención del band gap a partir de medidas de reflectancia difusa, fue descrito en la sección 3.8.2 de la Introducción.

Espectroscopía UV-VIS

Para el estudio de las propiedades de absorción en el rango UV-Vis de las muestras se utilizó un espectrofotómetro modelo Hewlett Packard 8453 de doble haz disponible en la Cátedra de Análisis Instrumental de la Facultad de Química, UdelaR. Las medidas se realizaron en cubetas de 1cm de camino óptico de cuarzo en el rango de 190-1100 nm, se emplearon diferentes solventes como por ejemplo, acetonitrilo, heptano, octadeceno, diclorometano, éter, isopropanol.

Reflectancia Difusa UV-Vis

Para la determinación del band gap (E_g) de las nanopartículas se empleó la técnica de reflectancia difusa (medida en el Visible en este caso ya que el E_g del HgI_2 se encuentra en aproximadamente 590 nm). El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 con el accesorio Labsphere RSA-PE-20 del CURE, UdelaR, Rocha. Como referencia se utilizó un patrón de Spectralon (USRS-99-010 Uncalibrated Spectralon Reflectance Standard) y las medidas fueron realizadas en suspensión en heptano en cubetas de vidrio Crown. El rango de medida utilizado fue de 400-1000 nm. El ángulo del portamuestras con respecto al detector fue de 0° .

4.4- Desarrollo experimental de las nucleaciones de nanopartículas de HgI_2 sobre sustratos amorfos por spin coating y sus caracterizaciones

Algunos de los productos de nanopartículas obtenidos fueron utilizados para realizar nucleaciones de yoduro de mercurio sobre vidrio. Para ello se utilizó la técnica de Spin Coating en el equipo MTI VTC 200 del GSC, CURE, UdelaR, que permite trabajar a velocidades entre

500 y 5000 rpm. Las deposiciones se hicieron sobre vidrios de floating glass de Delta Technologies de 1cm² y de 1.1 mm de espesor, empleando suspensiones en diferentes solventes como por ejemplo: acetonitrilo, heptano y éter de petróleo.

Todos los productos fueron molidos previo a preparar las soluciones, y cuando el solvente empleado fue éter de petróleo, para uniformizar el tamaño de partícula (futuro núcleo) a depositar sobre el vidrio, las suspensiones se filtraron en membrana de 0.45 µm de tamaño de poro. Todas las suspensiones fueron luego depositadas mediante goteo sobre el vidrio con una velocidad de dispersión de 1100 rpm y de propagación de 4000 rpm, la cual fue mantenida durante 20 segundos.

Para estos estudios la muestra seleccionada fue la SNC-2, las condiciones que se variaron se muestran en la Tabla 4.7.

Nucleación	Solvente	Temperatura (°C)	Molido y filtrado
N1	Acetonitrilo	25	No
N2	Heptano	25	No
N3	Éter de Petróleo	25	Sí

Tabla 4.7 Condiciones de las nucleaciones por spin coating

Las nucleaciones obtenidas fueron caracterizadas por microscopía óptica (microscopio Meiji Techno 9900 con cámara Infnit, con software Infnit Analyzer (Lumenera Corp.)) del GSC, Facultad de Química, UdelaR, cuando el tamaño de los clusters lo permitía y por microscopía de fuerzas atómicas (AFM) modelo Veeco-Caliber del GSC, CURE, UdelaR, para el estudio de los núcleos de tamaño nanométrico. El modo empleado para la obtención de imágenes por AFM fue el tapping (o modo intermitente). Este modo fue seleccionado debido a que las muestras son blandas y además a que la fuerza de adhesión de las nanopartículas (o núcleos) al vidrio es menor que la de adhesión de las NP al material del tip, no pudiendo utilizarse por tanto, el modo de contacto que permitiría una mejor resolución.

4.5- Desarrollo experimental del estudio de las propiedades eléctricas y de respuesta a la radiación ionizante

Para el estudio de las propiedades eléctricas y de respuesta a la radiación ionizante de las NP se construyeron “pellets” presionando aproximadamente 70 mg de producto nanométrico en una prensa hidráulica Specac Atlas TM 0-15 Ton. La presión empleada fue de 19.5 kN (2 ton). Luego para la construcción de los detectores se adhirieron a ambas caras de la pastilla alambres de Pd de 0.003” de diámetro con adhesivo conductor de grafito 112 Electron Microscopy Science (EMS) y fueron sellados con acrílico HUMISEAL Division Chase Corp Type 1B73.

Una vez secos los contactos, los detectores fueron conectados a una fuente de alto voltaje EG&G Ortec (Modelo 556) DC y a un picoamperímetro Keithley modelo 6485, ambos equipos del CURE, UdelaR, Rocha. Los detectores se estabilizaron durante al menos 24 horas con un voltaje aplicado de 10-20 V. Se obtuvieron las curvas de corriente oscura en función del voltaje luego de estabilizados y a partir de allí se calculó la resistividad en los casos que correspondía. Para estudiar la respuesta a la radiación X y γ se midió la respuesta a fuentes de ^{241}Am de 0.4, 3.5 y 14 mR/h recubiertas de una capa de Parafilm para absorber la radiación alfa de la misma fuente; las fuentes fueron posicionadas a una distancia de 0.7 y 1.4 cm del detector. En la Figura 4.3 se muestra un esquema de los detectores construidos y la configuración empleada para llevar a cabo las medidas eléctricas.

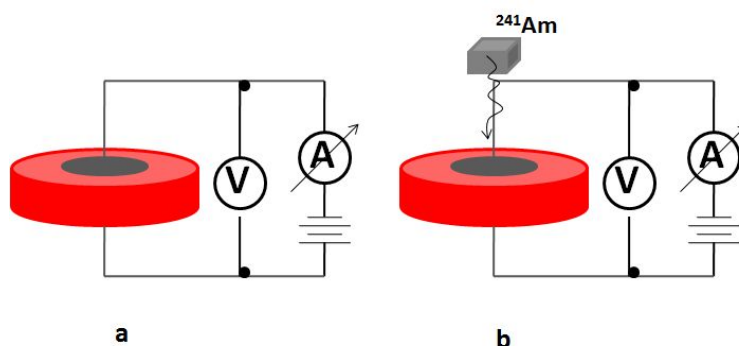


Figura 4.3 Esquema del circuito empleado para a- realizar las medidas eléctricas de corriente oscura y b- realizar las medidas de respuesta a la radiación X y γ de las pastillas de nanopartículas

5- RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1- Estudio del HgI_2 de tamaño de partícula micrométrico para ser utilizado como referencia

Como referencia se tomó el producto HgI_2 Aldrich sometido a purificación por fusión zonal y 4 sublimaciones posteriores.

Para determinar su tamaño de partícula, se preparó una suspensión del mismo sobre un cubre-objeto y se observó en el microscopio óptico. En la Figura 5.1 a se observa una de las microscopias ópticas junto con el histograma correspondiente (Figura 5.1 b). De la Figura se desprende que el tamaño de los cristales varía entre 15 y 60 μm y que la mayoría se encuentran en un rango de tamaño de 30 a 45 μm .

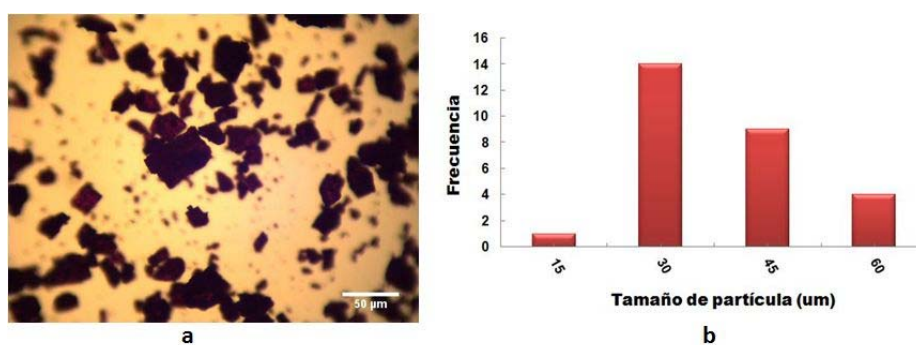


Figura 5.1 a- Microscopía óptica del producto de referencia HgI_2 de tamaño de partícula micrométrico y b- distribución de tamaño de partículas

Además el producto se caracterizó en los difractómetros Shimadzu y Empryan mencionados en la Sección 4 para realizar la comparación de posiciones de las reflexiones que se detallan más adelante. En las Figuras 5.2 y 5.3 respectivamente, se pueden observar ambos difratogramas comparados con el archivo ICSD 68262.

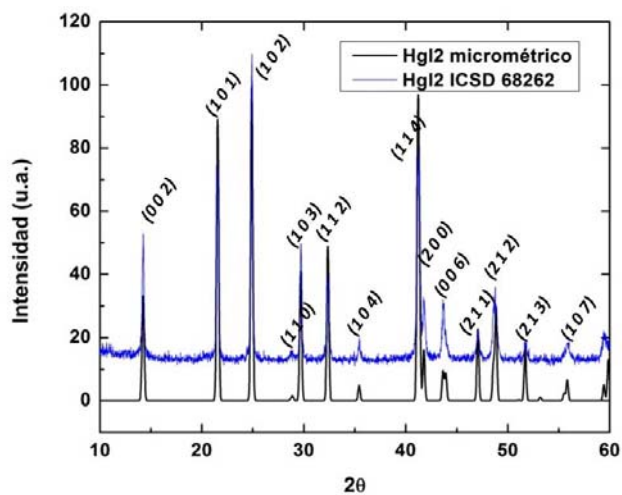


Figura 5.2 Difractograma obtenido en el equipo Shimadzu del producto de referencia HgI_2 de tamaño de partícula micrométrica comparado con el archivo ICSD 68262

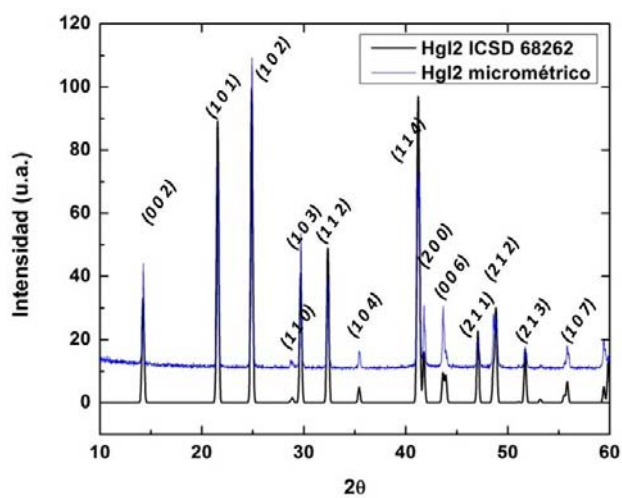


Figura 5.3 Difractograma obtenido en el equipo Empryan del producto de referencia HgI_2 de tamaño de partícula micrométrica comparado con el archivo ICSD 68262

5.2- Resultados y discusión de las síntesis de nanopartículas de HgI₂ en solución en ODE

5.2.1- Síntesis en solución en ODE sin “capping agent”

Muestra SNC-1

En la Figura 5.4 se muestra el difractograma de la muestra SNC-1 comparado con los datos para el yoduro de mercurio tetragonal de la ficha ICSD 68262, indicando que el compuesto obtenido es α -HgI₂.

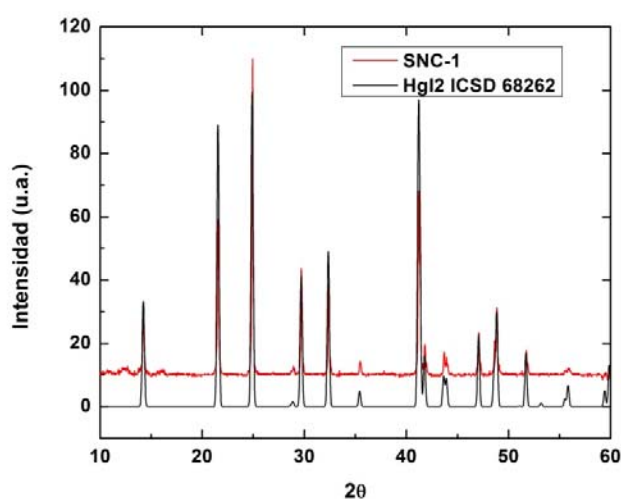


Figura 5.4 Difractograma de polvo de la muestra SNC-1 comparado con el archivo ICSD 68262

Aplicando la fórmula de Scherrer [45] se calculó el tamaño medio de los cristalitos. Este resultado se muestra en la Tabla 5.1.

Plano (h k l)	Micro (2θ)	SNC-1 (2θ)	Tamaño (nm)
(0 0 2)	14.24	14.27	-
(1 0 1)	21.55	21.60	-
(1 0 2)	24.90	24.95	-
(1 1 2)	32.35	32.40	72

Tabla 5.1 Tamaño medio de los cristalitos calculado a partir del difractograma mostrado en la Figura 5.4 empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SNC-1 y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI₂ de referencia

Como se desprende de la Tabla 5.1 el valor del tamaño de los cristalitas obtenidos por Scherrer se encuentra dentro del rango encontrado al caracterizar las muestras por TEM. Si bien se presenta un único valor en la Tabla 5.1, como se verá más abajo, la dispersión en tamaño de esta muestra resultó grande.

El corrimiento de los picos de difracción seleccionados se detalla también en la Tabla 5.1. Los valores para el producto de referencia fueron obtenidos a partir del difractograma realizado en el mismo equipo (Shimadzu XRD 7000) que se muestra en la Figura 5.2. La diferencia en 2θ entre el producto de referencia y la muestra SNC-1 no se debe al instrumento, ya que ambos difractogramas fueron realizados con el mismo equipo. El corrimiento en 2θ se da hacia ángulos mayores, indicando una disminución en el valor de la distancia interplanar d_{hkl} , pudiendo concluir por lo tanto existe una contracción de la celda unidad. Este comportamiento ha sido observado para algunos materiales como por ejemplo para nanopartículas de BiFeO_3 donde el valor de c disminuye con el tamaño de partícula y para NP de plata donde las constantes de celda a_{111} y a_{220} disminuyen con el diámetro de la partícula [48, 74]. Se ha observado en nanocristales de metales y de semiconductores la expansión de la celda unidad con la disminución del tamaño del nanocristal, sin embargo los primeros reportes de esta propiedad de los nanocristales, indican la compresión de sus parámetros de celda [48, 75].

Esta muestra fue observada en microscopio electrónico de barrido y las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 5.5. Las estructuras encontradas en este caso son de tamaño micrométrico, tipo laminares y agujas, sin haber podido encontrar estructuras cúbicas, también típicas del HgI_2 .

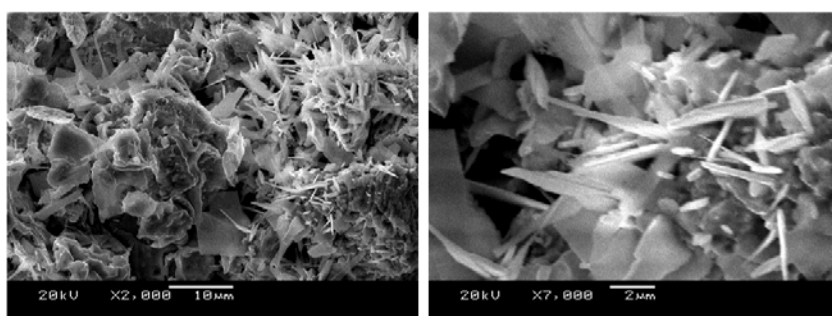


Figura 5.5 Microscopias electrónicas de barrido de la muestra SNC-1

Esta muestra también fue caracterizada por TEM. Para la preparación de la muestra, una vez que la suspensión fue depositada sobre la grilla de Cu, ésta fue recubierta con una fina capa de carbono (del orden de Angstroms) para evitar la sublimación/evaporación de la misma durante

la observación en TEM. Las imágenes que se obtuvieron de la caracterización por TEM se muestran en la Figura 5.6. En este caso, la morfología de las NP encontradas es tipo disco, circulares, planas. Se descarta la posibilidad de que las NP sean esferas porque no se observó cambio en la intensidad del color en los bordes de las NP, condición no excluyente pero sumado a esto, es conocido que es poco probable para el HgI_2 (compuesto laminar), que tiende a formar estructuras planas tipo platelet [18, 76]. Los tamaños observados tienen una gran dispersión y se encuentran entre 15 y 150 nm, en acuerdo a lo calculado por el método de Scherrer a partir del difractograma de polvo de rayos X.

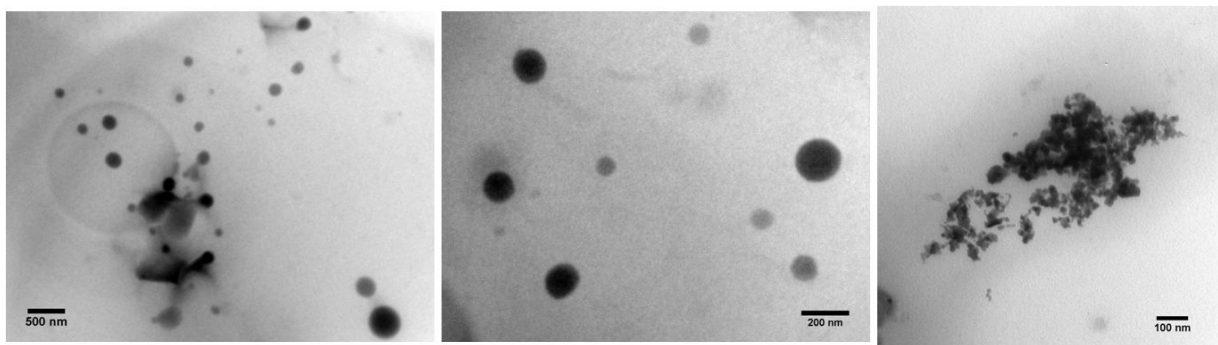


Figura 5.6 Microscopías electrónicas de transmisión de la muestra SNC-1

Durante la observación de la muestra en TEM se realizó EDS. Se muestra un espectro en la Figura 5.7. En el espectro se observan picos que corresponden a silicio (perteneciente al detector, el propio detector es sensible a sus rayos X), cobre (material de la grilla), carbono (material con el cual fueron recubiertas las muestras y presente en la grilla), mercurio y yodo. También se encontró la presencia de Cr y Fe como impurezas.

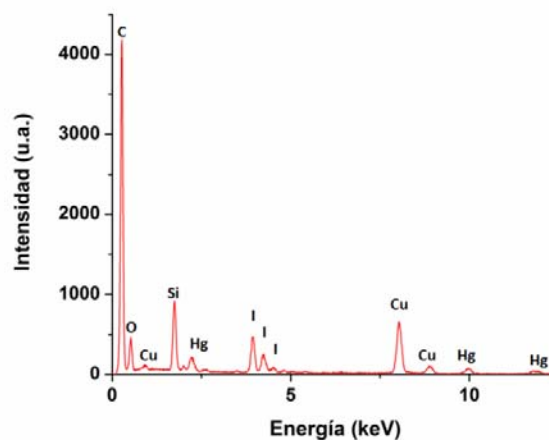


Figura 5.7 Espectro de EDS de las NP de la muestra SNC-1

En este caso y en todas las muestras estudiadas por EDS, los resultados se usan únicamente como manera de confirmar la presencia de los elementos Hg e I en las partículas que se están observando, ya que para una cuantificación confiable de los mismos sería necesario la utilización de patrones.

Muestra SNC-2

La muestra SNC-2 fue realizada en las mismas condiciones que la muestra SNC-1 pero con el doble de masa de reactivos y en una vez y media de solvente. Se decidió aumentar la masa utilizada de reactivos porque durante la reacción había pérdida de producto por sublimación, lo cual baja el rendimiento de la reacción, no siendo suficiente la cantidad de producto obtenido para todas las caracterizaciones. No obstante, todas las muestras que fueron sintetizadas con posterioridad se sintetizaron con las cantidades de reactivo detalladas en la sección 4.1.1 pero manteniendo el balón tapado.

Se confirmó la obtención de $\alpha\text{-HgI}_2$ como producto de la reacción mediante XRD. En la Tabla 5.2 se encuentra la comparación en la posición de los picos de difracción (en el equipo Shimadzu) y el tamaño de los cristalitas obtenido por Scherrer. Para esta muestra se encontró un comportamiento opuesto a la SNC-1, notándose una expansión de la celda unidad. Este comportamiento también se ha encontrado para varios materiales como por ejemplo nanopartículas de Ni, GaN, anatasa- TiO_2 entre otros [50, 51, 77]. Esta compresión en los parámetros puede ser explicada según la teoría de tensiones superficiales (sección 3.8.1.2) donde una tensión superficial negativa lleva a una presión negativa, de expansión [52].

La Tabla 5.2 también muestra el tamaño del cristalito calculado por Scherrer de 61 nm, valor menor al encontrado en la muestra cuando fue observada en TEM. Este hecho puede indicar que las nanopartículas observadas en TEM estén formadas en realidad por cristales de menor tamaño (como el calculado).

Plano (h k l)	Micro (2 θ)	SNC-2(2 θ)	Tamaño (nm)
(0 0 2)	14.24	14.12	-
(1 0 1)	21.55	21.48	-
(1 0 2)	24.90	24.82	-
(1 1 2)	32.35	32.28	61

Tabla 5.2 Tamaño de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SNC-2 y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI_2 de referencia

La muestra fue también observada en SEM y en TEM. En la Figura 5.8 se muestran las imágenes obtenidas con ambas microscopías. Las imágenes de SEM revelaron aglomerados de producto de tamaño micrométrico y compuestos por partículas también de tamaño micrométrico de aspecto amorfo. En las imágenes de TEM se observaron estructuras de morfología cuadrada (típica del yoduro de mercurio), de tamaño entre 100 y 125 nm. Sin embargo, en esta muestra no se observaron las NP tipo disco como las obtenidas en la muestra anterior.

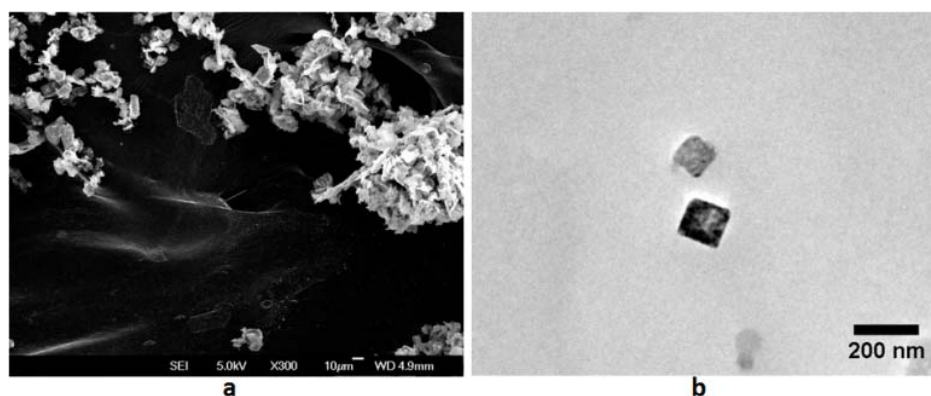


Figura 5.8a-Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido y b-por microscopía de transmisión electrónica, de la muestra SNC-2

Las imágenes de TEM indican que los tamaños de las estructuras obtenidas son menos dispersos que las de la muestra SNC-1.

Muestra SNC-3

La muestra sintetizada bajo las condiciones SNC-3 fue observada en SEM. Las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 5.9. Allí se pueden apreciar estructuras cúbicas con bordes definidos de tamaños entre 5 y 10 μm . Se ven estructuras tipo esponja que fueron encontradas también en las muestras SNC-1 y SNC-2. En este caso además se encontraron nanorods de HgI_2 inmersos en las estructuras tipo esponja. El diámetro medido de estos nanorods se encuentra entre 20 y 50 nm.

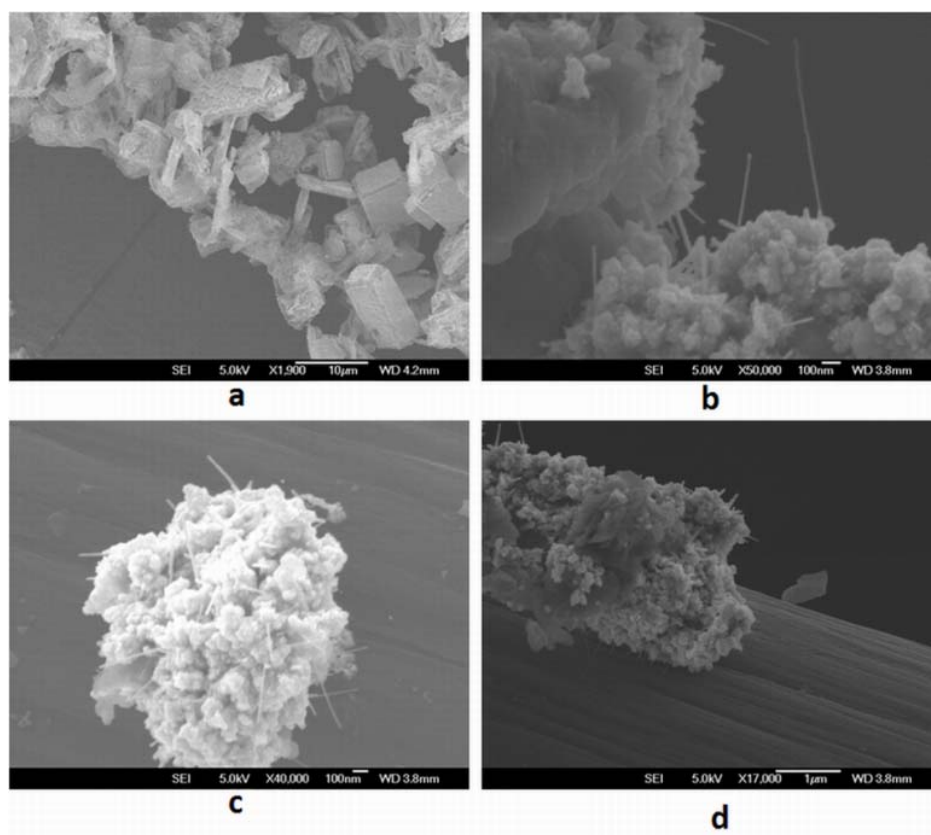


Figura 5.9 a-Imagen de SEM de la muestra SNC-3. b, c y d- Imágenes de SEM mostrando las estructuras tipo esponja de la muestra SNC-3

En las Figuras 5.9 c y d se observa una estructura de carbono (que también fue encontrado en otros sectores de la muestra), la composición de esta estructura se confirmó por EDS. En la Figura 5.10 se muestran los EDS donde están identificadas las estructuras de carbono, la composición de las estructuras tipo esponja y los nanorods de HgI_2 . Es interesante haber encontrado estructuras de carbono en la muestra, pudiendo haberse formado éstos durante la deposición de carbono por la técnica de sputtering y que la fuente de carbono fuera el de la deposición o de la cinta sobre la cual se coloca el polvo. Esta posibilidad se apoya en que estas estructuras solo fueron observadas cuando las muestras eran sometidas a este proceso de recubrimiento, típico de la preparación de muestras para SEM. Más interesante aún, es que las estructuras que contienen los nanorods, únicamente fueron halladas sobre estos nanotubos.

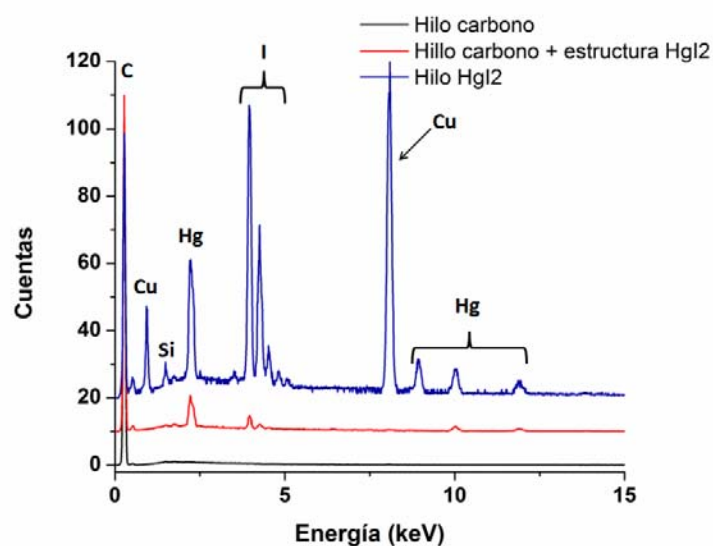


Figura 5.10 Espectros de EDS de las diferentes estructuras mostradas en la Figura 5.10-d

Cuando la muestra fue observada en TEM también se encontraron estructuras cuadradas y nanorods. En la Figura 5.11a-se muestran las estructuras cuadradas y en la b- los nanorods sintetizadas bajo las condiciones SNC-3. El tamaño de las nanoestructuras cuadradas varía entre 60 y 100 nm mientras que el diámetro de los nanorods varía entre 25 y 60 nm.

Comparando esta síntesis con las dos descritas anteriormente, se observó que disminuyendo la temperatura de la segunda etapa (T2) se obtiene una nueva morfología (nanorods). Sin embargo, no se obtuvieron las NP circulares y el tamaño de las NP cuadradas no varió significativamente, comparado con la muestra SNC-2.

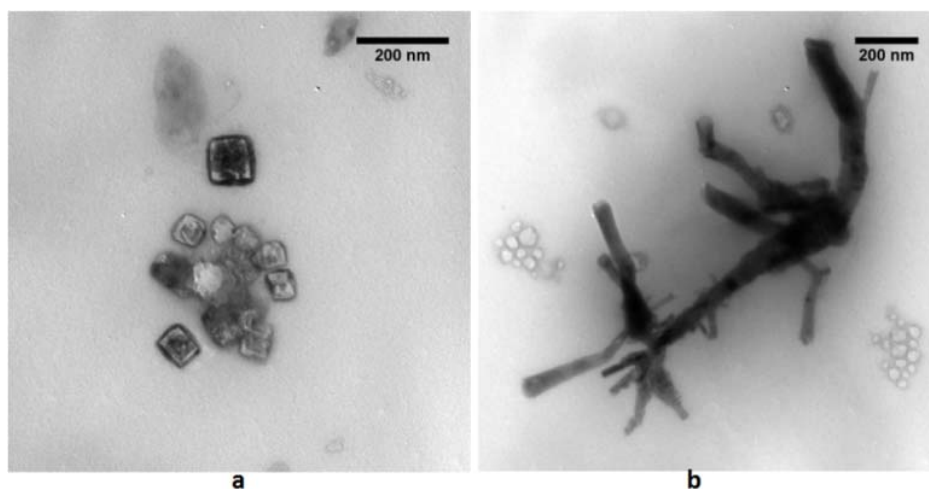


Figura 5.11a- Imágenes de TEM a 100 kV de: a- Nanoestructuras de morfología cúbica y b- nanoestructuras de morfología rod

Según Wang et al., cuando se sintetizan NP de Bi_2S_3 , cuando el sistema de síntesis se encuentra a temperatura T1 se da el proceso de nucleación y cuando se aumenta la temperatura a T2 se da el crecimiento de las nanopartículas y la cristalización de las mismas. Sin embargo, como se desprende de las muestras detalladas a continuación, para nuestro producto de interés, HgI_2 , tanto la nucleación como la cristalización se dan durante la primera etapa a T1. Por tanto, la segunda etapa de esta síntesis fue eliminada ya que implicaba un riesgo de pérdida de producto por sublimación por trabajar a una temperatura elevada. A partir de esta observación se decidió estudiar la influencia del tiempo de la primera etapa, ya que si bien la nucleación y la cristalización se al principio de la síntesis, y el tiempo de permanencia en el solvente y la temperatura podrían jugar un papel determinante en la morfología y el tamaño de las NP obtenidas.

Muestras sintetizadas a diferentes tiempos (t1)

Muestra SNCT-0

La síntesis de esta muestra consistió en el agregado de los reactivos al solvente ODE e inmediato apagado de la fuente de calentamiento, dejando a la suspensión alcanzar temperatura ambiente sobre un material aislante.

También en este caso la formación de la fase tetragonal de HgI_2 fue confirmada por XRD. En la Tabla 5.3 se muestra el tamaño medio de los cristalitas obtenido a partir del difractograma del producto mediante la fórmula de Scherrer y los corrimientos en 2θ para las reflexiones seleccionadas. En este caso no se puede afirmar que existe una expansión de la celda unidad porque los corrimientos se encuentran en su mayoría dentro del error del equipo.

Plano (h k l)	Micro (2 θ)	SNCT-0(2 θ)	Tamaño (nm)
(0 0 2)	14.24	14.20	-
(1 0 1)	21.56	21.55	-
(1 0 2)	24.90	24.89	-
(1 1 2)	32.35	32.34	86

Tabla 5.3 Tamaño de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SNCt-0 y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI_2 de referencia

Para determinar los valores de los parámetros de celda, se hizo refinamiento por el método de Rietveld de esta muestra. El menor valor de χ^2 que se obtuvo fue de 8.3 no permitiendo determinar el porcentaje de variación en los parámetros. Este valor relativamente alto de χ^2 se debe a que el compuesto HgI_2 es laminar y por lo tanto presenta orientaciones preferenciales lo que no permite disminuir este valor. Es por este motivo que para esta muestra como para las siguientes no se presentan cálculos de los mencionados parámetros y el estudio de la modificación de los mismos es únicamente cualitativo.

En la Figura 5.12 se muestran las imágenes obtenidas por SEM de la muestra SNCt-0. Se puede observar que predominan las estructuras de morfología cúbica, de tamaño entre 5 y 7 μm . A diferencia de lo encontrado en las muestras anteriores, aquí se observan estructuras micrométricas con aristas definidas.

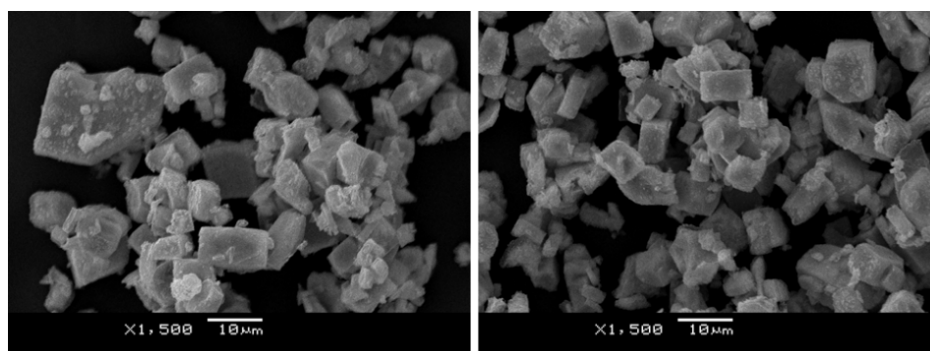


Figura 5.12 Microscopias electrónicas de barrido de la muestra SNCt-0

La muestra también fue caracterizada mediante TEM. En la Figura 5.13 a y b se muestran las imágenes obtenidas. El tamaño promedio de las nanopartículas es de 50 nm. La Figura 5.13-a es una microscopía de alta resolución donde se puede ver el apilamiento de capas con una distancia entre capas de 1 nm. El resultado de la difracción de electrones de una zona de la grilla con mayor cantidad de nanopartículas se muestra en la Figura 5.13-b, donde en la SAED se han identificado los spots correspondientes a los planos $(1\ 0\ 8)$ y $1a(212)$.

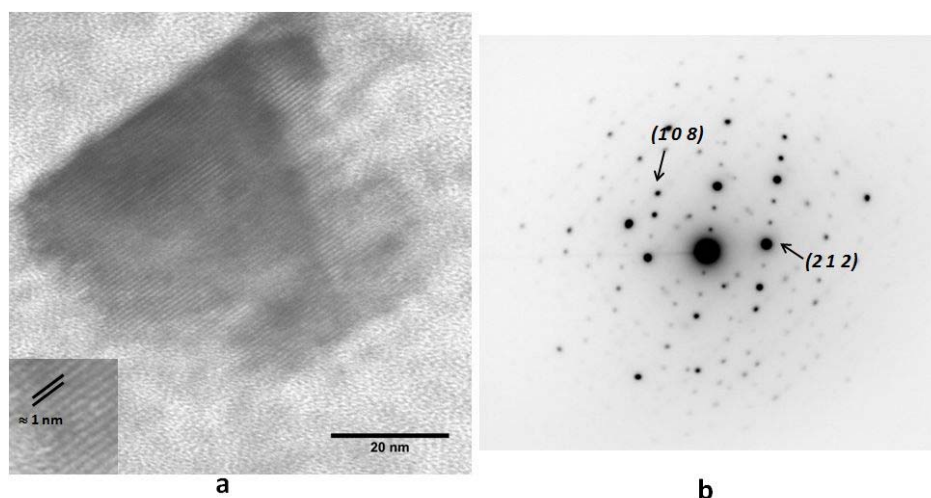


Figura 5.13 a - microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y b- patrón de difracción de electrones de la muestra SNCt-0.

La composición de las nanopartículas mostradas en la Figura 5.14 fue estudiada mediante EDS durante la observación en TEM. En la Figura 5.16 se muestra el espectro resultante donde se observa la presencia de C y Cu (componentes mayoritarios de las grillas donde se prepara la muestra), Cr y/u O pudiendo ser el Cr una impureza de la grilla ya que también fue observado en muestras anteriores, o en caso que sea O este puede provenir del ambiente (aunque la observación en TEM se lleva a cabo a alto vacío $\times 10^{-9}$ mbar). Debido a que no se encontraron otras líneas de emisión de rayos X para estos dos elementos, no es posible afirmar completamente su presencia en la muestra. Finalmente, se confirmó la presencia de Hg y de I.

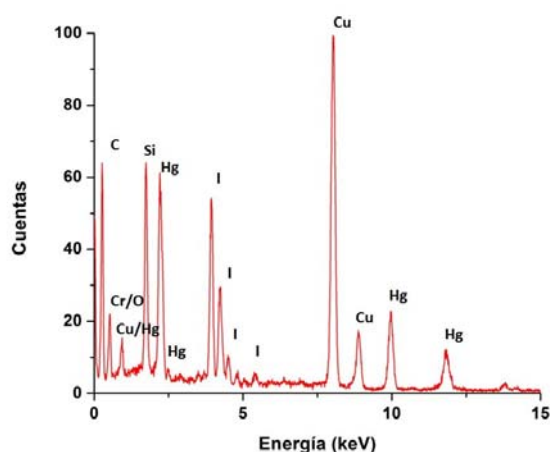


Figura 5.14 Espectro de EDS de las nanopartículas mostradas en la Figura 5.14

Muestra SNCT-1

La muestra SNCT-1 que fue sintetizada utilizando un tiempo t_1 de 1 hora no fue caracterizada por TEM. Esto se debió a que la cantidad de muestras que se pueden observar por estadía en el LNNano está restringida por la cantidad de sesiones. En la priorización se seleccionaron otras muestras sintetizadas a mayores tiempos para determinar si el tiempo influía o no en la morfología y tamaño de las nanopartículas. Sin embargo, sí se hicieron otros estudios disponibles en el país sobre esta muestra que se detallan en la Sección 5.7.1.

Muestra SNCT-2

La composición de la muestra SNCT-2 fue estudiada primero por difracción de rayos X, obteniéndose como única fase el yoduro de mercurio tetragonal.

Una vez confirmado el producto de síntesis como la fase alfa de HgI_2 , se caracterizó la muestra por SEM. En la Figura 5.15 se muestran las imágenes obtenidas, donde se puede apreciar que las partículas tienen la misma morfología que las de la muestra SNCT-0 (cúbica) pero que en este caso de tamaño más disperso en el rango 3-15 μm . El tamaño de los cristalitas también fue estudiado empleando la fórmula de Scherrer a los picos del difractograma de la muestra. El resultado obtenido se muestra en la Tabla 5.4. El corrimiento de la posición de los picos de difracción también se muestran en la Tabla 5.4, observándose un corrimiento hacia ángulos menores, por lo tanto una expansión de la celda unidad.

Plano ($h k l$)	Micro (2θ)	SNCT-2(2θ)	Tamaño (nm)
(0 0 2)	14.24	14.21	-
(1 0 1)	21.56	21.53	-
(1 0 2)	24.90	24.88	-
(1 1 2)	32.35	32.34	>100

Tabla 5.4 Tamaño medio de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SNCT-2 y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI_2 de referencia

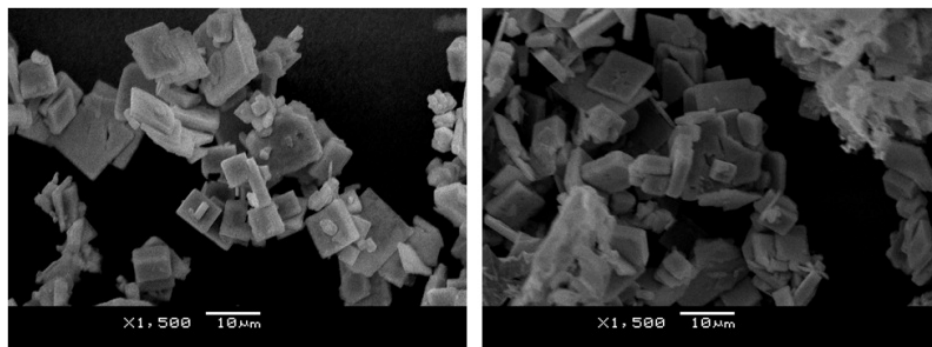


Figura 5.15 Microscopias electrónicas de barrido de la muestra SNcT-2

La muestra también fue observada por TEM, de baja y de alta resolución (HR-TEM). El tamaño de los cristalitas resultó mayor (del orden de los 400 nm, en concordancia con lo calculado a partir del difractograma) que los de la muestra SNcT-0. Se estudió la orientación cristalográfica de las nanopartículas observadas en TEM. Para las NP mostradas en la Figura 5.16 a y b, mediante Transformada de Fourier (FFT) (Figura 5.16 c) se determinó que la orientación cristalográfica de las mismas es la [1 0 1], mientras que los resultados de difracción de electrones (Figura 5.16-d) indicaron para las NP irradiadas las direcciones [104] y la [1 1 0].

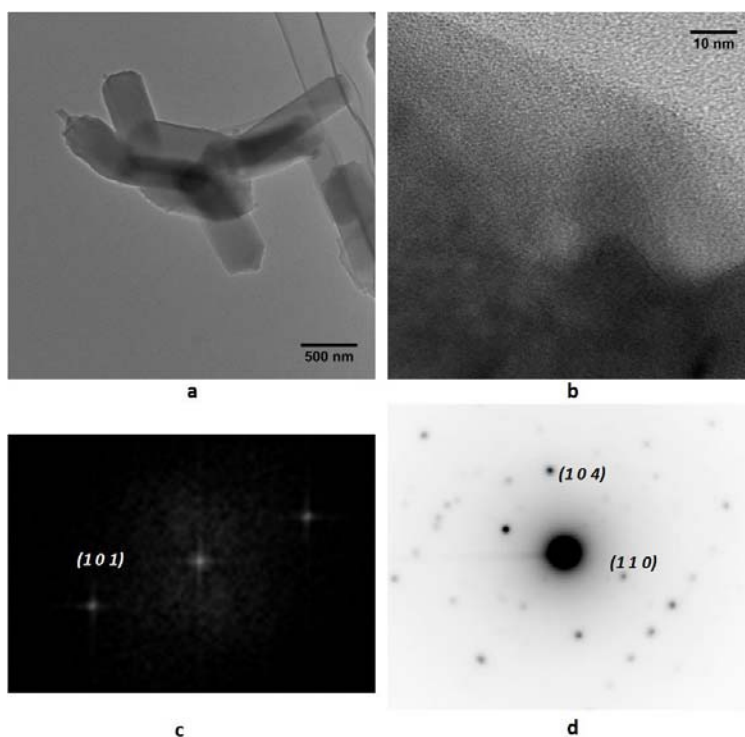


Figura 5.16 a- microscopía electrónica de transmisión de la muestra SNcT-0, b- microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, c- Transformada de Fourier de la NP de la Figura b y d- patrón de difracción de electrones

Muestra SNCT-3

Para la síntesis en solución en ODE realizada durante 3 horas, se confirmó la síntesis de α - HgI_2 sin presencia de fases secundarias que sean detectables por XRD. El difractograma obtenido fue utilizado para calcular el tamaño medio del cristalito empleando la fórmula de Scherrer. El tamaño calculado es de 86 nm. Los resultados se muestran en la Tabla 5.5 junto con los corrimientos en 2θ confirmando la expansión de la celda unidad del producto obtenido bajo las condiciones SNCT-3.

Plano (h k l)	Micro (2 θ)	SNCT-3(2 θ)	Tamaño (nm)
(0 0 2)	14.24	14.19	-
(1 0 1)	21.56	21.52	-
(1 0 2)	24.90	24.87	-
(1 1 2)	32.35	32.32	86

Tabla 5.5 Tamaño de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SNCT-3 y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI_2 de referencia

La muestra fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido y por EDS. Las imágenes de SEM se muestran en la Figura 5.17, y los resultados de EDS en la Figura 5.18.

Si se comparan las imágenes de SEM obtenidas para esta muestra con las correspondientes a las de las muestras SNCT-0 y SNCT-2 se observa que hay más producto amorfo y que además las partículas de morfología cúbica están recubiertas por una capa amorfa. Esta diferencia podría atribuirse a la diferencia de tiempo en la síntesis pero en realidad, se atribuye a la degradación de la muestra con el paso del tiempo, ya que la muestra SNCT-3 se caracterizó por SEM meses después de sintetizada. Para confirmar esta observación se sintetizaron dos muestras en las mismas condiciones (se seleccionó la síntesis durante 4 horas) que fueron observadas en diferentes tiempos en SEM. Los resultados de estas muestras se detallan a continuación

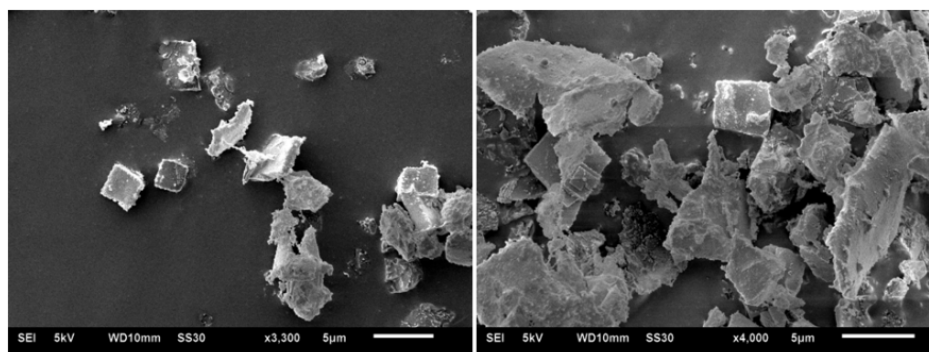


Figura 5.17 Microscopías electrónicas de barrido de la muestra SNCT-3

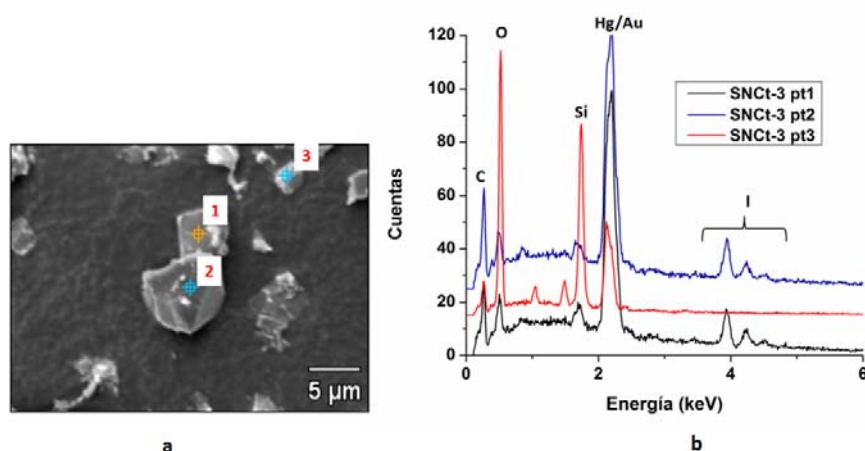


Figura 5.18a- Imágenes con los puntos seleccionados donde se realizó EDS a la muestra SNCT-3. b- espectros correspondientes a los puntos mostrados en a

Los resultados de EDS muestran que la composición de muestra no es homogénea. Para el punto 3 no se encontró presencia de I por ejemplo, mientras que para los puntos 1 y 3 sí, la ausencia de I en estos puntos podría deberse a una sublimación posterior a la síntesis.

Muestras SNCT-4 y SNCT-4b

La muestra SNCT-4 sintetizada durante 4 horas se caracterizó al igual que las anteriores. El difractograma de polvo comparado con el archivo ICSD 68262, confirmó la síntesis de la fase tetragonal de yoduro de mercurio.

El tamaño medio de las NP calculado mediante Scherrer se muestra en la Tabla 5.6, siendo este el menor valor obtenido para las muestras hasta ahora estudiadas, 71 nm y en concordancia con los resultados de TEM. El corrimiento de los picos de difracción, como era predecible, se da hacia ángulos menores, determinando la expansión de la celda unidad.

De los resultados anteriores se concluye que a pesar que la formación de HgI_2 se da al momento de entrar en contacto el nitrato de mercurio con el yodo, la morfología y el tamaño final de las NP se ve afectado por el tiempo de síntesis, estableciéndose un mecanismo de transformación de las NP diferente a lo reportado para Bi_2S_3 [61].

Plano (h k l)	Micro (2 θ)	SNCT-4(2 θ)	Tamaño (nm)
(0 0 2)	14.24	14.19	-
(1 0 1)	21.56	21.53	-
(1 0 2)	24.90	24.88	-
(1 1 2)	32.35	32.33	71

Tabla 5.6 Tamaño de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SNCT-4 y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI_2 de referencia

La muestra fue observada en SEM y las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 5.19. El tamaño de los cristales de morfología “cúbica” varía entre 5 y 20 μm . Esta caracterización se realizó meses después de la síntesis por lo que se volvió a encontrar producto amorfo y en este caso el estudio de EDS se llevó a cabo sobre las partículas de apariencia cristalina (morfología cúbica) y sobre el producto de apariencia amorfa confirmándose que ambos están compuesto de I y Hg, por lo que se concluye que existe una degradación de la muestra con el tiempo sin haber pérdida total de I_2 . Los puntos seleccionados para EDS y sus espectros correspondientes se muestran en la Figura 5.20.

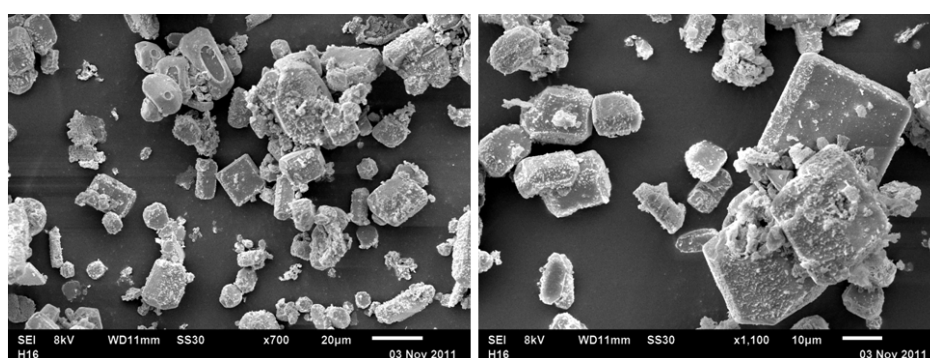


Figura 5.19 Microscopias electrónicas de barrido de la muestra SNCT-4

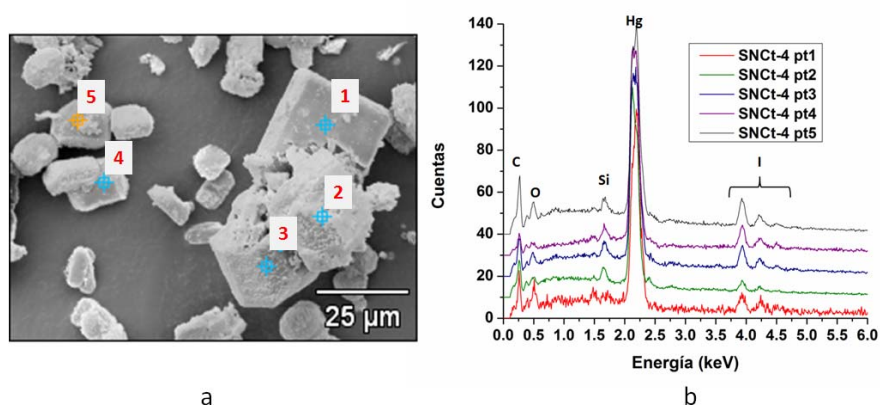


Figura 5.20 a- Imágenes con los puntos seleccionados donde se realizó EDS a la muestra SNCT-4. b- espectros correspondientes a los puntos mostrados en a

Otra síntesis en estas mismas condiciones fue realizada tiempo después para verificar la influencia del tiempo en las muestras. Esta muestra fue observada enseguida de su síntesis en TEM de 100kV de aceleración de voltaje. A continuación, en la Figura 5.21 se muestran las imágenes de TEM obtenidas de las nanopartículas de la primera síntesis (SNcT-4) y de la segunda (SNcT-4b).

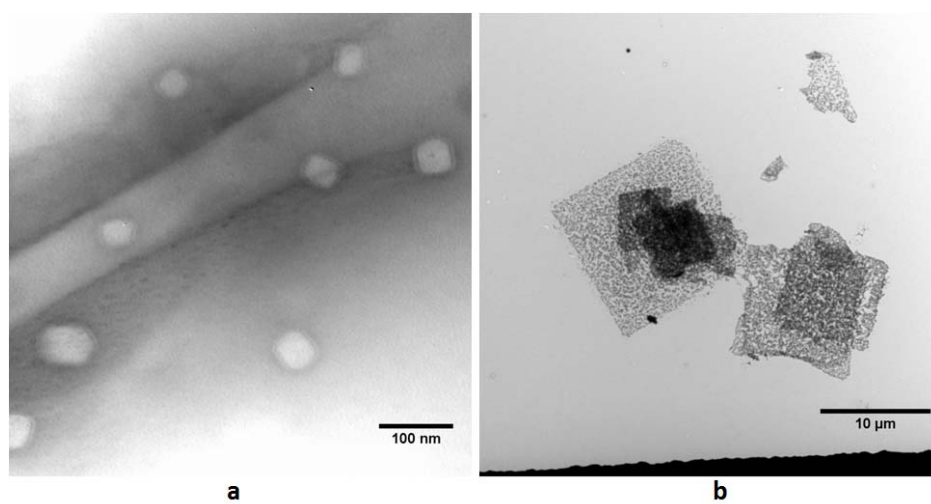


Figura 5.21 a-TEM de la muestra SNcT-4 y b- TEM de la muestra SNcT-4b

En las imágenes de TEM de la muestra SNcT-4 se ven rastros de nanopartículas de morfología tipo cuadrada. Únicamente el borde observado es oscuro (electrónicamente denso), indicando que la muestra ha sublimado dejando una marca sobre el film de carbono/formvar de la grilla. Este hecho es consistente con las observaciones previas de degradación de la muestra y transformación en material amorfo. El material amorfo sublima de manera más fácil que el cristalino. Sin embargo, para la muestra SNcT-4b que fue observada en TEM enseguida de ser sintetizada, se pueden ver estructuras de morfología cuadrada sin tener indicios de sublimación del producto en un tiempo corto de exposición al haz de electrones. M. Azoulay *et al.* reportaron también estudios sobre la degradación de la superficie de cristales de HgI_2 por diversos factores. En el caso de la influencia del tiempo, observaron que la superficie de los cristales se degrada; la rugosidad reportada para la muestra clivada y observada inmediatamente es de (1.21 ± 0.20) nm, mientras que la muestra clivada y envejecida presenta una rugosidad de (4.68 ± 0.73) nm. En la Figura 5.22 (adaptada de la referencia [78]) se observan las imágenes de AFM para ambos cristales.

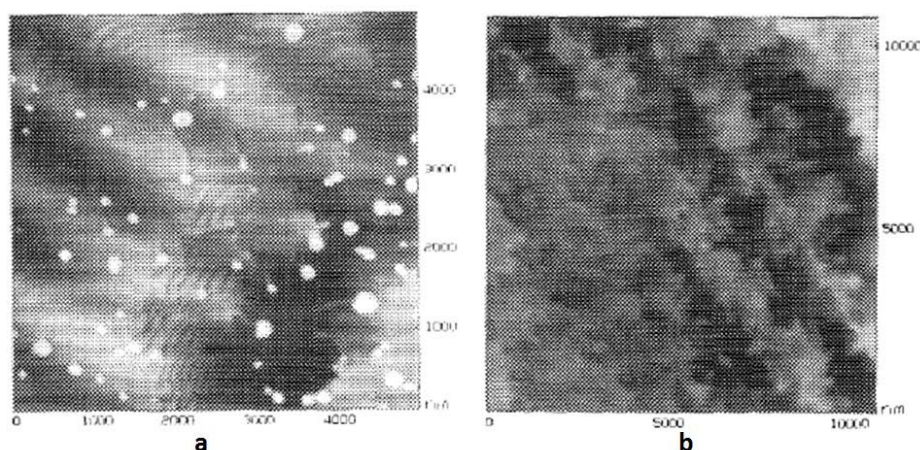


Figura 5.22 adaptada de la referencia [78] a- Imagen de AFM de un monocristal de HgI_2 clivado
b- Imagen de AFM de un monocristal de HgI_2 clivado y envejecido

El tamaño de las estructuras cuadradas de la muestra SNCT-4 varía entre 30 y 50 nm, mientras que las observadas en la muestra SNCT-4b son del orden de 5-15 μm . Éstas últimas partículas de morfología cuadrada están formadas a su vez por NP de morfología tipo "rods", conteniendo éstos a su vez otro tipo de partículas de morfología tipo circular. Al principio se creía muy probable que estas últimas fueran en realidad gotas de Hg^0 que quedan luego de una posible sublimación de yodo y debido a la reducción del Hg^{2+} por el haz de electrones. Posteriormente fue confirmado mediante EDS que no eran gotas de Hg^0 . Este tipo de partículas también fue observado en otras muestras de HgI_2 preparadas principalmente por el método hidrotérmico, que se discuten más adelante.

Las morfologías de la muestra SNCT-4b mencionadas previamente se muestran en la Figura 5.23, donde los "rods" son del orden de entre 30 y 100 nm de ancho y las partículas dentro de ellos tienen tamaño variable entre 2 y 40 nm.

Otra observación respecto a esta muestra es que luego de un tiempo de ser irradiada con el haz de electrones del TEM, las NP circulares comienzan a sublimar y por lo tanto a disminuir su tamaño. Si bien, luego de una exposición prolongada terminan desapareciendo, como veremos más adelante el tiempo que demoran en comenzar a sublimar es considerablemente mayor que el observado para las muestras con tratamiento hidrotérmico.

Se realizó entonces el estudio de la transformación (sublimación) de las NP contenidas dentro de las estructuras alargadas (tipo "rods") con el tiempo de irradiación, siempre trabajando con un microscopio de 100 kV. En la Figura 5.24 se puede apreciar cómo estas NP van cambiando su tamaño, desde 20-35 nm luego a 20 y 30 nm, y finalmente alcanzando un

tamaño de entre 15 y 20 nm hasta que terminan sublimando. El tiempo transcurrido entre cada imagen es de 3-4 segundos, tiempo que demora la cámara en tomar la imagen.

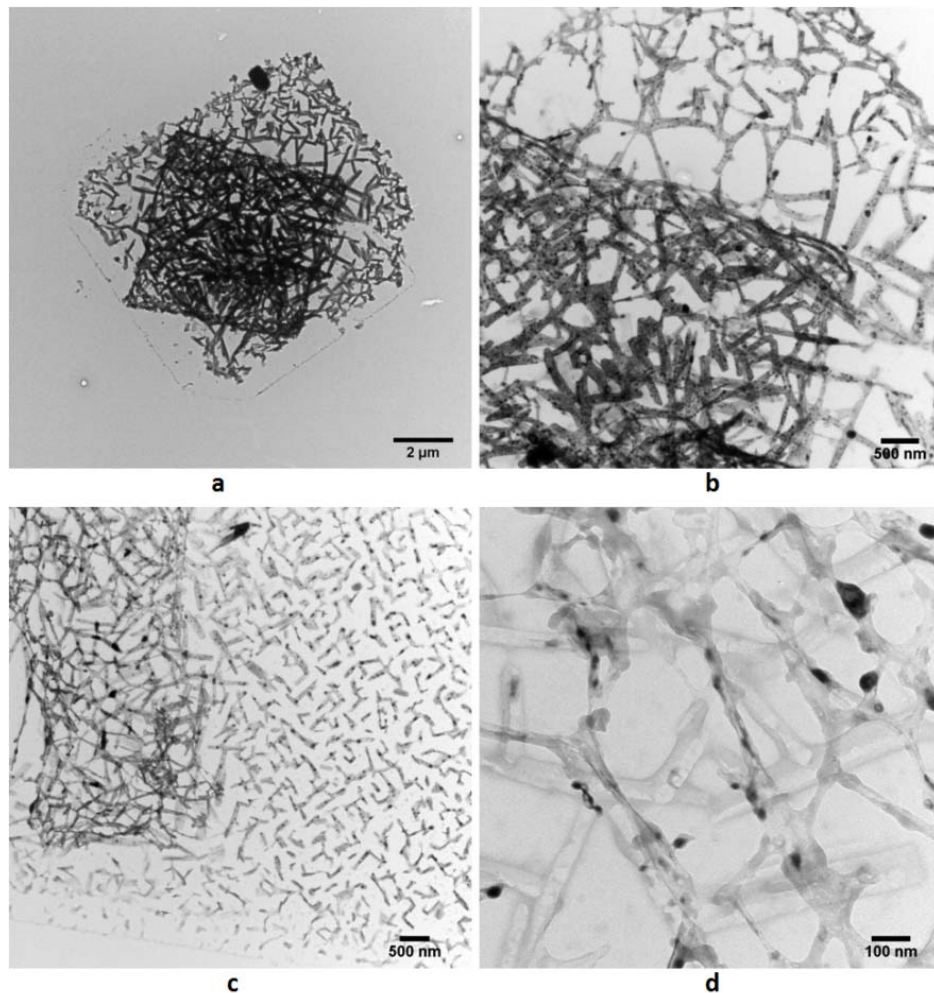


Figura 5.23a- Imágenes en TEM mostrando los rods autoensamblados en cuadrados de la muestra SNCt-4b, b- y c- estructuras tipo rods y d- partículas de morfología circular encontradas dentro de los rods que conforman los cuadrados de la muestra SNCt-4b

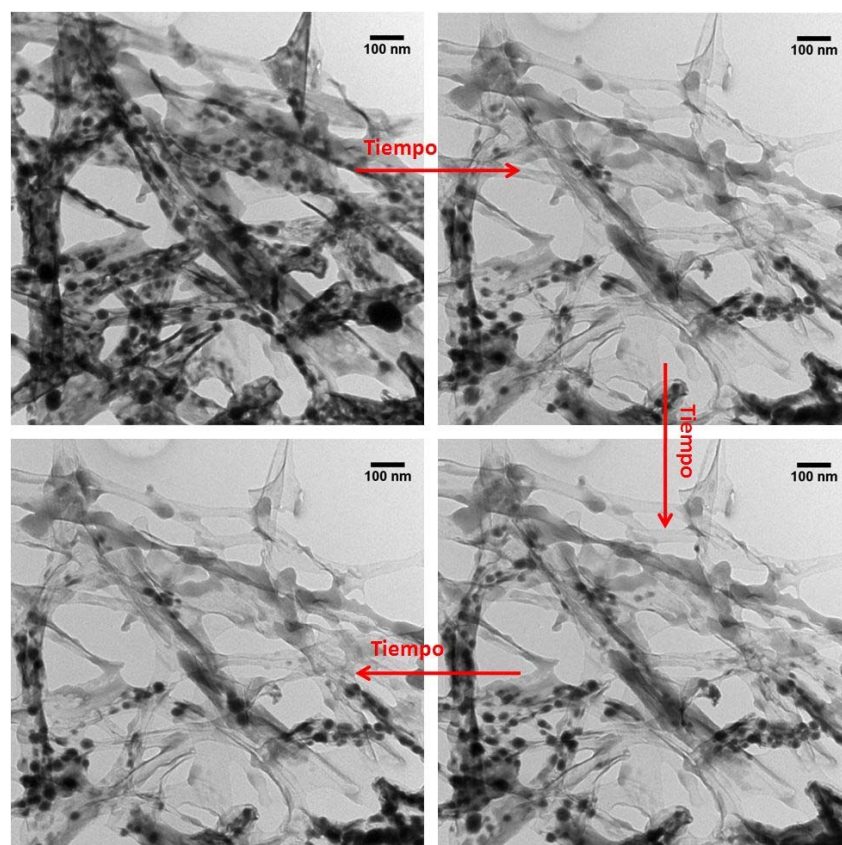


Figura 5.24 Influencia del tiempo de irradiación con haz de electrones de un TEM de 100kV sobre la muestra SNcT-4b

Como las partículas resultaron relativamente estables, la muestra SNcT-4b luego se observó en TEM de 200 kV y se estudió mediante EDS para confirmar la presencia de Hg e I en las diferentes estructuras encontradas, y mediante difracción de electrones para confirmar la cristalinidad de las NP. En la Figura 5.25 se muestra el espectro de EDS de 4 zonas de la muestra. En la mencionada figura se puede observar que las partículas correspondientes a la zona 2b y zona 1 están compuestas por Hg y por I mientras que en las otras zonas mostradas no se pudo confirmar la presencia de Hg. Esto es importante ya que mientras que la muestra está expuesta al haz de electrones del microscopio, sublima; sin embargo, las partículas analizadas como las de la Figura 5.25 sí contienen Hg e I, eliminando la hipótesis de que fueran gotas de ^0Hg . En la Figura 5.26 se muestran dos imágenes de TEM, en la 5.26a- de un aglomerado antes de sufrir transformación por el haz de electrones, en la 5.26 b- luego de ser irradiado, en la 5.26 c- el patrón de difracción de electrones obtenido de la zona mostrada en las figuras a y b. Figura 5.26 d- imagen de las partículas circulares con mayor aumento.

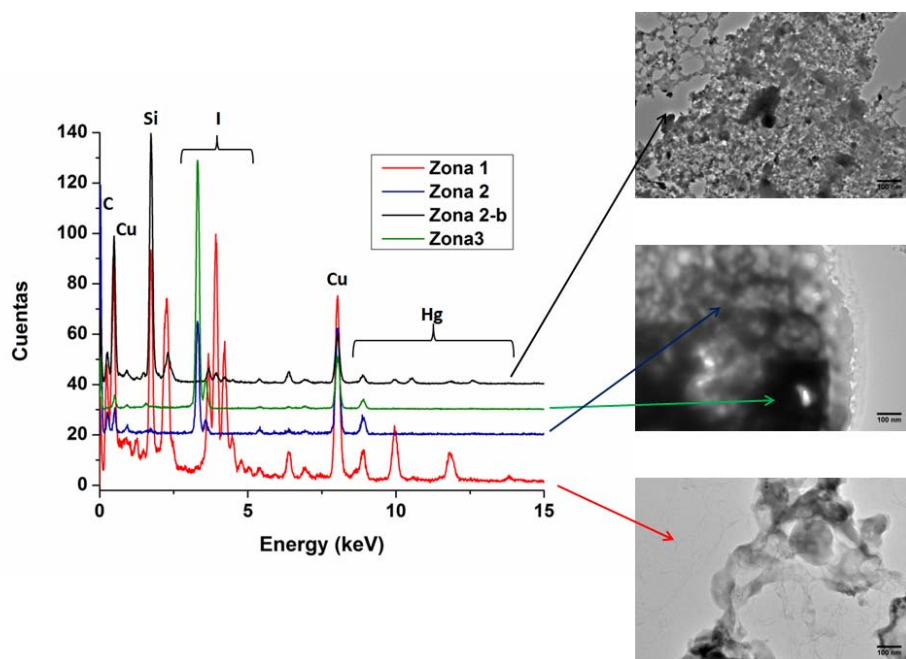


Figura 5.25 Espectros de EDS de la muestra SNCT-4b y las zonas correspondientes que fueron estudiadas por EDS

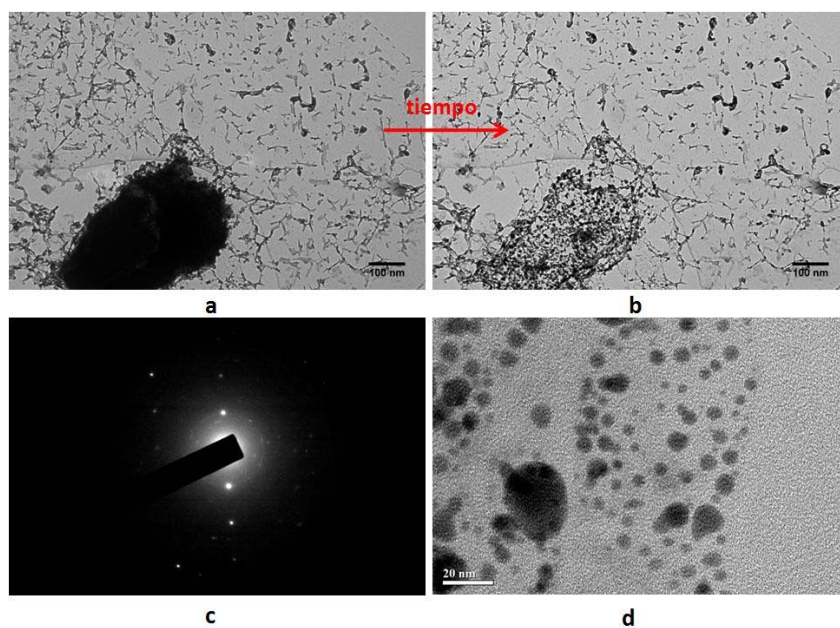


Figura 5.26 a- Imagen de TEM de la muestra SNCT-4b, b-Imagen de la misma zona mostrada en a luego de un tiempo prolongado de irradiación con el haz de electrones, c- difracción de electrones correspondiente a las partículas mostradas en a y b, d- NP circulares a mayor aumento

Muestras SNCT-4c

Esta muestra fue sintetizada utilizando I_2 molido con tamaño de partícula menor a $190 \mu\text{m}$.

Se estudió la composición de la misma mediante EDS y los resultados obtenidos para diferentes regiones de la muestra se pueden ver en la Figura 5.27. Se confirmó la presencia de Hg y de I en las diferentes regiones estudiadas.

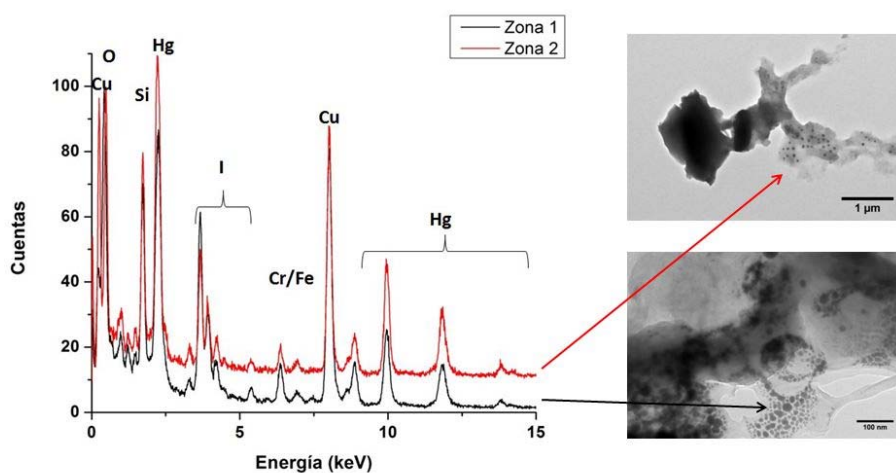


Figura 5.27 Espectros EDS de la zona 1 y zona 2 de la muestra SNCT-4c

Las imágenes de TEM que se obtuvieron de esta muestra se pueden observar en la Figura 5.28 a y c, una imagen de alta resolución en la Figura 5.28 d. La SAED indicando que las NP tienen una orientación cristalográfica perpendicular al plano (1 1 4) se observa en la Figura 5.28 b.

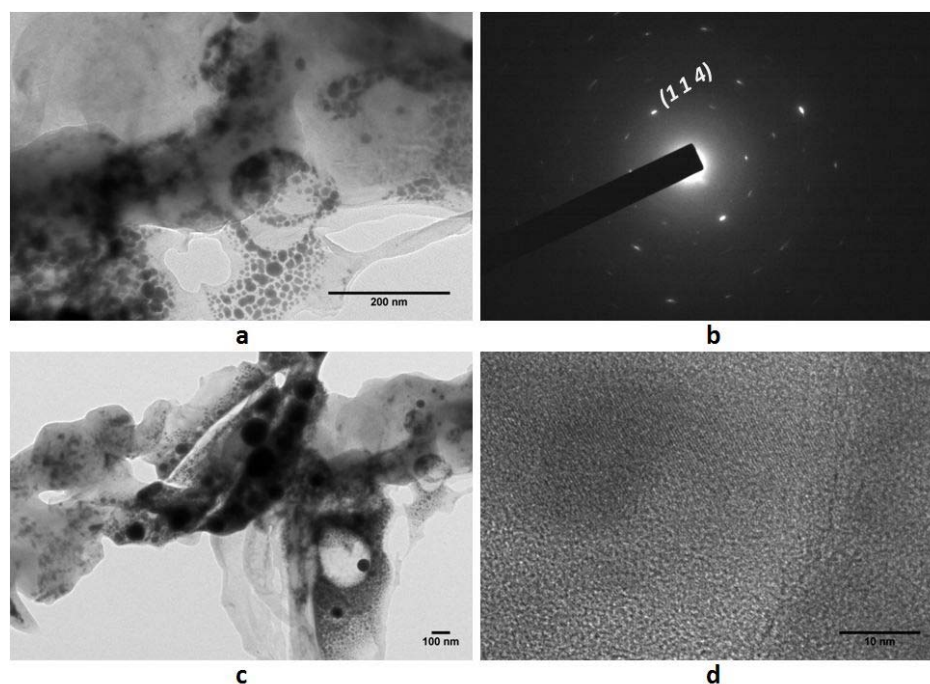


Figura 5.28 a y c- Imágenes de TEM de la muestra SNCT-4c, b- difracción de electrones correspondiente a un área de la imagen a, d- imagen de TEM de alta resolución de la muestra SNCT-4c

Se encontraron tamaños muy variados desde 5 hasta 70 nm de diámetro lo que indica que el uso de yodo molido no favorece la uniformidad de tamaño ni tampoco una disminución en el mismo.

5.2.2- Síntesis en solución en ODE con “capping agent”

Buscando controlar la morfología de las NP de yoduro de mercurio, se variaron las condiciones de síntesis en solución en ODE, utilizando “capping agents”. Los “capping agents” seleccionados fueron la octadecilamina (ODA), el ácido oleico (OA) y la tri-n-octilfosfina (TOP).

En este caso el ODE continúa actuando como solvente no coordinante (por ser apolar y no poseer ninguna terminación capaz de coordinarse mediante fuerzas débiles al metal o al haluro). La ODA por su terminación en NH_2 , el OA por su terminación ácida COOH y la TOP por su terminación PH actuarían como solventes coordinantes o “capping agents” uniéndose mediante fuerzas débiles al metal Hg de las NP de HgI_2 . De esta manera se controlaría el tamaño y la morfología de las NP.

Se muestra un esquema propuesto de las NPs unidas a los “capping agents” ODE, OA y TOP utilizados en esta Tesis en la Figura 5.29.

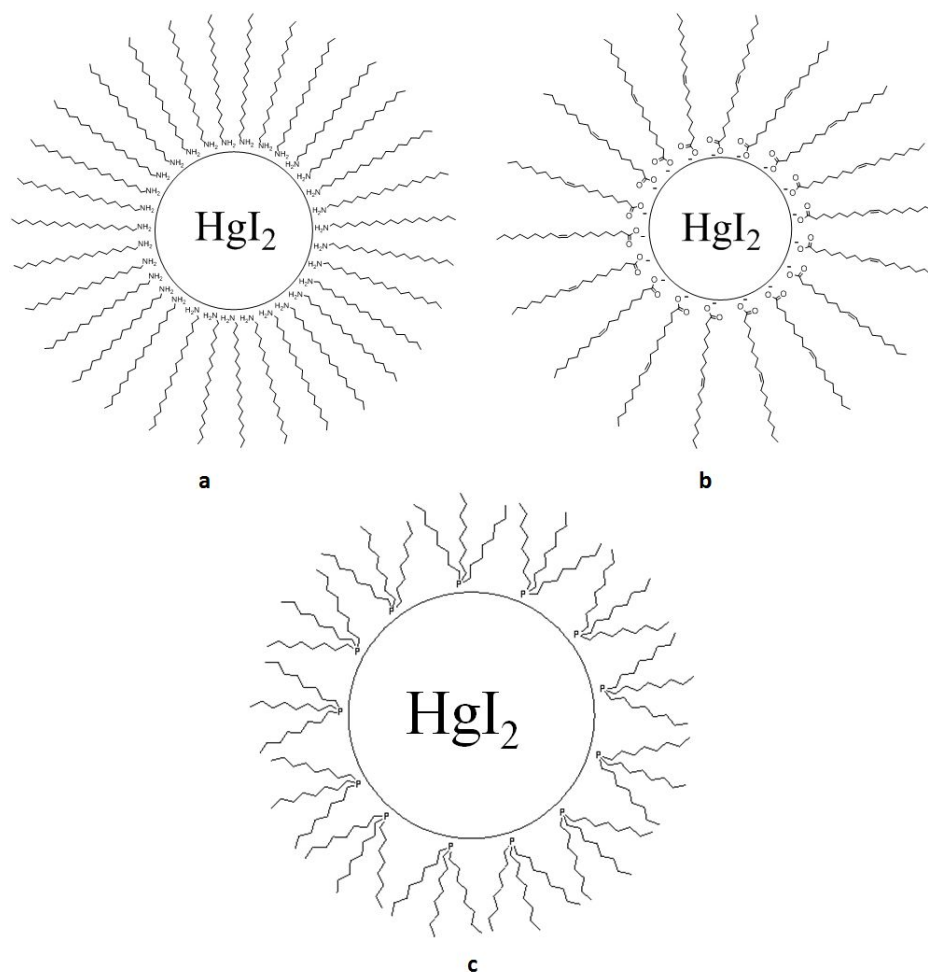


Figura 5.29 Esquema de NP de HgI₂ tipo disco unidas a los “capping agents” a- ODA, b- OA y c- TOP

Muestra SC-1

Previo a la confirmación de la síntesis de HgI₂ se observó la muestra por SEM y TEM y se hizo difracción de electrones de la misma, debido a la disponibilidad de equipamiento. El producto sintetizado en estas condiciones fue caracterizado luego por difracción de rayos X.

Mediante XRD se confirmó que la síntesis resultó principalmente en HgO (88%) y en cantidad minoritaria en α -HgI₂ (12%). En la Figura 5.30 se muestra el difractograma experimental (de la muestra SC-1) y la comparación con los archivos ICSD 68262 (HgI₂) e ICSD 12124 del (HgO hexagonal). Esta reacción incompleta puede deberse entre otros factores, a la presencia de “capping agents” que impiden la reacción química.

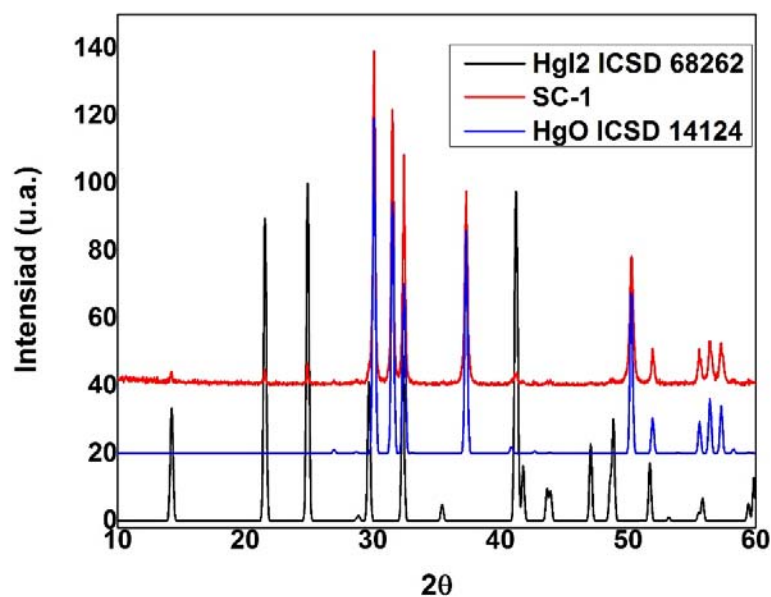


Figura 5.30 Difractograma de polvo de la muestra SC-1 comparado con los archivos ICSD 68262 (HgI_2) e ICSD 14124 (HgO)

Las imágenes obtenidas en SEM se muestran en la Figura 5.31, donde se puede ver la estructura laminar del producto cuando se toman las partículas más grandes de la muestra. Esta estructura fue luego también observada en TEM pero para tamaños más pequeños.

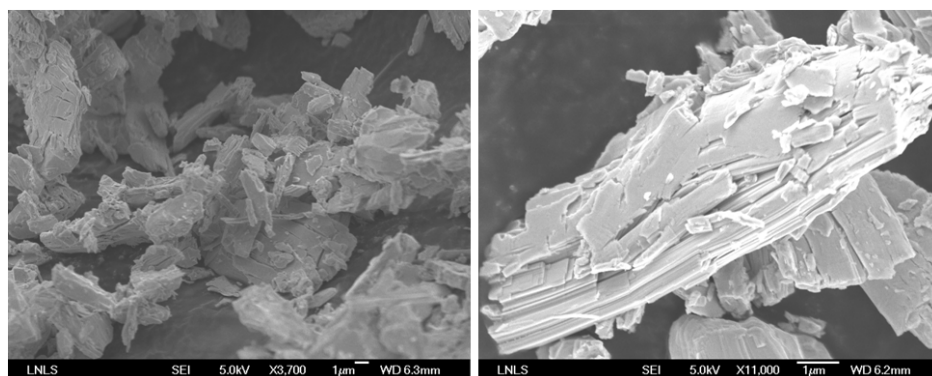


Figura 5.31 Imágenes de SEM de la muestra SC-1

La observación en TEM reveló que la muestra estaba compuesta por estructuras tipo rods y que al ser irradiada por el haz de electrones estos rods se afinaban y separaban. Este tipo de estructuras no habían sido observadas hasta el momento. En la Figura 5.32 se

muestran estas nuevas estructuras y otras nanopartículas circulares que ya habían sido observadas para HgI_2 ; las imágenes son microscopías electrónicas de transmisión obtenidas a 100 kV. Al predominar las NP tipo rods y al haberse observado las circulares en otras muestras donde se confirmó la síntesis de HgI_2 concluimos que las primeras son de HgO (esto fue confirmado por difracción de electrones) y las segundas de HgI_2 (no confirmado). El tamaño de las NP tipo rods varía entre 10 y 15 nm de ancho y el diámetro de las de HgI_2 entre 10 y 50 nm.

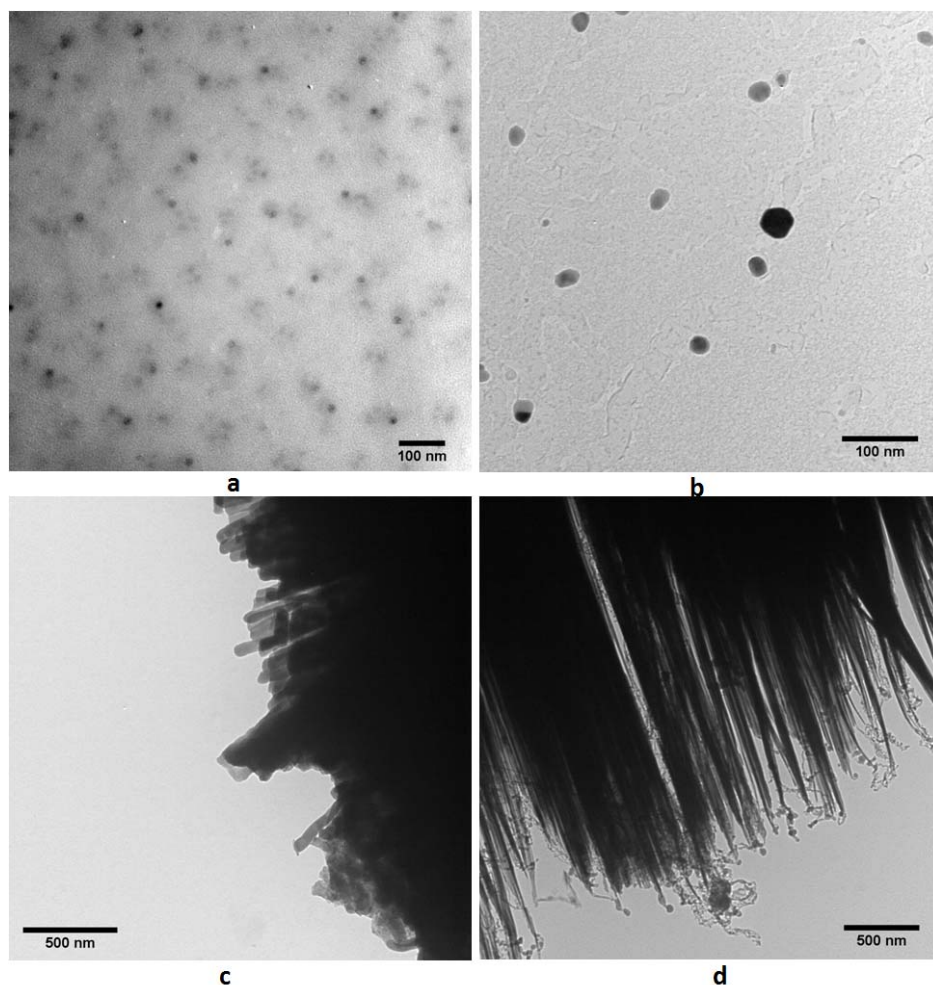


Figura 5.32 Imágenes de TEM de 100 kV de: a- y b- estructuras circulares, c y d- estructuras tipo "rods"

Las estructuras fueron estudiadas por microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM) y por difracción de electrones.

Durante la observación en TEM de 200 kV se realizó EDS; en la Figura 5.33 se muestran los espectros correspondientes a estructuras tipo "rods" y a otras estructuras encontradas en la muestra que se observan en las Figuras 5.32-a y b y en la Figura 5.32-a. La Figura 5.33 muestra que las estructuras tipo "rods" están compuestas de Hg y de O mientras

que las tipo “circulares” están compuestas de Hg y I. Este estudio confirma junto con los estudios de XRD que la muestra está compuesta por HgO y por HgI₂.

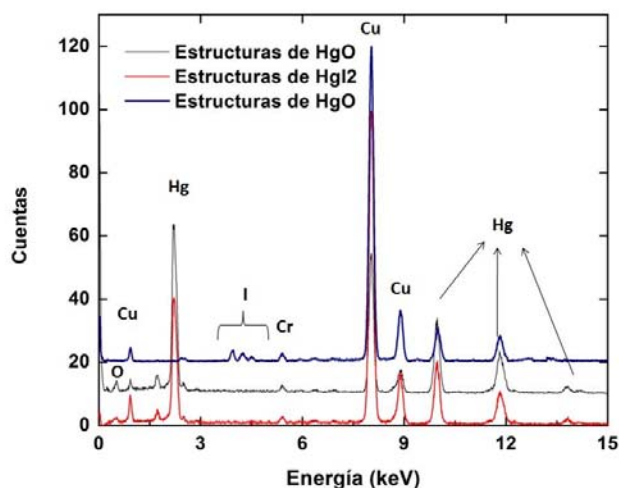


Figura 5.33 Espectros de EDS de las nanoestructuras de la muestra SC-1

En la Figura 5.34 se muestran las imágenes obtenidas con su correspondiente Transformada de Fourier (FFT) y las distancias interplanares asignadas. A partir de estos estudios, y complementando los de difracción de rayos X y de EDS, se confirmó que las estructuras tipo “rods” son de HgO (hexagonal). En la Figura 5.34 a- se muestra una imagen de alta resolución de estructuras de HgI₂ con su respectiva FFT. Los planos y las distancias interplanares (d) asignados fueron: el (2 1 1) con $d=1.96 \text{ \AA}$, el (2 1 7) con $d=1.31 \text{ \AA}$ y el (2 1 3) con $d=1.74 \text{ \AA}$, correspondientes a la fase tetragonal del yoduro de mercurio. En las Figuras 5.34b y d- se muestran imágenes de alta resolución de estructuras de HgO y en la c- incluyendo su FFT. Estas estructuras crecieron en la dirección preferencial perpendicular al plano (1 1 3) con $d = 1.52 \text{ \AA}$ como se observa en las figuras mencionadas.

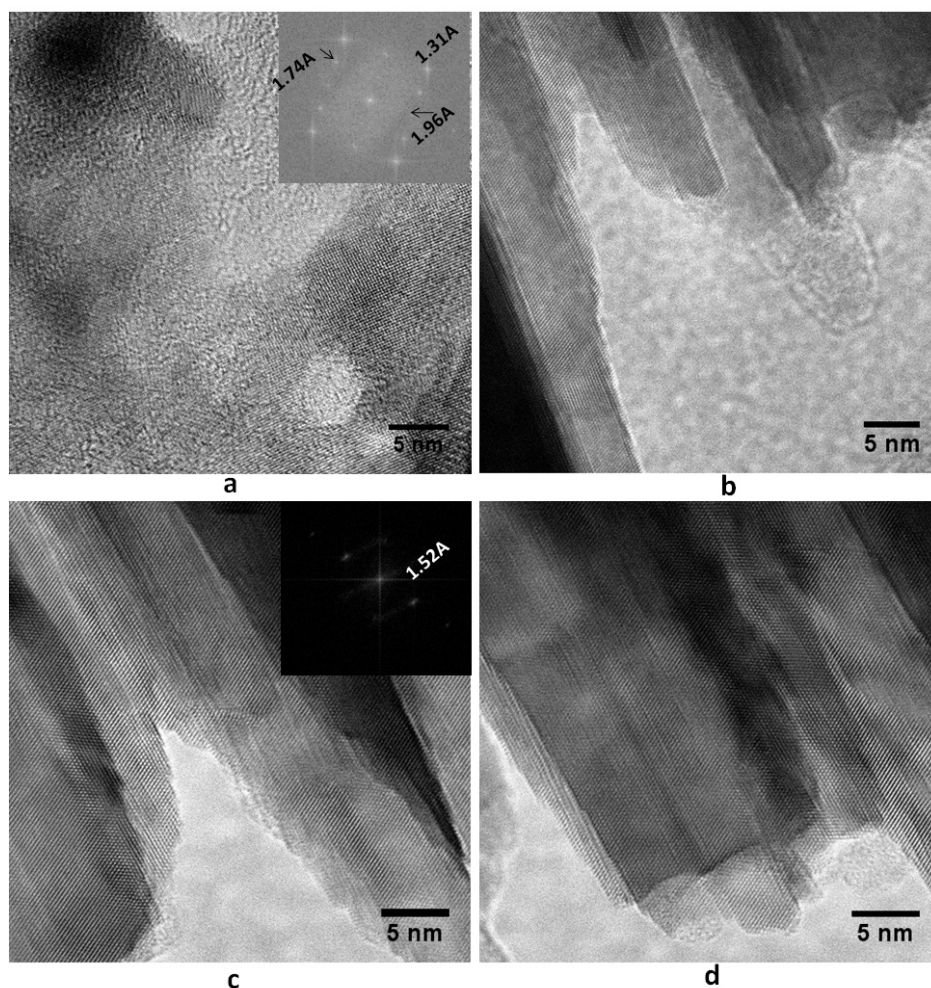


Figura 5.34 a- Imagen de TEM de alta resolución de nanoestructuras de HgI_2 (inset: FFT), b, c y d- Imagen de TEM de alta resolución de nanoestructuras de HgO (inset Figura c: FFT)

Muestra SC-2

La muestra SC-2 se sintetizó utilizando I_2 molido de tamaño de partícula menor a 190 μm , para intentar aumentar el rendimiento en la formación de HgI_2 con respecto a la síntesis SC-1 y ver si dichas partículas participaban –en cuanto a su tamaño– de alguna manera en la nucleación del HgI_2 . Los resultados que se obtuvieron confirmaron que el tamaño de partícula del yodo no influye en la formación del HgO . Las nanopartículas que se obtuvieron tienen la misma morfología tipo “rods” que las de la muestra SC-1. Mediante SAED (Figura 5.35-d), confirmamos que las estructuras obtenidas son de HgO .

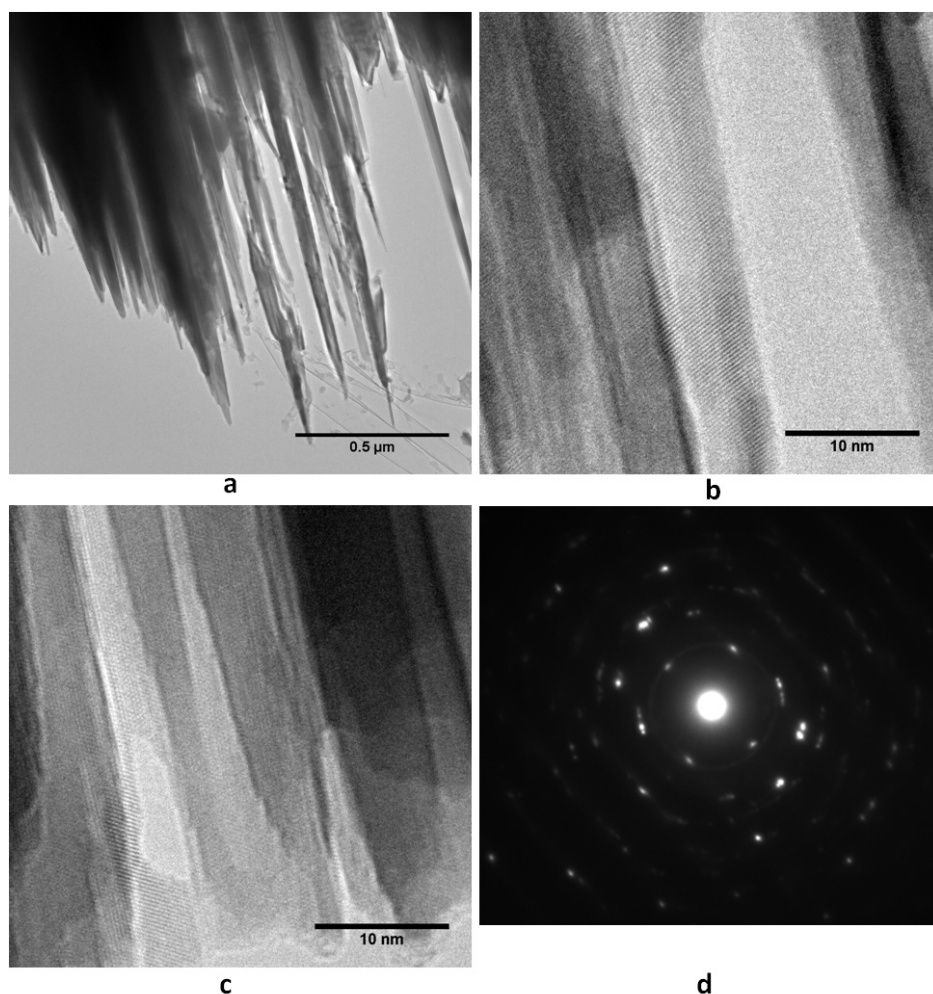


Figura 5.350 a- Imágenes de TEM de la muestra SC-2, b y c- imágenes de TEM de alta resolución y d- Difracción de electrones de la muestra SC-2

Muestra SC-3

En esta síntesis el agregado de reactivos se realizó siguiendo el mismo orden que en las síntesis SNCT-x, primero agregando el I_2 y luego el nitrato de mercurio. Las variantes en este caso fueron además el empleo de nitrato de mercurio como fuente de Hg^{2+} en vez de óxido de mercurio y la incorporación de la ODA a la reacción inmediatamente después del nitrato de mercurio, de esta manera puede unirse a las partículas recién formadas de HgI_2 impidiendo su crecimiento posterior y por tanto esperando menor tamaño de partícula y una mayor uniformidad. En la Figura 5.36 se muestra el resultado del estudio de XRD confirmando la síntesis en estas condiciones de HgI_2 y en la Tabla 5.7 se ven corrimientos en los picos de difracción hacia ángulos mayores indicando una compresión de la celda unidad al igual que en

la muestra SNC-1. El tamaño calculado por Scherrer se encuentra dentro del rango de tamaños observados en TEM.

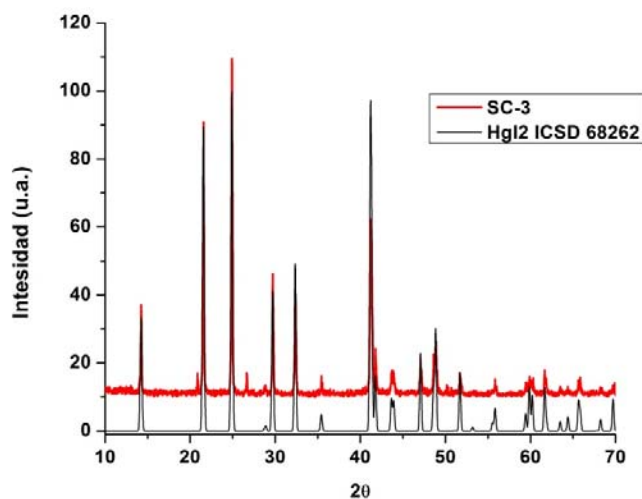


Figura 5.36 Diffractograma de polvo de la muestra SC-3 comparado con el archivo ICSD 68262

Plano (h k l)	Micro (2θ)	SC-3(2θ)	Tamaño (nm)
(0 0 2)	14.24	14.25	-
(1 0 1)	21.56	21.57	-
(1 0 2)	24.90	24.92	-
(1 1 2)	32.35	32.38	86

Tabla 5.7 Tamaño de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SC-3 y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI_2 de referencia

Sin embargo, cuando la muestra fue observada en SEM, lo que se encontraron fueron aglomerados de apariencia no cristalina. Estos aglomerados se muestran en la Figura 5.37.

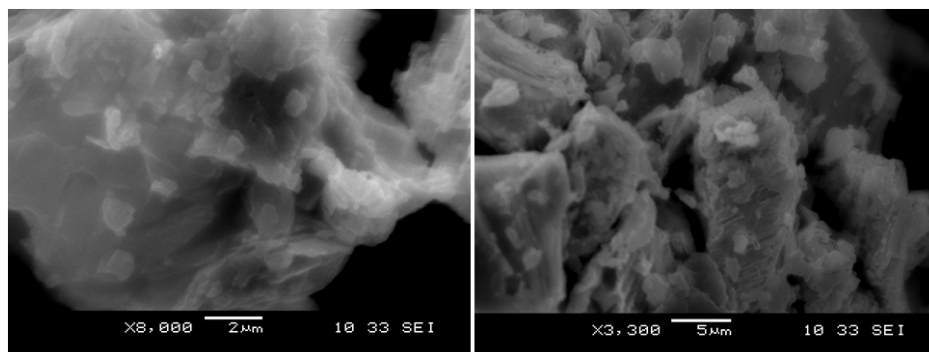


Figura 5.37 Microscopías electrónicas de barrido de la muestra SC-3

En la Figura 5.38 se muestran las imágenes obtenidas en TEM de 100 kV de aceleración de voltaje donde se puede observar que hay partículas con dos morfologías diferentes. Por un lado se encontraron las partículas tipo circulares de tamaño entre 50 y 200 nm que también estaban presentes en las muestras SC-1, SNC-1, SNCt-4 y SNCt-4b (éstas de menor tamaño); y también partículas de aspecto más cristalino (Figura 5.38-a). Se realizó SAED a las partículas de aspecto más cristalino encontrando que las mismas difractaban, sin embargo no fue posible realizar medidas correspondientes a ángulos y distancias interplanares porque la imagen no se encuentra calibrada (debido a problemas de comunicación entre la cámara y el microscopio que se utilizó). La difracción de electrones correspondiente a las partículas mostradas en las Figuras 5.38 b y c se muestra en la Figura 5.38 d.

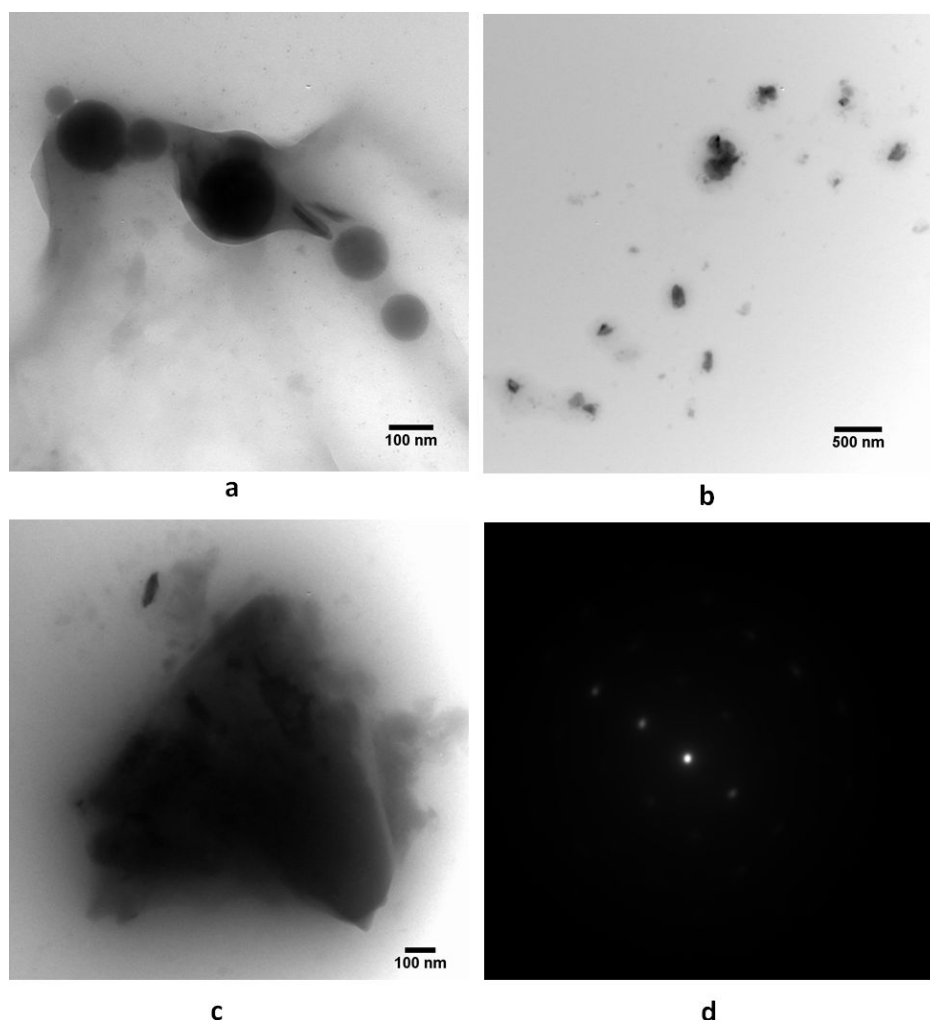


Figura 5.38 Imágenes de TEM 100 kV de la muestra SC-3 de: a- partículas tipo circulares, b y c- partículas cristalinas y d- su correspondiente difracción de electrones

Muestras SC-4, SC-5, SC-6 y SC-8

En la síntesis SC-4 no se observó reacción alguna debido a que el KI utilizado como precursor de yodo no se disolvió. Para el caso de la muestra SC-5, el producto de reacción fue de color verde y en el caso de la SC-6 se observó la formación de gotas de ^0Hg y de un producto blanco-grisáceo. En la muestra SC-8 donde se utilizó TOP como CA tampoco hubo reacción. Una explicación posible para las síntesis donde no hubo reacción es que el CA se une al metal previo a la reacción y esta unión resulta más estable que la del CA al HgI_2 o a la NP, no permitiendo por tanto que los reactivos reaccionen o directamente no permitiendo su solubilización en el solvente empleado. Por lo expuesto, estas muestras fueron descartadas sin ser caracterizadas.

Muestra SC-7

La muestra SC-7 se sintetizó utilizando como “capping agent” ácido oleico sin ODA. Como las muestras anteriores, la SC-7 fue estudiada por XRD para confirmar que la síntesis del compuesto HgI_2 no se vio afectada por la presencia de OA y por EDS para estudiar el contenido de Hg y de I de las NP que se estaban observando. En las Figuras 5.39 y 5.41 se muestra el difractograma obtenido comparado con el archivo ICSD 68262 y los espectros de EDS respectivamente. En la Tabla 5.8 se ve un leve corrimiento de los picos hacia ángulos mayores, que indicarían una compresión de la celda unidad, sin embargo, no se puede afirmar que exista esta compresión porque las diferencias son muy pequeñas. También se muestra el tamaño del cristalito calculado por Scherrer, siendo este de 62 nm.

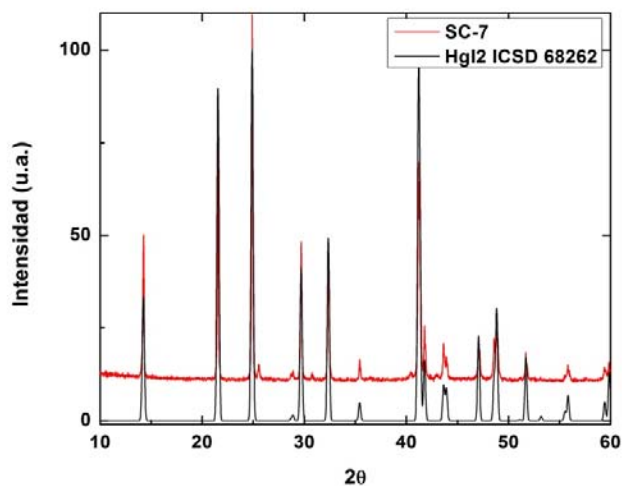


Figura 5.39 Difractograma de polvo de la muestra SC-7 comparado con el archivo ICSD 68262

Plano (h k l)	Micro (2θ)	SC-7(2θ)	Tamaño (nm)
(0 0 2)	14.24	14.25	-
(1 0 1)	21.55	21.57	-
(1 0 2)	24.90	24.91	-
(1 1 2)	32.35	32.37	62

Tabla 5.8 Tamaño de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SC-7 y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI_2 de referencia

En la Figura 5.40 se muestran las imágenes de TEM con las diferentes estructuras encontradas en la muestra SC-7 indicando un tamaño de partícula de entre 5 y 25 nm. Si bien se observan partículas de aproximadamente 25 nm de tamaño, éstas son las menos frecuentes. Este resultado no concuerda con lo obtenido por Scherrer.

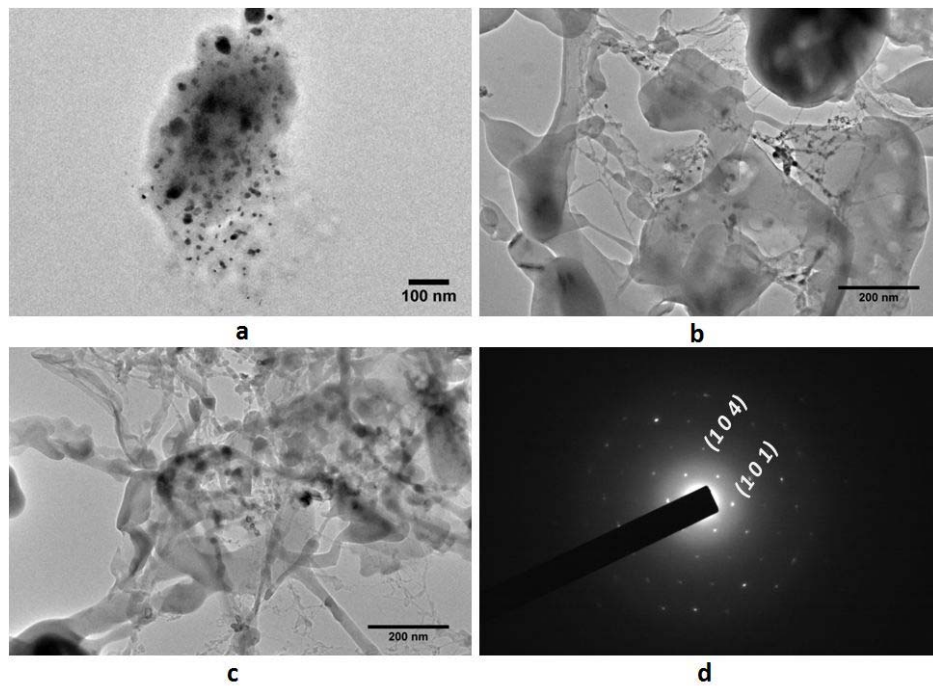


Figura 5.40 a, b y c- Imágenes de TEM-FEG a 200 kV de la muestra SC-7, d- SAED de una partícula de la figura 5.44b

La cristalinidad de estas partículas fue estudiada mediante difracción de electrones. En la Figura 5.40-d, se muestra un patrón de difracción de electrones de una partícula de la Figura 5.40-c, donde se puede ver que sus planos de crecimiento son el (1 0 1) y el (1 0 4).

En los espectros de EDS que se muestran en la Figura 5.41 se ve la identificación de Hg y I en 3 zonas diferentes de la muestra.

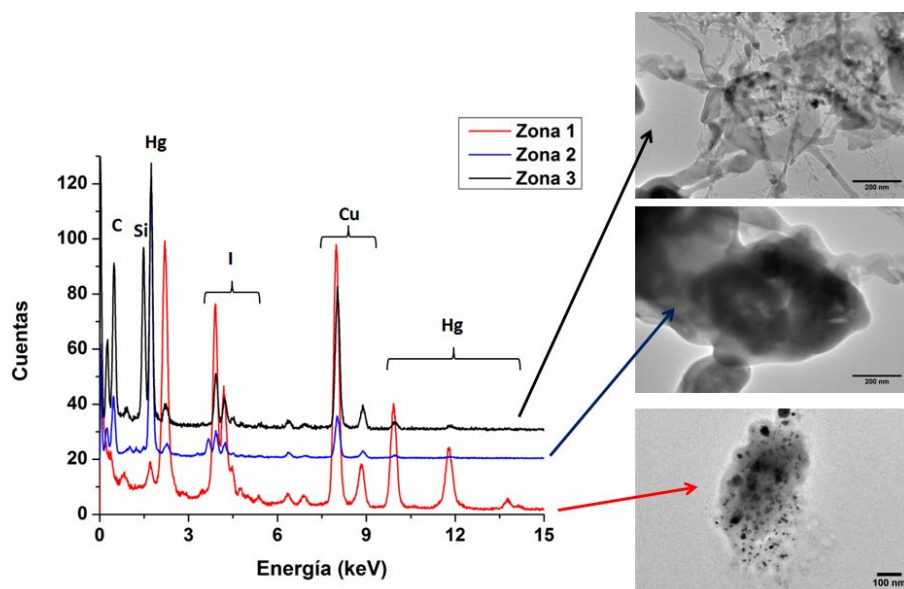


Figura 5.41 Espectros de dispersión de energía de la muestra SC-7 de las zonas que se muestran a la derecha del espectro de EDS

De estos espectros, se desprende que las partículas tipo circulares encontradas, más electrondensas (las más oscuras de la zona 1) están compuestas de Hg e I, mientras que las de aspecto más amorfo de la zona 2 no contienen casi Hg. En la zona 3, también se encontró I y Hg pero éste último en menor proporción, esto se debe a que hay menor cantidad de partículas circulares. Se confirma nuevamente, que las partículas tipo circulares no son gotas de ^0Hg , y sí están compuestas por Hg y I. Se descarta la posibilidad de que las estructuras más claras de la Zona 3 pudieran ser realmente las estructuras que contienen Hg y I y no así las circulares, porque: primero no son tan electrondensas como lo son las partículas tipo circulares, y segundo la intensidad de los picos de los rayos X característicos debería de ser mayor por la cantidad de producto irradiado. Por tanto, se concluye que las estructuras que rodean a las partículas circulares son de HgI_2 pero muy finas o son de solvente ya que el solvente utilizado (ODE) es difícil de extraer completamente luego de la síntesis y no se evapora/sublima como lo hacen las partículas de HgI_2 .

5.2.3- Discusión y conclusiones parciales sobre las síntesis de nanopartículas de HgI₂ en solución en ODE

Para las síntesis en solución en ODE sin “capping agent”, cuando se estudió la influencia de la temperatura de la etapa inicial (T1), se observó que la misma debía mantenerse como máximo en 70°C debido a que si se trabaja a una temperatura mayor, el HgI₂ sublima completamente cuando el tiempo de reacción había transcurrido. Por ello, se descartó la posibilidad de utilizar temperaturas mayores a 70°C.

Cuando se estudió la influencia de diferentes temperaturas de la etapa 2 (T2) se obtuvo una nueva morfología a T2 = 90-100 °C (muestra SNC-3), nanorods, la cual no se había obtenido a T2= 110°C lo que indica que el proceso a mayor temperatura podría “romper” los nanorods formados a menor temperatura.

Al variar el parámetro t1 se concluye que el tiempo óptimo de síntesis es de 4 horas, obteniéndose NP tipo circulares, cristalinas y del menor tamaño (2-40 nm). Si bien no ha sido posible identificar la orientación cristalográfica de las mismas, se plantea como trabajo futuro cuando se disponga del equipamiento adecuado.

Con respecto a la degradación de las muestras, observamos que cuando son almacenadas sin tomar más precauciones que el uso de viales color ámbar, se degradan con el tiempo, transformándose el producto cristalino en producto amorfo. Por tanto, a futuro las muestras se deben almacenar en atmósfera de gas inerte por ejemplo Ar.

Cuando utilizamos yodo molido (de tamaño de partícula menor a 190 μm) vimos que ésta condición no mejora sustancialmente el tamaño de las NP, tampoco la uniformidad en el tamaño ni en la morfología. Las propiedades morfológicas y de tamaño de las NP de HgI₂ son independientes del tamaño de partícula de la fuente de yodo.

A partir de lo expuesto hasta ahora se concluye que las mejores condiciones para obtener NP de HgI₂ con el menor tamaño, con morfología lo más uniforme posible y cristalinas sin el empleo de “capping agent”, son las condiciones SNCt-4.

Hasta aquí se expusieron las conclusiones parciales de las síntesis sin “capping agent”. Cuando empleamos CAs para las síntesis, si bien los resultados obtenidos con las condiciones SC-1 y SC-2 son promisorios en cuanto a estabilidad frente al haz de electrones (se lograron obtener imágenes de HR-TEM), morfología y cristalinidad, no fue posible la obtención de HgI₂ con un rendimiento mayor. Sin embargo, la síntesis realizada bajo las condiciones SC-7, empleando ácido oleico como CA, dio resultados con mayor uniformidad de tamaño y también partículas cristalinas con dos orientaciones cristalográficas en las direcciones [1 0 4] y [1 0 1].

Cuando se hizo el estudio del comportamiento de los parámetros de celda (en este caso de la celda unidad como un todo) se puede concluir que para el producto nanométrico de HgI_2 sintetizado bajo las condiciones expuestas en esta Tesis, la celda unidad sufre una expansión al disminuir el tamaño de partícula (de micro a nano) con las excepciones de las muestras SNC-1 y SC-3.

Cabe mencionar que las síntesis con CA que no dieron como resultado el producto de interés durante el trabajo experimental de esta Tesis, no fueron descartadas completamente sino que actualmente están siendo estudiadas por el grupo de investigación en el que trabajo.

5.3- Resultados y discusiones de las síntesis de nanopartículas de HgI_2 empleando microondas como fuente de calentamiento

Para las dos técnicas descritas en la sección 4 no se obtuvo el producto de interés de esta Tesis. Por este motivo y por no disponer del sistema de microondas en el laboratorio no se continuaron los estudios de este método de síntesis. Sin embargo, se considera relevante continuar con los mismos una vez se disponga de un microondas adecuado ya que de ser posible la síntesis de HgI_2 por este método reduciría de forma importante los tiempos de, por ejemplo, las síntesis hidrotérmicas.

5.4- Resultados y discusiones de las síntesis de nanopartículas de HgI_2 empleando el método solvotérmico

En estas condiciones sucedió lo mismo que para las síntesis en microondas. Con las condiciones experimentadas no se logró obtener el producto de interés. El estudio de estas síntesis resulta muy interesante desde el punto de vista químico, para el estudio de las reacciones químicas y de oxidación-reducción ya que en muchas de ellas se obtuvo Hg^0 como producto. No se continuó esta línea de investigación por escapar del objetivo de la Tesis.

5.5- Resultados y discusiones de las síntesis de nanopartículas de HgI_2 con tratamiento hidrotérmico

5.5.1- Síntesis que emplean NaI como fuente de yodo

Muestra SH-1Na

A pesar que los resultados sobre esta muestra se discuten primero en esta sección, no fue la primera en ser sintetizada. Mediante estudios previos (realizados en base a otras síntesis hidrotérmicas), se estableció que al cambiar el tiempo de síntesis se obtenía α - HgI_2 en todas ellas (verificado por difracción de rayos X en esas instancias), es por esta razón que no se dispone de difractograma de rayos X de esta muestra en particular.

Las imágenes obtenidas de la caracterización por TEM de 100 kV de aceleración de voltaje de la muestra SH-1Na se muestran en la Figura 5.47. En la Figura 5.42-a y b se pueden observar nanopartículas tipo circulares como fueron encontradas en otras muestras sintetizadas en solución, por ejemplo en las Figuras 5.26 d, 5.28 a y c y 5.38 a correspondientes a las muestras SNCT-4b, SNCT-4c y SC-3 respectivamente.

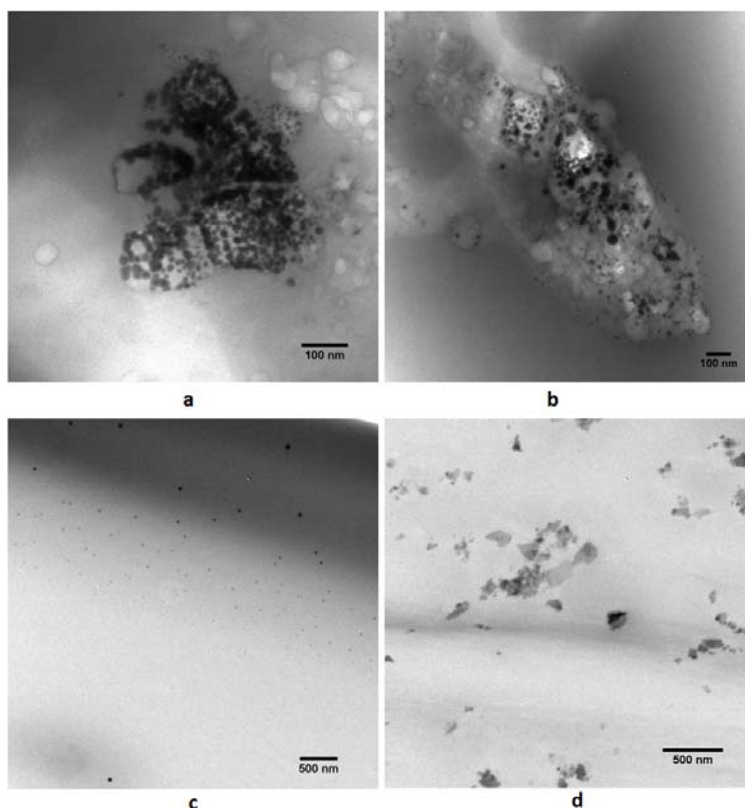


Figura 5.42 Microscopías electrónicas de transmisión obtenidas a 100 kV de la muestra SH-1Na

En la Figura 5.42-c también se observan nanopartículas circulares del orden de 15 a 50 nm. Por último en la Figura 5.42-d se pueden ver nanopartículas de tamaño mayor, entre 50 y 200 nm de morfología diferente y no uniforme, llamadas nanoplatelets. Este tipo de morfología ya ha sido reportada para otros compuestos como por ejemplo para CdSe, CdS y CdTe que fueron sintetizados en solución[79-81].

Debido a la similitud en las morfologías obtenidas en estas condiciones con las obtenidas en las síntesis en solución en ODE mencionadas, podríamos proponer que las NP circulares mostradas en la Figura 5.42 son cristalinas.

Muestra SH-2Na

Esta muestra fue sintetizada y sometida a tratamiento hidrotérmico durante un tiempo de 10 horas en autoclave. Al producto resultante se le realizó XRD para confirmar la obtención de HgI_2 tetragonal, ya que el color del producto no era del rojo intenso característico del α - HgI_2 sino con una tonalidad anaranjada. En la Figura 5.43-a se muestra el difractograma obtenido comparado con el archivo ICSD 68262 correspondiente a la fase tetragonal del HgI_2 . Debido a la presencia de picos que no coinciden con la ficha ICSD, se pensó que la composición de este producto fuera una mezcla de HgI_2 y Hg_2I_2 posiblemente debido a una carencia de I_2 . Para ello se comparó el difractograma experimental con diferentes fichas de XRD de otros compuestos entre ellos el Hg_2I_2 e incluso se hizo refinamiento de Rietveld para confirmar la presencia de una segunda fase. Debido a que no fue posible encontrar una segunda fase que pudiera corresponder a algún compuesto formado a partir de los productos de partida los picos observados entre $2\theta = 10$ y 40 (Figura 5.43-b) no han podido ser asignados aún.

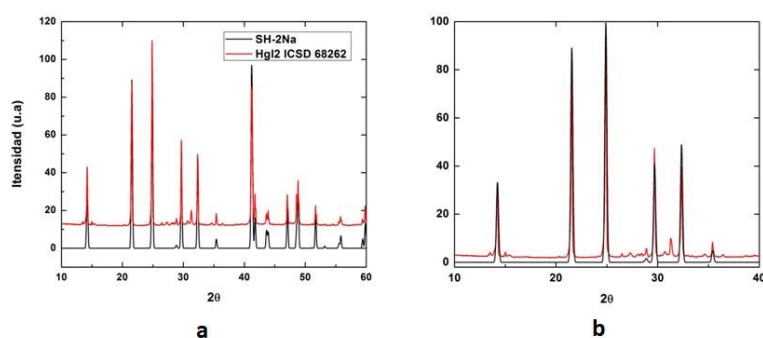


Figura 5.43a- Difractograma de la muestra SH-2Na comparado con el archivo ICSD 68262. b- Zoom de la zona $2\theta = 10-40$

Como se mencionó más arriba, también se hizo refinamiento del difractograma por el método de Rietveld, obteniéndose un valor de $\chi^2 = 17$. Este valor resulta alto por dos motivos principales, uno de ellos es que al ser el HgI_2 un compuesto laminar tiene orientaciones preferenciales como ya se explicó anteriormente, además la fase no identificada también es una colaboración a la imposibilidad para obtener un χ^2 menor. Por este motivo no se hicieron los refinamientos de los difractogramas de muestras sintetizadas y sometidas a tratamiento hidrotérmico. En la Figura 5.44 se compara el difractograma experimental del HgI_2 de la muestra SH-2Na con el calculado por Rietveld y la diferencia entre ambos se puede ver en azul.

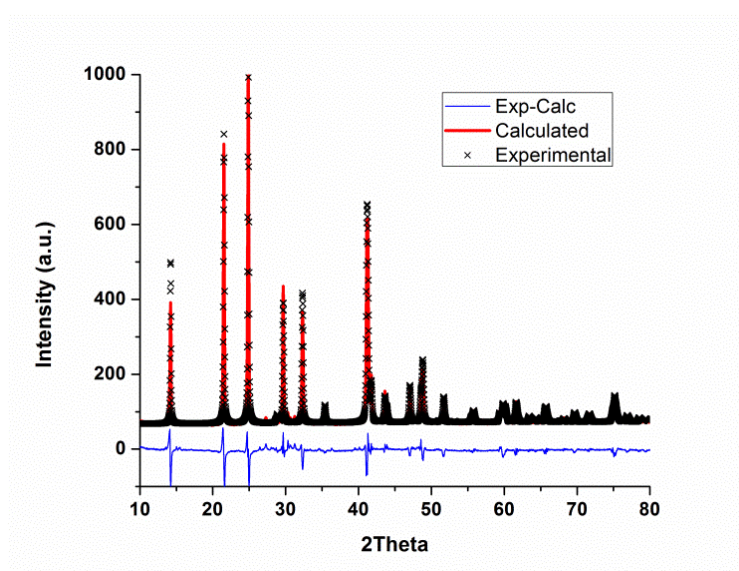


Figura 5.44 Comparación de difractogramas experimental y calculado por Rietveld para la muestra SH-2Na

Como se podrá observar más adelante, la mayoría de las muestras que fueron sometidas a tratamiento hidrotérmico presentan picos extras en los difractogramas que no han podido ser identificados. No obstante, este fenómeno también fue observado por el grupo de Weimin Shi cuando crecieron películas de HgI_2 sobre sustratos de vidrio con ITO. Este grupo atribuye la presencia de los picos extra al crecimiento de los microcristales a lo largo de otras direcciones [82].

Para los máximos correspondientes a los planos $(0\ 0\ 2)$, $(1\ 0\ 1)$, $(1\ 0\ 2)$ y el $(1\ 1\ 2)$ se muestra el corrimiento de la posición de los picos comparados con el producto de referencia en

la Tabla 5.9. Al igual que para el resto de las muestras se observa una expansión de la celda unidad. El tamaño de las NP no es adecuado calcularlo por Scherrer debido a que no hay un ensanchamiento de los picos suficiente con respecto al ensanchamiento por el instrumento determinado mediante el empleo de un patrón de silicio; por ello se informa en la Tabla 5.8 como mayor a 100 nm.

Plano (h k l)	Micro (2θ)	SH-2Na(2θ)	Tamaño (nm)
(0 0 2)	14.24	14.21	-
(1 0 1)	21.55	21.54	-
(1 0 2)	24.90	24.89	-
(1 1 2)	32.35	32.33	>100

Tabla 5.9 Tamaño de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SH-2Na y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI_2 de referencia

Cuando la muestra se observó por SEM se encontraron dos morfologías diferentes, una cúbica (con la superficie “sucia”) de tamaño entre 4 y 25 μm y algunas partículas esféricas de tamaño 0.5 a 1 μm .

Se estudió la composición de estas diferentes morfologías por EDS. En la Figura 5.45 se muestran los espectros de EDS y una imagen con los diferentes puntos donde se hizo este análisis. Se puede ver que para la morfología esférica la composición mayoritaria es de Hg. Sin embargo, como era de esperar las estructuras tipo cúbicas contienen un porcentaje de Hg y de I comparable.

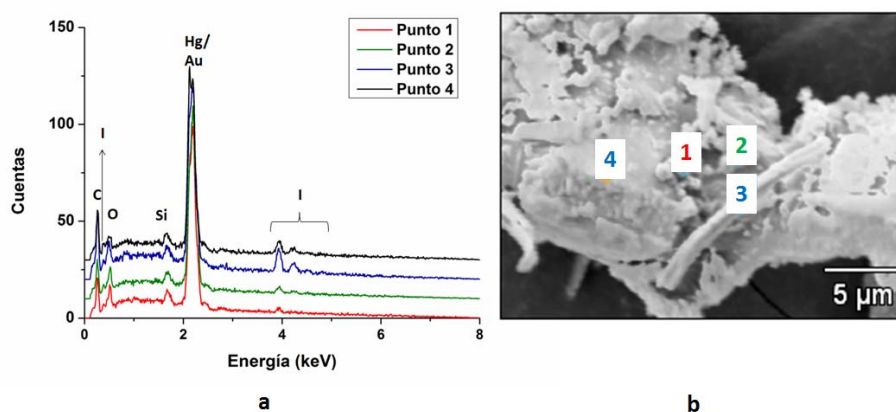


Figura 5.45a- EDS de la muestra SH-2Na. b- Imagen con los puntos seleccionados para EDS

La morfología de las partículas más pequeñas se estudió mediante TEM a 100 kV de aceleración de voltaje. En la Figura 5.46 se observa que la única morfología encontrada fue

la de tipo disco, también encontrada en otras muestras sintetizadas. El tamaño de las nanopartículas varía entre 10 y 200 nm.

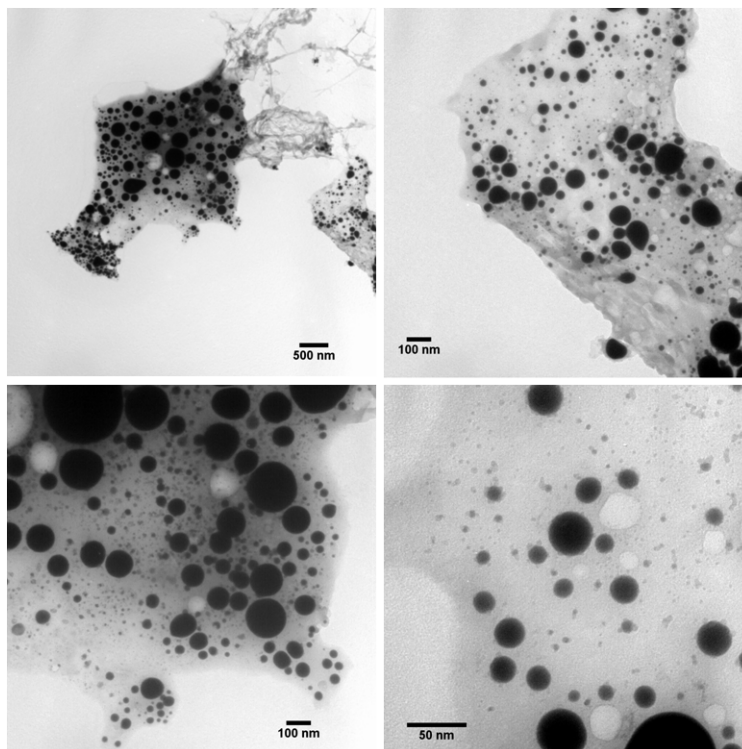


Figura 5.46 Imágenes de TEM tomadas a 100 kV con diferentes magnificaciones de la muestra SH-2Na

Durante la caracterización en TEM de esta muestra no se observaron cambios significativos (en comparación con otras muestras hidrotérmicas) de sublimación-evaporación, incluso en las NP de menor tamaño al igual que para la muestra SH-1K.

Muestra SH-3Na

Esta muestra fue sintetizada y calentada en horno durante 19 horas; fue una de las primeras en ser sintetizada, seleccionándose este tiempo de síntesis por conveniencia y guiándonos según referencia que menciona tiempos del orden de las 24 horas para las síntesis hidrotérmicas[83]. Al ser una de las primeras muestras sintetizadas, la formación de HgI_2 se confirmó mediante XRD, encontrándose también picos extra entre $2\theta = 25$ y 35 . En la Tabla 5.10 se puede ver el tamaño obtenido por Scherrer indicando un tamaño medio de los cristalitas de 86 nm, tamaño mayor al observado en TEM y los corrimientos en los picos de difracción que confirman una expansión de la celda unidad.

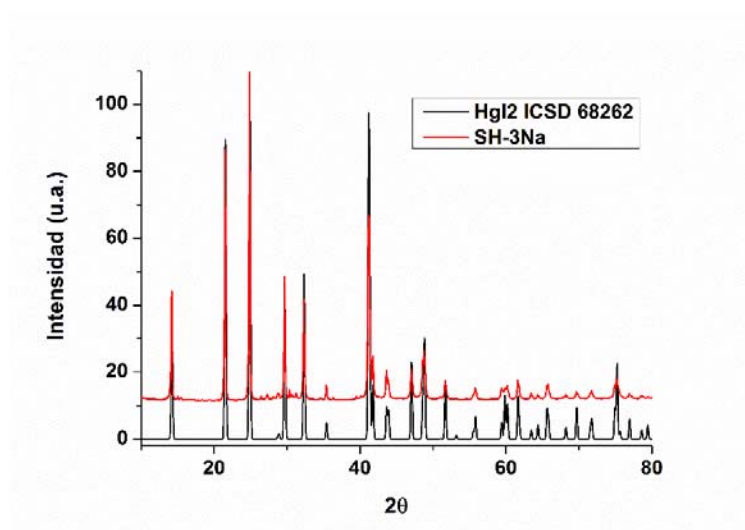


Figura 5.52 Difractograma de la muestra SH-3Na comparado con el archivo ICSD 68262

Plano (h k l)	Micro (2θ)	SH-3Na(2θ)	Tamaño (nm)
(0 0 2)	14.24	14.20	-
(1 0 1)	21.55	21.52	-
(1 0 2)	24.90	24.87	-
(1 1 2)	32.35	32.32	86 nm

Tabla 5.10 Tamaño medio de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SH-3Na y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI_2 de referencia

Cuando esta muestra fue observada en SEM se encontraron partículas de morfología esférica al igual que la muestra anterior. El resto de las partículas encontradas también presentaron morfología cúbica como la hallada en la muestra SH-2Na y producto de apariencia amorfa. Las partículas esféricas no fueron estudiadas por EDS ya que este estudio se realizó para la muestra anterior. Se estudió la composición del producto amorfo resultando que éste tiene un bajo porcentaje de yodo. El espectro de EDS y la imagen mostrando los puntos donde se hizo EDS se muestran en la Figura 5.47.

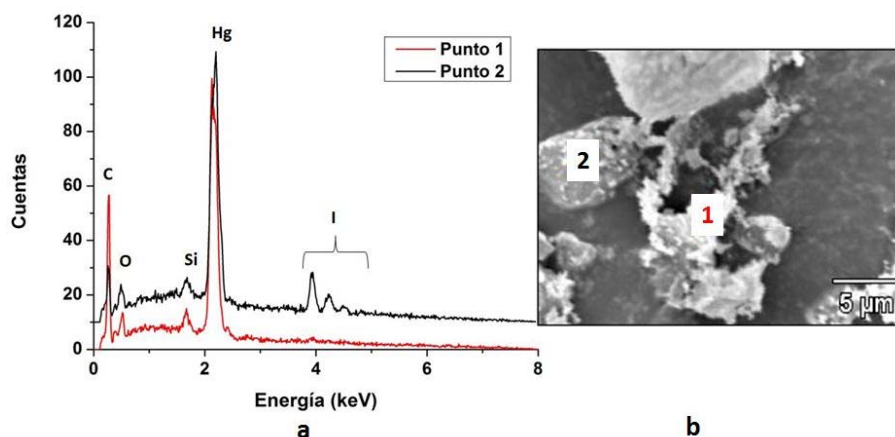


Figura 5.47a- EDS de la muestra SH-3Na. b- Imagen con los puntos seleccionados para EDS

En la Figura 5.48 se muestran imágenes de SEM donde se observan las partículas esféricas obtenidas y las partículas de morfología irregular y amorfa.

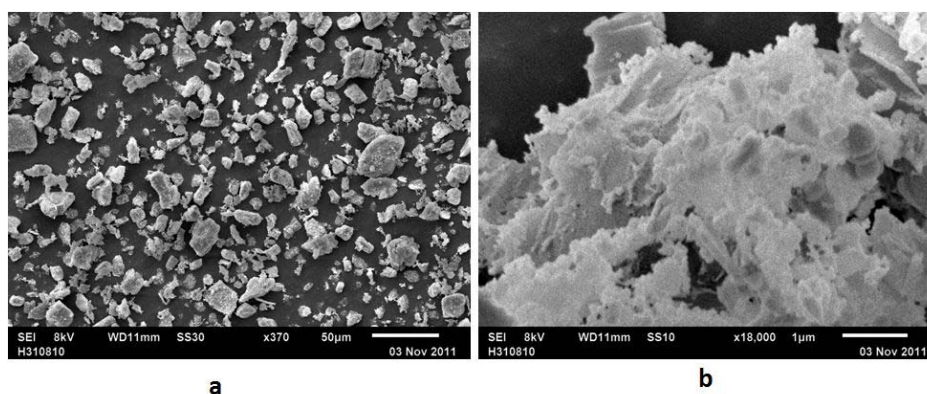


Figura 5.48 a y b- imágenes de SEM de la muestra SH-3Na

Esta muestra también fue observada en TEM encontrándose nanopartículas similares a las de las muestras anteriores, presentándose también en aglomeraciones. Imágenes de estos aglomerados se muestran en la Figura 5.49. Allí se puede observar que las NP tienen tamaño entre 15 y 40 nm.

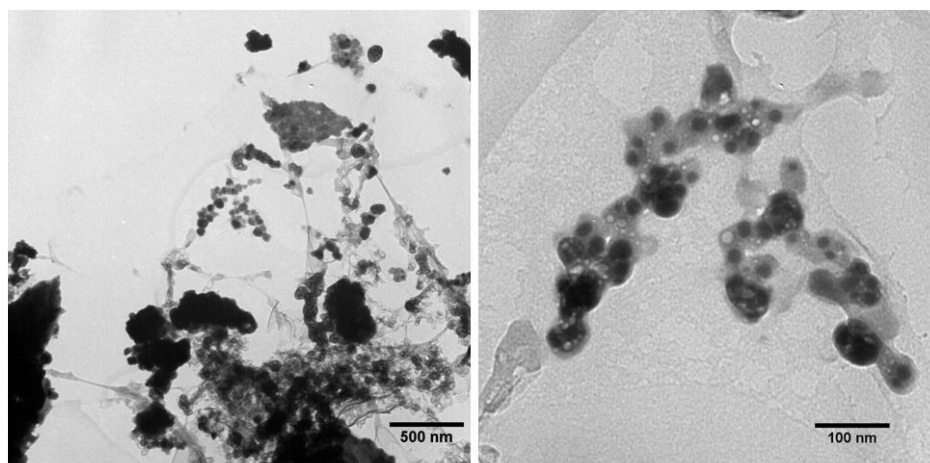


Figura 5.49 Imágenes de TEM tomadas a 100 kV con diferentes magnificaciones de la muestra SH-3Na

Muestra SH-4Na

La obtención de HgI_2 tetragonal fue estudiada por XRD, observándose mayor cantidad de picos adicionales que no corresponden a los picos asignados al HgI_2 . La Tabla 5.11 muestra tamaños de partícula de 86 nm que fue calculado por Scherrer. También se muestran las posiciones de los picos correspondientes al HgI_2 desplazados hacia ángulos menores, indicando nuevamente la expansión de la celda unidad.

Plano (h k l)	Micro (2 θ)	SH-4Na(2 θ)	Tamaño (nm)
(0 0 2)	14.24	14.19	-
(1 0 1)	21.55	21.50	-
(1 0 2)	24.90	24.85	-
(1 1 2)	32.35	32.30	86

Tabla 5.11 Tamaño de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SH-4Na y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI_2 de referencia

La morfología de las partículas encontradas en esta muestra es muy similar a las de la muestra SH-3Na. En la Figura 5.50 se pueden apreciar éstas, así como también el espectro de EDS realizado a las mismas.

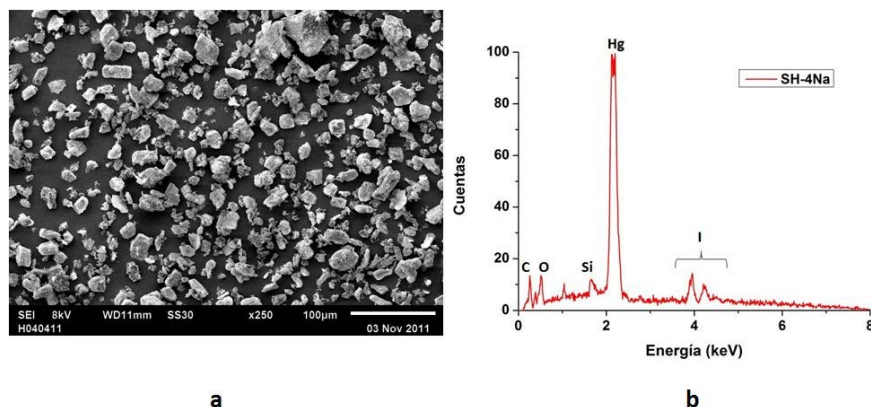


Figura 5.50 a- Imagen de SEM de la muestra SH-4Na, b- Espectro de EDS de las partículas mostradas en la Figura 5.48 a.

Debido a que esta muestra resultó similar a la anterior no se observó en TEM.

5.5.2- Síntesis que emplean KI como fuente de yodo

Muestra SH-1K

En esta síntesis se utilizó como fuente de yodo, KI. El tiempo de permanencia del reactor en el horno fue de 2 horas totales inmediatamente luego de mezclados los reactivos.

Se obtuvo un producto rojo-anaranjado el cual fue estudiado por XRD para confirmar la síntesis de la fase alfa de yoduro de mercurio en el difractómetro Empryream. En la Figura 5.51 se muestra el difractograma obtenido de la muestra SH-1K y del HgI_2 de referencia (obtenido en el mismo equipo), comparados con el archivo ICSD 68262. En la Tabla 5.12 se observa un tamaño medio de los cristalitas mayor a 100 nm, no pudiéndose por tanto, determinar el tamaño real por este método; se observan también los corrimientos de los picos de difracción para esta muestra, indicando una expansión de la celda unidad.

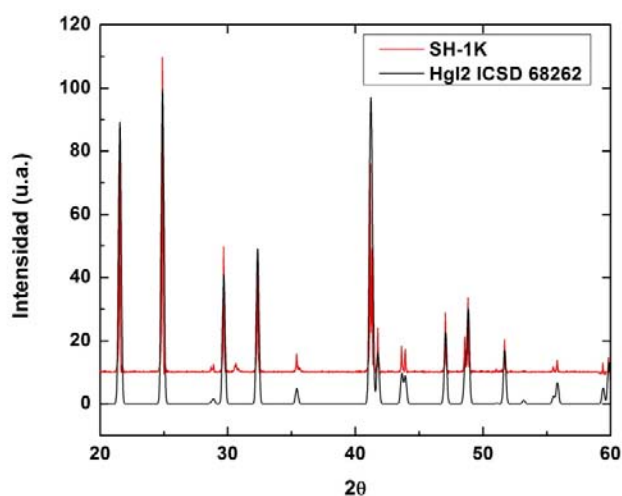


Figura 5.51 Difractogramas de la muestra SH-1K comparado con el archivo ICSD 68262

Plano (h k l)	Micro (2θ)	SH-1K(2θ)	Tamaño (nm)
(0 0 2)	14.26	14.24	-
(1 0 1)	21.58	21.55	-
(1 0 2)	24.93	24.90	-
(1 1 2)	32.38	32.33	>100

Tabla 5.12 Tamaño de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SH-4Na y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI₂ de referencia

Cuando la muestra se observó en TEM de 100 kV de aceleración de voltaje presentó partículas de morfología irregular tipo nanoplatelets similares a las encontradas en la muestra SH-1Na. En la Figura 5.52 se puede observar que las partículas mencionadas tienen tamaño no uniforme y se encuentran principalmente formando aglomeraciones.

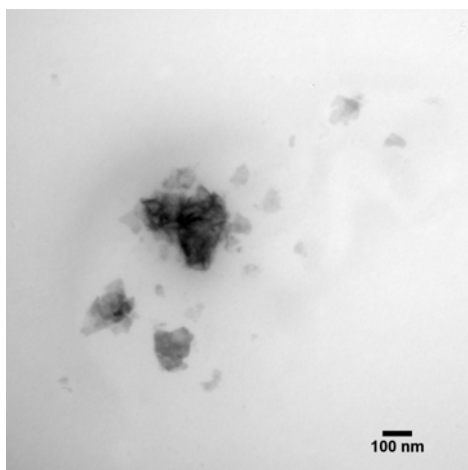


Figura 5.52 Microscopía electrónica de transmisión a 100 kV de la muestra SH-1K

Muestra SH-2K

El tiempo de permanencia de esta muestra en el horno fue de 10 horas. El producto obtenido se observó en TEM de 100kV de aceleración de voltaje observándose aglomerados de partículas de tamaño de entre 20 y 150 nm. En la Figura 5.53-a se puede observar una imagen de TEM a baja magnificación mostrando los diferentes agregados y la dispersión de tamaños obtenida, mientras que en la Figura 5.53-b se observa una imagen a mayor magnificación.

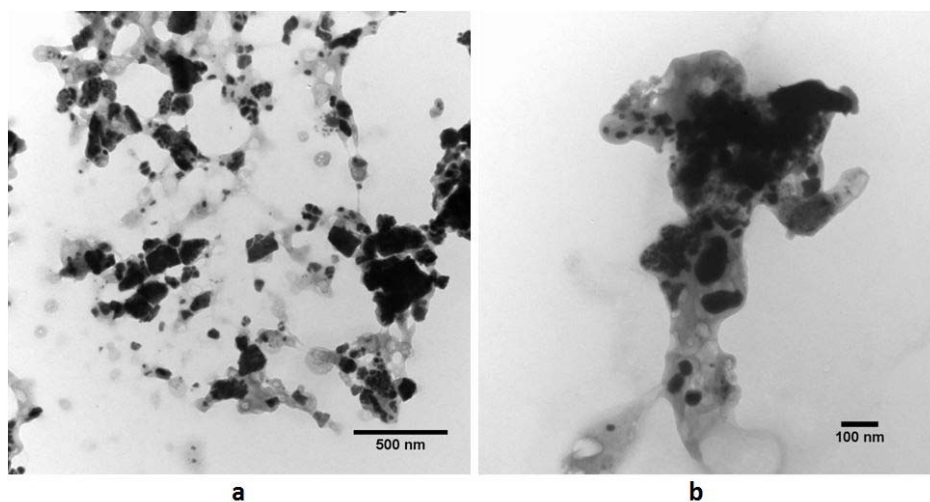


Figura 5.53 Imágenes de TEM tomadas a 100 kV con baja magnificación (a) y alta magnificación (b) de la muestra SH-2K

Comparando las NP obtenidas en esta síntesis con las de la muestra SH-2Na, se puede apreciar que las últimas son de morfología más definida tipo circular mientras que las de la muestra SH-2K son más irregulares. Sin embargo, ambas NP presentan comparable dispersión de tamaño.

Muestra SH-3K

El tiempo de tratamiento hidrotérmico de esta síntesis fue de 19 horas. A partir del estudio por XRD se concluye que esta síntesis utilizando como fuente de yodo, KI da como resultado HgI_2 tetragonal. Sin embargo, también se observa la presencia de algunos picos menores que no tienen correspondencia con la ficha ICSD (aunque menos que para la síntesis con NaI) alrededor de $2\theta = 30$. Estos picos no pudieron ser correlacionados con ningún otro compuesto.

En la Tabla 5.13 se puede observar el corrimiento de los picos de difracción del HgI_2 indicando una expansión de la celda unidad. El tamaño medio de los cristales no puede ser calculado por Scherrer indicándose en la tabla como mayor a 100 nm.

Plano (h k l)	Micro (2 θ)	SH-3K(2 θ)	Tamaño (nm)
(0 0 2)	14.24	14.20	-
(1 0 1)	21.55	21.54	-
(1 0 2)	24.90	24.88	-
(1 1 2)	32.35	32.34	>100

Tabla 5.13 Límite de tamaño de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SH-4Na y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI_2 de referencia

En las imágenes de SEM (Figura 5.54) se observan partículas de gran tamaño y de morfología cúbica.

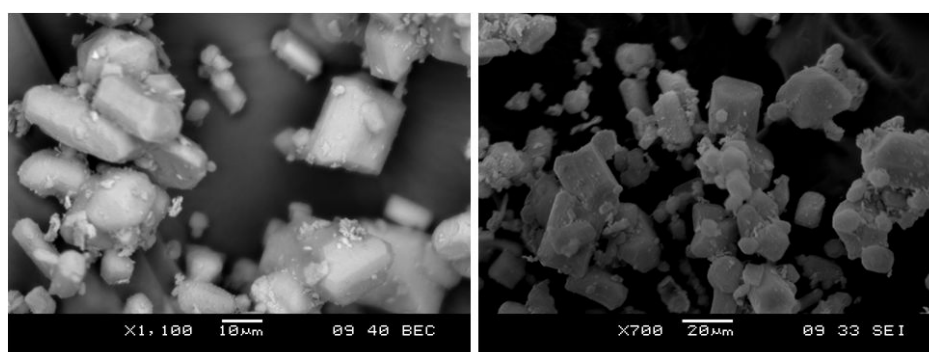


Figura 5.54 a y b- imágenes de SEM de la muestra SH-3K

Cuando la muestra se caracterizó en TEM de 100 kV de aceleración de voltaje se observaron las partículas de menor tamaño y de morfología circular. En las imágenes de la Figura 5.55 se observa que partículas de mayor tamaño (200 nm) se subliman/evaporan primero (como consecuencia de la irradiación con el haz de electrones) mientras que las de menor tamaño (15-50 nm) permanecen inalteradas durante un tiempo mayor. Durante esta caracterización fue posible observar que el proceso de sublimación/evaporación no es tan rápido como para que sólo sea posible la observación del estado inicial (partícula inalterada) y el estado final (partícula sublimada), sino que hay una serie de pasos intermedios donde se ve que la partícula se modifica (“se mueve”) hasta desaparecer.

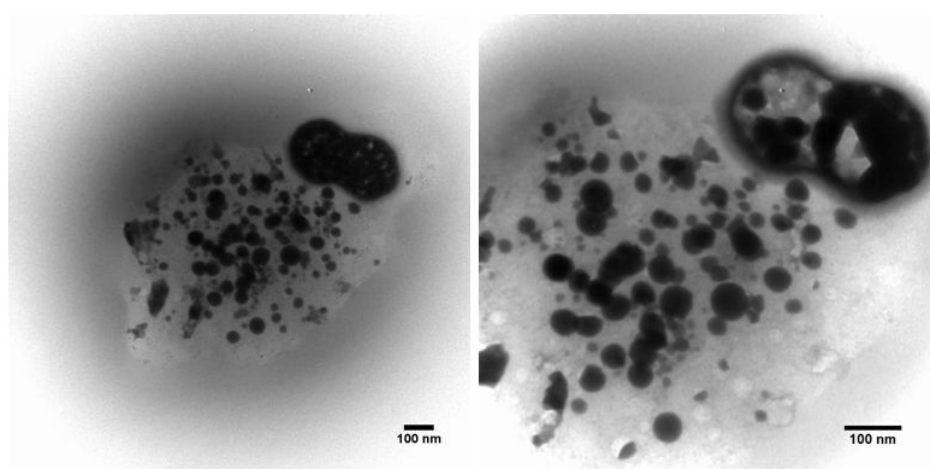


Figura 5.55 Imágenes de TEM tomadas a 100 kV con diferente magnificación de la muestra SH-3K

Muestra SH-4K

La apariencia de este producto fue distinta que la que se obtuvo en la síntesis con NaI para la misma cantidad de horas de tratamiento hidrotérmico, no obstante, el producto obtenido fue solamente α -HgI₂. La Tabla 5.56 muestra que la celda unidad sufre una expansión.

Plano (h k l)	Micro (2 θ)	SH-4K(2 θ)	Tamaño (nm)
(0 0 2)	14.26	14.23	-
(1 0 1)	21.58	21.55	-
(1 0 2)	24.93	24.89	-
(1 1 2)	32.38	32.34	>100

Tabla 5.14 Tamaño de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SH-4Na y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI₂ de referencia

Las imágenes de TEM de 100 kV de aceleración de voltaje de la Figura 5.56 muestran el tamaño y la morfología obtenidos. En este caso fueron agujas irregulares o partículas tipo rods de pequeño largo. Las agujas mayores tienen tamaños 100-150 nm; éstas están formadas a su vez por agujas más pequeñas de tamaño entre 25-50 nm. Las partículas con morfología tipo rods presentan ancho entre 30 y 60 nm y un largo de 100-120 nm.

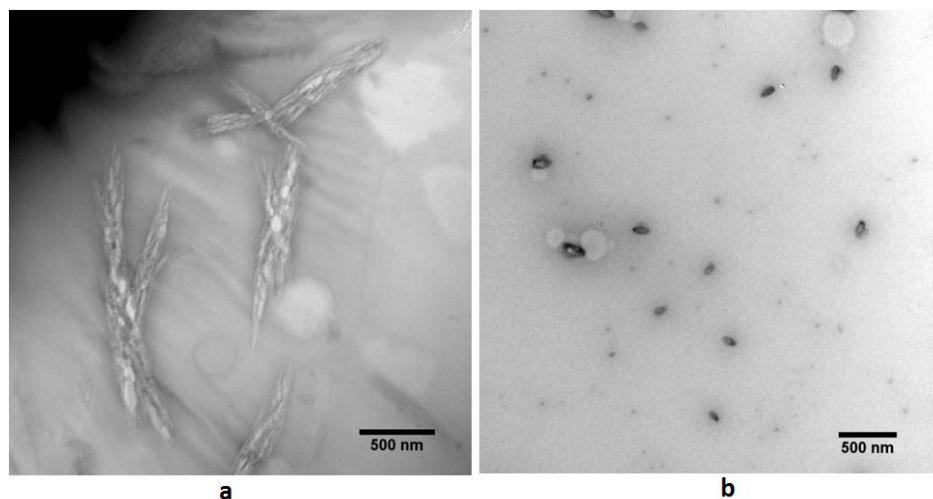


Figura 5.56 Microscopías de transmisión electrónica de la muestra SH-4K. a- Agujas mayores formadas por agujas menores. b- Partículas tipo rods

5.5.3- Discusión y conclusiones parciales sobre las síntesis de nanopartículas de HgI_2 con tratamiento hidrotérmico

El tratamiento térmico corto (2hs para ambas fuentes de yodo) es el único que da como resultado NP tipo nanoplatelets de morfología aunque de tamaño no uniforme. Esta morfología resulta muy interesante para la obtención de una primera monocapa del producto sobre sustratos amorfos. Para el caso del NaI también se obtienen NP circulares. Debido a que para tiempos mayores de tratamiento hidrotérmico no se observó esta morfología, el tiempo de este tratamiento influye en la morfología final de las NP. En este caso particular transformando o disolviendo las nanoplatelets formadas inicialmente.

Puede concluirse que el tratamiento hidrotérmico realizado al producto sintetizado tanto con NaI como con KI determina en general la obtención de NP circulares.

El tratamiento hidrotérmico también determina que las NP sean más lábiles que las NP sintetizadas en ODE, frente al haz de electrones. Este fenómeno puede deberse por un lado a que las NP hayan crecido en una dirección cristalográfica que involucre energías menores para

lograr la sublimación. Por otro lado también es posible que al ser la muestra sintetizada en agua, ésta es eliminada completamente con el secado, a diferencia de lo que ocurre con las muestras sintetizadas en solución en ODE, donde el solvente debe ser eliminado mediante lavados y no es posible su completa remoción. De esta manera siempre que se observe una muestra en TEM, contienen una capa de solvente estabilizándolas. Este hecho fue luego confirmado mediante FT-IR y se muestra en la Figura 5.57 el espectro del HgI₂ Referencia comparado con una la muestra sintetizada en ODE, SNCT-4 y sometida al procedimiento de lavado típico. Allí se puede observar en el espectro de la muestra SNCT-4, la presencia de los siguientes picos correspondientes al ODE: 2850 cm⁻¹ (estiramiento C-H), 1620 cm⁻¹ (estiramiento C=C), 1430 cm⁻¹ (torsión C-H) y a 800 cm⁻¹ (torsión =C-H).

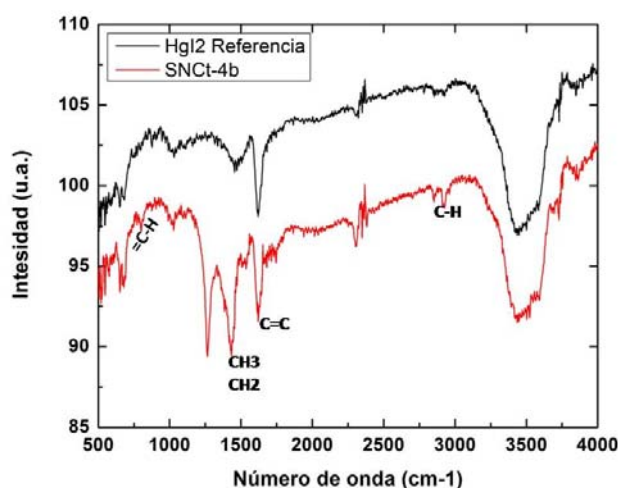


Figura 5.57 Espectros de FT-IR de la muestra SNCT-4 y del HgI₂ de referencia

Si bien este fenómeno de sublimación/evaporación fue en un principio tomado con reticencia, la irradiación con electrones se utiliza desde hace tiempo para síntesis, crecimiento y modificación de nanopartículas. Por ejemplo, se ha realizado la síntesis y el crecimiento de NP de Ag en PVP (polivinilpirrolidona) donde se utiliza un haz de electrones de 6 MeV[84]. También se ha observado la transformación de nanocintas de PbO₂ en NP circulares de PbO por efecto de la irradiación con electrones en la columna del TEM[85]. Este hecho puede estar ocurriendo en las muestras de HgI₂ hidrotérmicas, pero no es posible confirmar esta hipótesis debido a que no se dispone de difracción de electrones de las mismas. Otro reporte similar es el de la formación de estructuras tipo jaula cerrada (“closed-cage”) de CdI₂ inducida por el haz de electrones de un TEM de 120 kV de aceleración de voltaje. Este material es similar al HgI₂

en cuanto a su estructura laminar y por tener temperatura de fusión y de ebullición relativamente bajas. En la Figura 5.58 se observan los resultados obtenidos por Popovitz-Biro y su grupo de trabajo cuando una muestra de CdI_2 fue sometida al haz de electrones mencionado previamente. El efecto que se puede ver en la figura es similar al que se observó en esta Tesis para las muestras que fueron sometidas a tratamiento hidrotérmico.

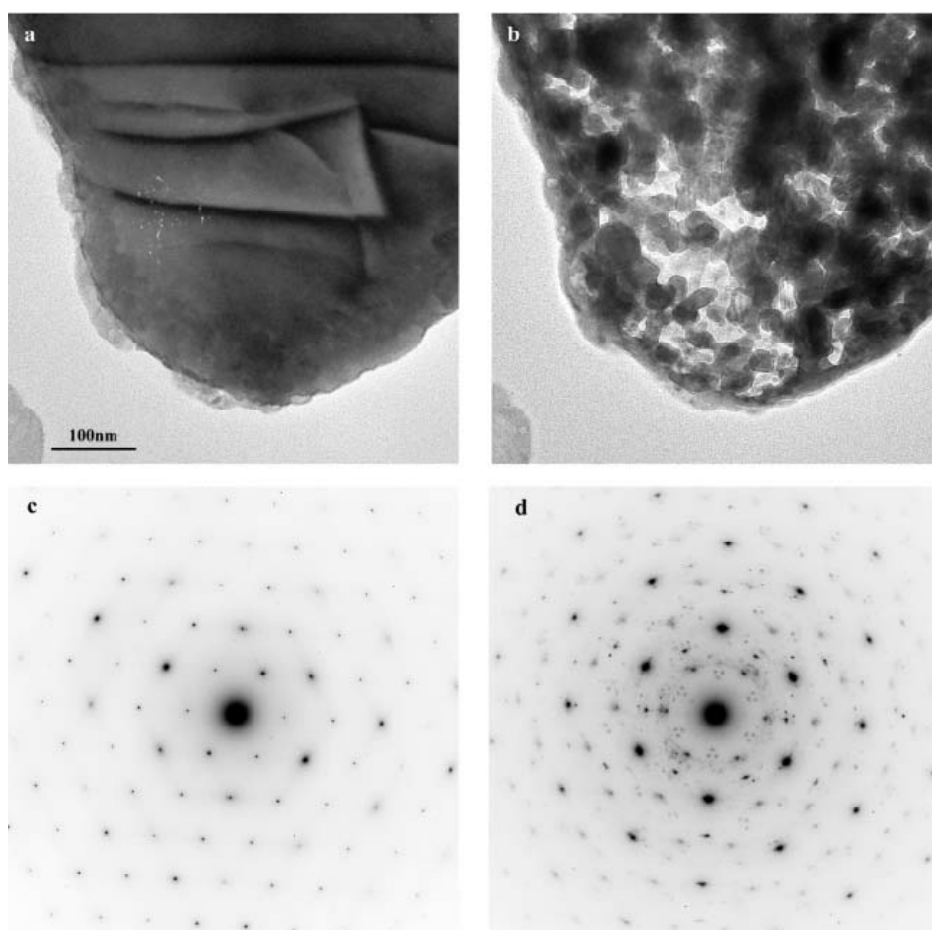


Figura 5.58 Imagen extraída del artículo de Popovitz-Biro et al, referencia [86]

En este artículo se explica la formación de las partículas por evaporación seguida de recristalización del CdI_2 . Allí se expone que después de 10 minutos completada la evaporación comenzaron a aparecer las NP tipo “closed-cage” y que éstas son más estables que el producto de partida [86]. En el caso de las NP de HgI_2 no se observó la recristalización de ninguna estructura que fuera más estable que la inicial; se observan cambios que se pueden atribuir a ciclos de sublimación/evaporación e inmediata recristalización que finalizan en completa sublimación/evaporación del producto en la columna del TEM.

No se puede establecer una correlación entre el tiempo de tratamiento térmico con el tamaño de NP obtenido, no sólo porque las caracterizaciones de TEM muestran que no la hay sino que sucede que el tamaño de las NP se ve afectado durante el tiempo que insume el alineado del microscopio, tiempo durante el cual la muestra está siendo irradiada por el haz de electrones.

Hasta el momento no ha sido posible estudiar la orientación cristalográfica de las NP debido a que no es factible obtener una imagen de alta resolución ni un patrón de difracción de electrones sin disponer de un brazo de TEM que permita trabajar a bajas temperaturas de manera de evitar o enlentecer la sublimación del producto.

5.6- Resultados y discusiones de la síntesis coloidal de nanopartículas de HgI₂

Con las condiciones experimentadas en esta Tesis no fue posible la obtención de nanopartículas coloidales de yoduro de mercurio. No se continuaron los estudios de esta síntesis por ser más promisorios los resultados que se obtuvieron en las síntesis en ODE o incluso en las hidrotérmicas.

5.7- Resultados y discusiones de los estudios de las propiedades de absorción en la región visible del espectro de las nanopartículas de HgI₂

Se determinó el band gap del producto de referencia en polvo, obteniéndose un valor de $E_g = (2.11 \pm 0.12)$ eV. Este valor, junto con el valor reportado para el cristal en bulk de 2.13 eV son tomados como referencia para las comparaciones [87].

Debe ser tenido en cuenta que las medidas de reflectancia difusa se hicieron en suspensión. Las suspensiones de HgI₂ no son muy estables, decantando el producto rápidamente. Sumado a esto, al no disponer de un accesorio de agitación dentro de la cubeta, determina que muchas de las gráficas presenten picos adicionales a la “caída” de interés o puntos que no siguen una tendencia, que son determinados por variaciones de concentración en la suspensión pero que no afectan a la determinación.

Más abajo se detallan los resultados de ambas técnicas y al final de la sección se resumen los valores de band gap obtenidos para las muestras de nanopartículas comparados con el valor del producto de referencia.

5.7.1- Resultados y discusión de los estudios realizados a las muestras sintetizadas en solución en ODE

Muestra SNC-1

En la Figura 5.59 se pueden apreciar los espectros de absorción obtenidos cuando esta muestra fue suspendida en octadeceno y heptano, Figuras a y b respectivamente. Ambos espectros se encuentran comparados con los espectros del producto de referencia en los mismos solventes. Estos solventes fueron seleccionados debido a su apolaridad, esperando que la disolución del HgI_2 en ambos fuera mínima. En este caso aunque era de esperar un pico alrededor de 590 nm correspondiente al band gap del material (2.1 eV) este pico no fue observado para ninguno de los dos solventes.

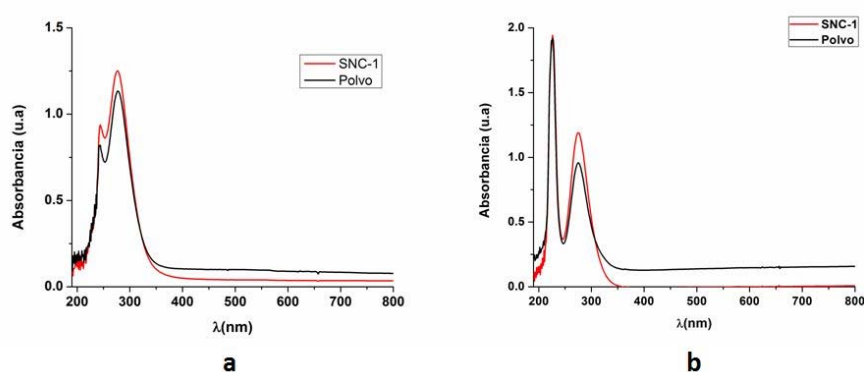


Figura 5.59 Espectros en la región visible de la muestra SNC-1 en octadeceno (a) y heptano (b)

Esta muestra también fue estudiada en isopropanol (solvente polar) y en acetonitrilo (solvente medianamente polar). En la Figura 5.60 se muestran los espectros obtenidos. Se esperaba que el HgI_2 se disolviera casi completamente en el isopropanol mientras que en el acetonitrilo se disuelva parcialmente.

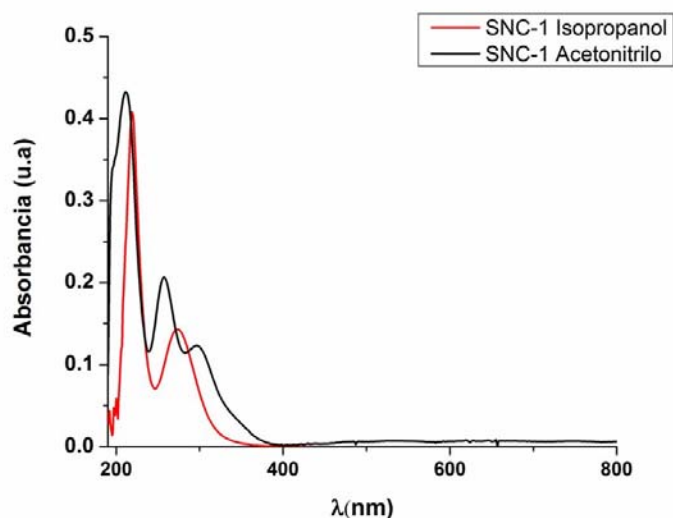


Figura 5.60 Espectros en la región visible de la muestra SNC-1 en isopropanol y en acetonitrilo

La posición de los máximos de absorción se analizó para confirmar que en realidad el HgI_2 se encuentra en solución. Los máximos de absorción encontrados en esta muestra en los solventes mencionados se muestran en la Tabla 5.15.

Octadeceno		
$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	226	275
Heptano		
$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	244	277
Isopropanol		
$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	219	275
Acetonitrilo		
$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	212	257 296

Tabla 5.15 Máximos de absorción en la región visible de la muestra SNC-1 en octadeceno, heptano, isopropanol y acetonitrilo

Griffiths *et al.* publicaron que las bandas principales en los espectros de haluros de mercurio (II) no contienen bandas escondidas, por lo tanto están compuestas únicamente de dos bandas para los casos de octadeceno y heptano como también se observa en nuestros resultados. Sin embargo, para solventes como el hexano, las bandas del HgI_2 en solución en este solvente fueron reportadas a 276/277 y 223/225. Para solventes diferentes al hexano y al 2,2,4-trimetilpentano se observa una banda en la región de 210 nm[88]. Sumado a esto está el hecho de que en heptano no se observa ninguna variación en la absorbancia en la región del band gap del yoduro de mercurio. Por lo expuesto se puede concluir que las medidas que se realizaron son del compuesto en solución y no en suspensión como se pretendía. Esto puede

deberse a que la concentración utilizada para evitar la saturación del espectrofotómetro es muy pequeña y por lo tanto gran parte de la masa del compuesto está en solución.

Para el caso del solvente isopropanol las bandas reportadas por Griffiths *et al* se encuentran a 215 y 274 nm, coincidiendo con las obtenidas en este estudio.

Para el estudio del band gap de esta muestra se utilizó el método de reflectancia difusa, como se mencionó anteriormente. El espectro obtenido se muestra en la Figura 5.61. Allí se puede observar la caída característica a partir de la cual se obtuvo el band gap. En la misma Figura se puede apreciar el ajuste lineal y el corte con las abscisas determinando un valor de $E_g = (2.04 \pm 0.09)$ eV.

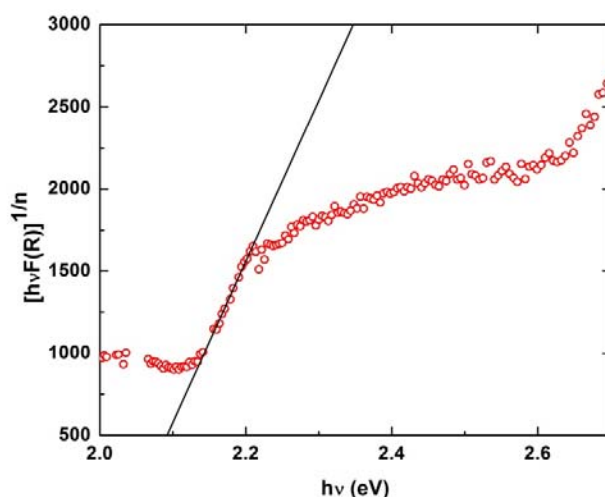


Figura 5.61 Espectro de reflectancia difusa de la muestra SNC-1

Muestra SNC-2

Para el caso de la muestra SNC-2 tanto en octadeceno, heptano, isopropanol y acetonitrilo se observa lo mismo que para la muestra SNC-1. En las Figuras 5.62 y 5.63 se muestran los espectros. Las longitudes de onda donde la muestra presenta máximos de absorción se muestran en la Tabla 5.16. Existen dos máximos de absorción, uno en la región de 220-245 nm y el otro en la región de 275 nm para los tres primeros solventes mencionados y para el caso del acetonitrilo se observan los mismos tres máximos que para la muestra SNC-1 en el mismo solvente.

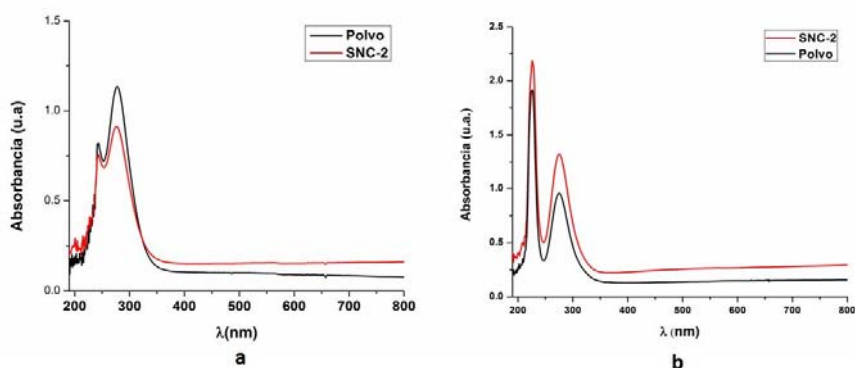


Figura 5.62 Espectros en la región visible de la muestra SNC-2 en octadeceno (a) y heptano (b)

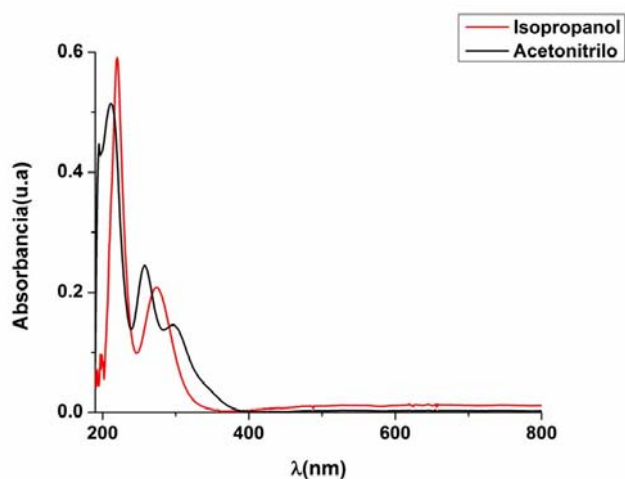


Figura 5.63 Espectros en la región visible de la muestra SNC-2 en isopropanol y acetonitrilo

Octadeceno			
λ _{máx} (nm)	226	275	
Heptano			
λ _{máx} (nm)	243	276	
Isopropanol			
λ _{máx} (nm)	220	274	
Acetonitrilo			
λ _{máx} (nm)	211	258	297

Tabla 5.16 Máximos de absorción en la región visible de la muestra SNC-2 en octadeceno, heptano, isopropanol y acetonitrilo

En la búsqueda de solventes que mantuvieran las nanopartículas en suspensión en un principio también se probó, a pesar de ser un solvente polar, diclorometano y éter de petróleo; éste último se empleaba ya para el lavado de las muestras (solvente no polar). Debido a las propiedades de polaridad de estos solventes se esperó que el éter de petróleo fuera el más

adecuado para obtener suspensiones. Sin embargo, se dio la disolución del compuesto en ambos solventes. En la Figura 5.64 se muestran los espectros obtenidos de la muestra SNC-2.

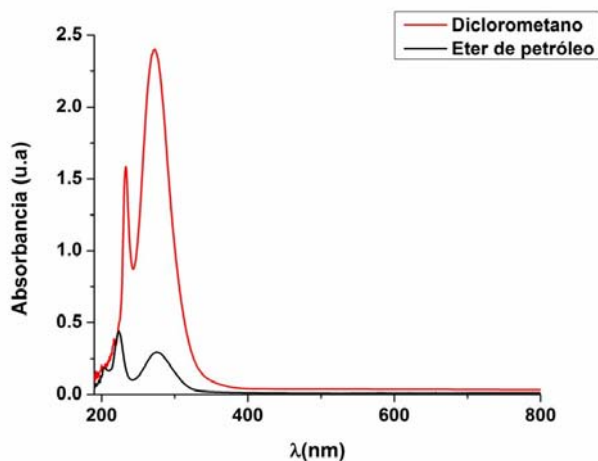


Figura 5.64 Espectros en la región visible de la muestra SNC-2 en diclorometano y éter de petróleo

En la Tabla 5.17 se muestran los máximos de absorción para ambos solventes. Según Griffiths *et al* un único máximo de absorción fue reportado a 273 nm para diclorometano, coincidente con el encontrado en este estudio. Sin embargo, el máximo encontrado a 233 nm no ha sido hallado en la literatura. Para el éter de petróleo que fueron hallados tres máximos, el único no encontrado en bibliografía es el de 204 nm. Este máximo tampoco fue encontrado para el HgI_2 disuelto en otros solventes. Los máximos de 223 y de 276 sí fueron reportados para ciclohexano [88].

Diclorometano			
$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	233	273	
Éter de petróleo			
$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	204	223	276

Tabla 5.17 Máximos de absorción en la región visible de la muestra SNC-2 en diclorometano y éter de petróleo

Los resultados del estudio de reflectancia difusa se muestran en la Figura 5.65. El valor de band gap obtenido fue de (2.04 ± 0.16) eV.

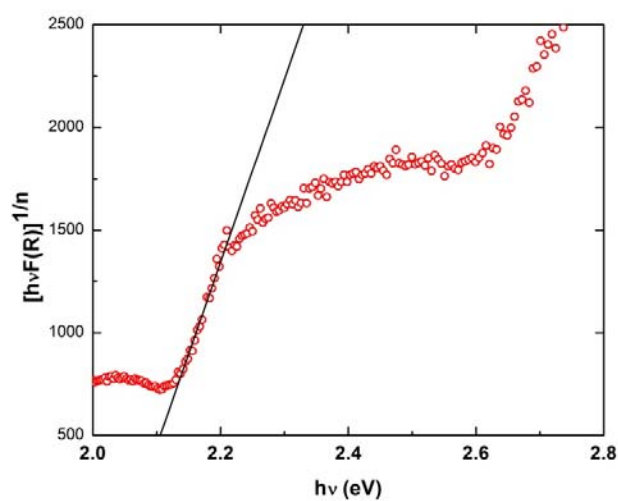


Figura 5.65 Espectro de reflectancia difusa de la muestra SNC-2

Muestra SNC-3

La absorbancia de esta muestra fue estudiada en un único solvente, isopropanol. Esto se debió a que los estudios de absorción se realizaron tiempo después de tener sintetizadas la mayoría de las muestras, por lo que en un principio se probaron diferentes solventes hasta que se arribó a la conclusión de que los más adecuados deberían de ser el propio solvente de síntesis (el octadeceno) y el solvente utilizado para lavar las síntesis (heptano, hexano o éter de petróleo). No se presentan más estudios de absorción por haber sido descartada esta caracterización, al igual que para el resto de las muestras que no lo presentan. En la Figura 5.66 se muestra el espectro obtenido.

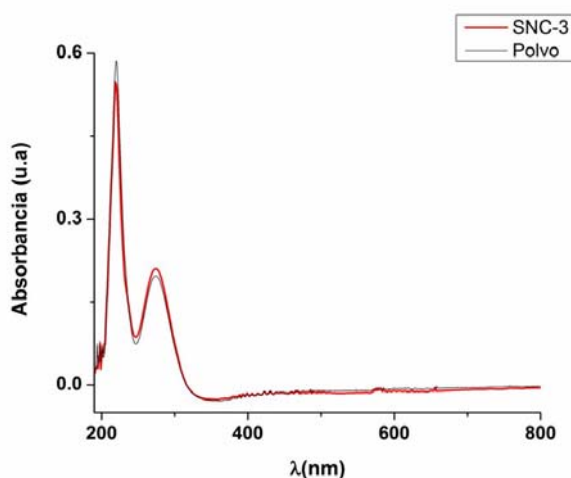


Figura 5.66 Espectro en la región visible de la muestra SNC-3 en isopropanol comparada con el espectro del polvo de referencia

Isopropanol	
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	219 274

Tabla 5.18 Máximos de absorción en de la muestra SNC-3 en isopropanol

Muestras SNCT-0, SNCT-1, SNCT-2, SNCT-3 y SNCT-4b

Los espectros de reflectancia difusa de las muestras sintetizadas en ODE en un único paso variando el tiempo de síntesis de 0 a 4 horas se muestran en la Figura 5.67. Los valores de band gap para esas muestras se muestran en la Tabla 5.19.

Muestra	E_g (eV)
SNCT-0	2.10 ± 0.10
SNCT-1	2.07 ± 0.12
SNCT-2	1.91 ± 0.09
SNCT-3	2.08 ± 0.11
SNCT-4b	2.03 ± 0.07

Tabla 5.19 Máximos de absorción en la región visible de las muestras sintetizadas en solución en ODE sin “capping agent”

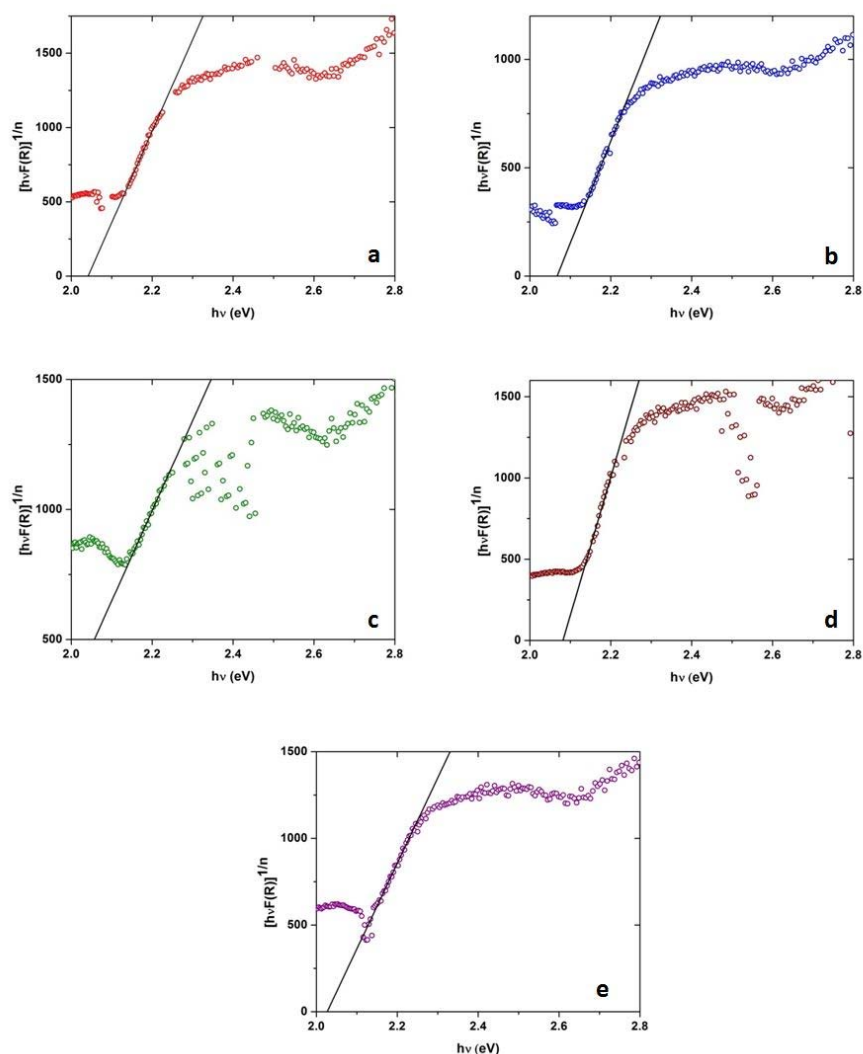


Figura 5.67 Espectros de reflectancia difusa de las muestras: a- SNcT-0, b- SNcT-1, c-SNcT-2, d-SNcT-3 y e-SNcT-4b.

5.7.2- Resultados y discusiones de los estudios realizados a las muestras sintetizadas en solución en ODE con “capping agent”

Muestra SC-7

En la Figura 5.68 se puede observar el espectro de reflectancia difusa de la muestra SC-7. El valor de band gap determinado es $E_g = (2.04 \pm 0.12)$ eV. Este valor es similar al hallado para las muestras anteriores sintetizadas en solución en ODE sin “capping agent”, lo

cual era predecible ya que el CA no tuvo una influencia significativa en el tamaño de las NP como para que exista confinamiento cuántico.

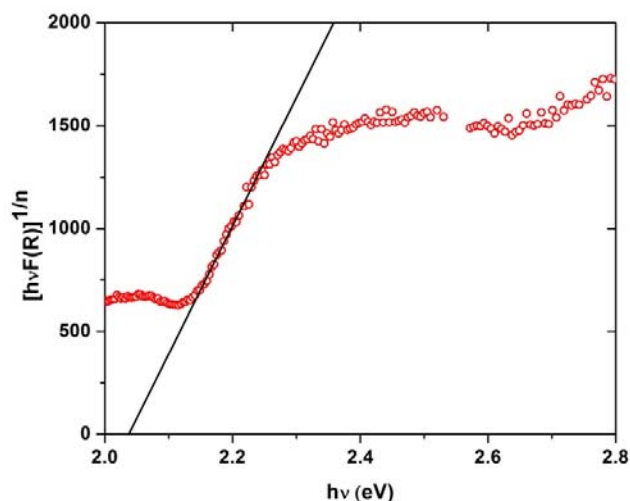


Figura 5.68 Espectro de reflectancia difusa de la muestra SC-7

5.7.3- Resultados y discusiones de los estudios realizados a las muestras con tratamiento hidrotérmico

Las muestras SH-3Na y la SH-3K fueron estudiadas por espectroscopia de absorbancia. Las muestras restantes fueron estudiadas solamente por reflectancia difusa.

A continuación se detallan los resultados obtenidos por ambas técnicas.

Absorción de las muestras SH-3Na y SH-3K

En la Figura 5.69 se muestra el espectro obtenido en los solventes acetonitrilo e isopropanol para la muestra SH-3Na y en la Tabla 5.20 se detallan los máximos para ambos solventes.

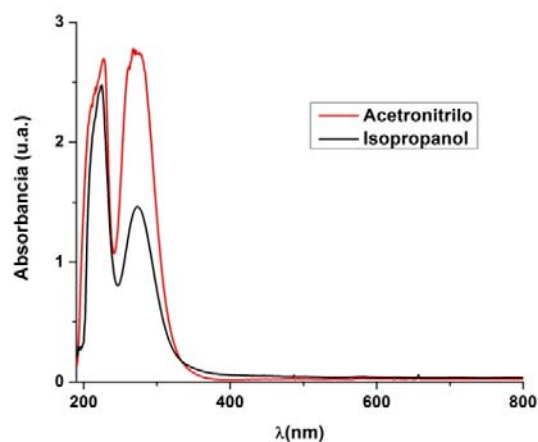


Figura 5.69 Espectros en la región visible de la muestra SH-3Na en acetonitrilo e isopropanol

Acetonitrilo	
λ _{máx} (nm)	228 Banda 257-284
Isopropanol	
λ _{máx} (nm)	225 273

Tabla 5.20 Máximos de absorción en la región visible de la muestra SH-3Na en acetonitrilo e isopropanol

El espectro de absorbancia en los solventes acetonitrilo e isopropanol, así como la tabla con los máximos de absorción para la muestra SH-3K se observan en la Figura 5.70 y la Tabla 5.21. En acetonitrilo, la banda hallada para la muestra sintetizada con KI se encuentra a menores longitudes de onda (200-230 nm) en este caso, comparada con la muestra SH-3Na para el mismo solvente (entre 257-284 nm), mientras que para el isopropanol los máximos se mantienen relativamente iguales.

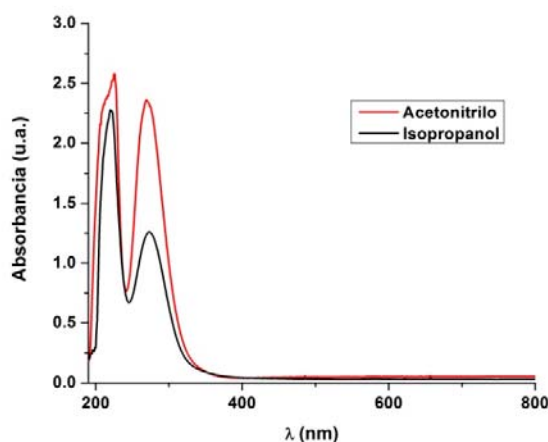


Figura 5.70 Espectro en la región visible de la muestra SH-3K en acetonitrilo e isopropanol

Acetonitrilo		
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Banda 200-230	269
Isopropanol		
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	220	273

Tabla 5.21 Máximos de absorción en la región visible de la muestra SH-3K en acetonitrilo e isopropanol

Al comparar los resultados obtenidos para estas muestras en isopropanol y acetonitrilo con los de las muestras SNC-1, SNC-2 y SNC-3 (solamente para isopropanol) se observa que no hay un cambio significativo en los máximos de absorción. Para el solvente acetonitrilo, no sólo están corridos los picos, sino que ya no se observan tres máximos; los espectros presentan bandas. Esto indica que quedan enmascarados los dos máximos de absorción y se debe a que se trabajó con concentraciones altas (absorbancias muy cercanas a 3) como se observa en las Figuras 5.69 y 5.70.

Reflectancia difusa de las muestras SH-1Na, SH-2Na, SH-3Na y SH-4Na

En la Figura 5.71 se muestran los espectros de reflectancia difusa para las muestras con tratamiento hidrotérmico sintetizadas con NaI como fuente de yodo. Los valores de band gap calculados a partir de dichos gráficos se pueden observar en la Tabla 5.22. Estos valores tienden a ser mayores que los determinados para las muestras en ODE.

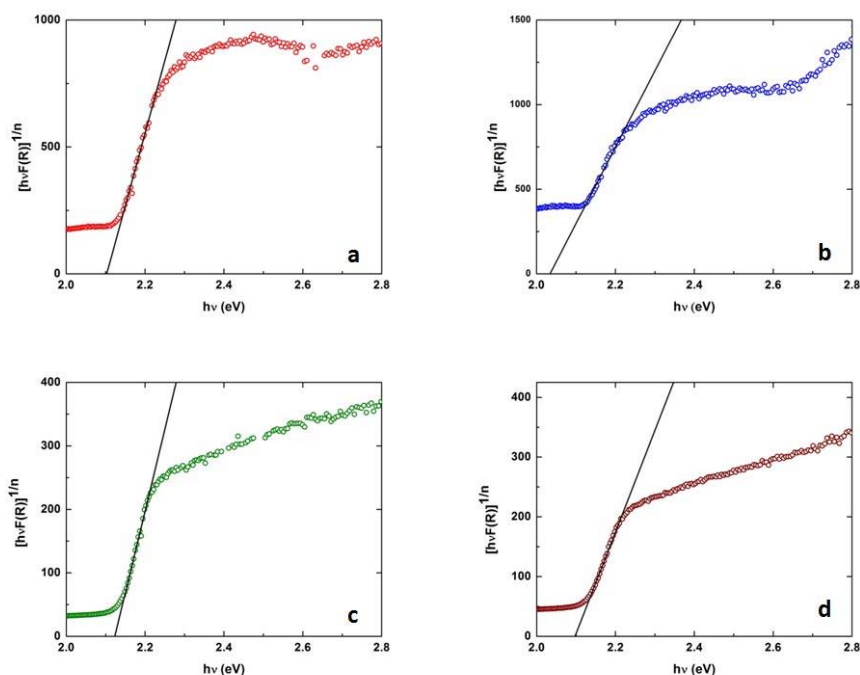


Figura 5.71 Espectros de reflectancia difusa de las muestras: a- SH-1Na, b- SH-2Na, c-SH-3Na y d-SH-4Na

Muestra	E_g (eV)
SH-1Na	2.10 ± 0.10
SH-2Na	2.03 ± 0.09
SH-3Na	2.12 ± 0.05
SH-4Na	2.09 ± 0.07

Tabla 5.22 Valores de E_g de las muestras SH-1Na, SH-2Na, SH-3Na y SH-4Na

Reflectancia difusa UV-Vis de las muestras SH-1K, SH-3K y SH-4K

Para las muestras sintetizadas con KI y con tratamiento hidrotérmico a 120°C los espectros de reflectancia difusa a partir de los cuales fue calculado el band gap se muestran en la Figura 5.72. Los valores obtenidos de E_g se muestran en la Tabla 5.23. Al igual que los valores de las muestras sintetizadas con NaI se observa una tendencia a presentar valores de band gap más altos que los hallados para las muestras sintetizadas en ODE y por lo tanto más cercanos al E_g del material de referencia.

Muestra	E_g (eV)
SH-1K	2.14 ± 0.05
SH-3K	2.12 ± 0.08
SH-4K	2.08 ± 0.13

Tabla 5.23 Valores de E_g de las muestras SH-1K, SH-3K y SH-4K

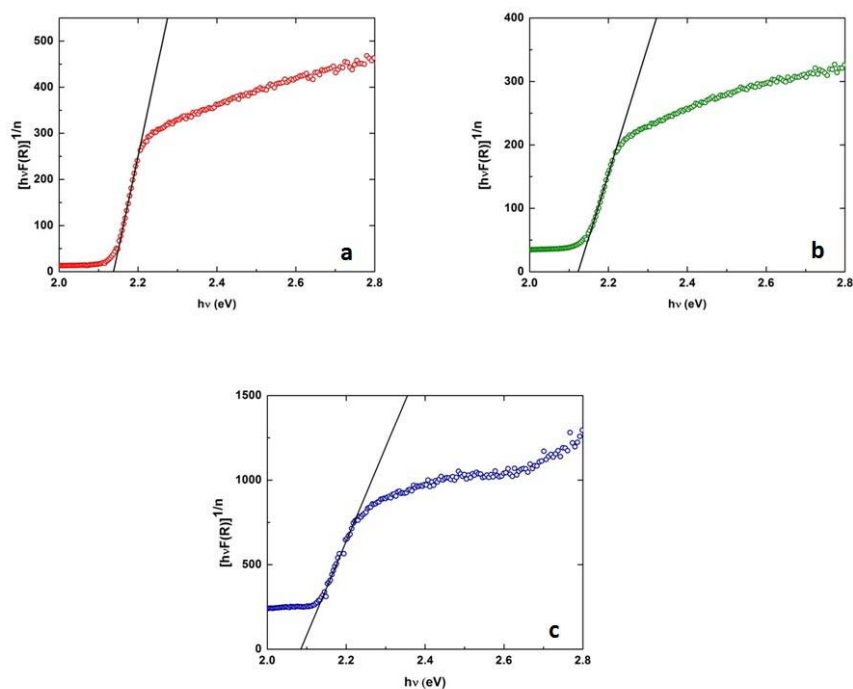


Figura 5.72 Espectros de reflectancia difusa de las muestras: a- SH-1K, b- SH-3K y c-SH-4K

5.7.4- Conclusiones parciales de los estudios de absorción UV-Vis y de la determinación de E_g de las muestras de nanopartículas de HgI_2

Los estudios de absorción muestran máximos de absorción a diferentes longitudes de onda dependiendo del solvente empleado. Esta diferencia se da tanto para el máximo a menor longitud de onda como para el/los encontrados a mayor longitud de onda. En la Tabla 5.24 se puede observar un resumen de los máximos de longitud de onda para todas las muestras estudiadas.

Muestras											
Solvente	SNC-1		SNC-2		SNC-3		SH-3Na		SH-3K		
Octadeceno	226	275	226	275							
Heptano	226	275	243	276							
Isopropanol	219	275	220	274	219	274	225	273	220	273	
Acetonitrilo	212	257	296	211	258	297		228	257-284	200-230	269
Diclorometano			233	273							
Eter de petróleo			204	223	276						

Tabla 5.24 Resumen de los máximos de absorción de las muestras analizadas por absorción UV-Vis

Podría considerarse que se da la formación de diferentes complejos del tipo Hg_nI_x en los solventes estudiados. No obstante, se descarta esta posibilidad primero por no haber un exceso de yodo ya que es conocido que estos complejos se forman cuando hay un exceso de I^- [18]. Si bien en las síntesis se utiliza un exceso de yodo con respecto al mercurio, luego de cada síntesis el producto obtenido es lavado determinando de esta manera que el remanente de yodo que pueda quedar sea mínimo. La segunda razón para descartar la formación de complejos es que los máximos se pueden explicar porque se ha determinado que la transferencia de carga entre bandas intramoleculares de haluros de mercurio varían con la constante dieléctrica (ϵ) y con la polaridad del solvente (valor de Kosower (Z)) si ocurre solvatación importante. Los valores de Z y ϵ encontrados para los solventes empleados en este estudio son: $Z_{\text{isopropanol}} = 78.3$, $\epsilon_{\text{isopropanol}} = 20.45$; $\epsilon_{\text{heptano}} = 1.92$; $Z_{\text{acetonitrilo}} = 71.3$, $\epsilon_{\text{acetonitrilo}} = 35.94$; $Z_{\text{diclorometano}} = 64.2$, $\epsilon_{\text{diclorometano}} = 8.93$. No se encontraron valores de estas propiedades para el octadeceno. Los solventes próticos pueden solvatar los haluros de mercurio en la posición ecuatorial de la molécula de HgI_2 . La donación del par de electrones del oxígeno del solvente a los orbitales moleculares del mercurio vacíos hace que, la transferencia de electrones desde orbitales moleculares localizados en el ligando hacia orbitales moleculares localizados en el metal sea más difícil. El incremento de energía resultante para efectivizar esta transferencia depende del poder de donación de la molécula de solvente [88]. Este efecto se puede observar para el isopropanol que presenta el pico a más baja longitud de onda (219-220 nm) y por lo tanto mayor energía, comparado con los solventes apróticos. Esta banda que se observa en la región de 210 nm corresponde a la transición permitida $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$. El diagrama de Walsh para moléculas lineales y angulares AB_2 se muestra en la Figura 5.73 [88].

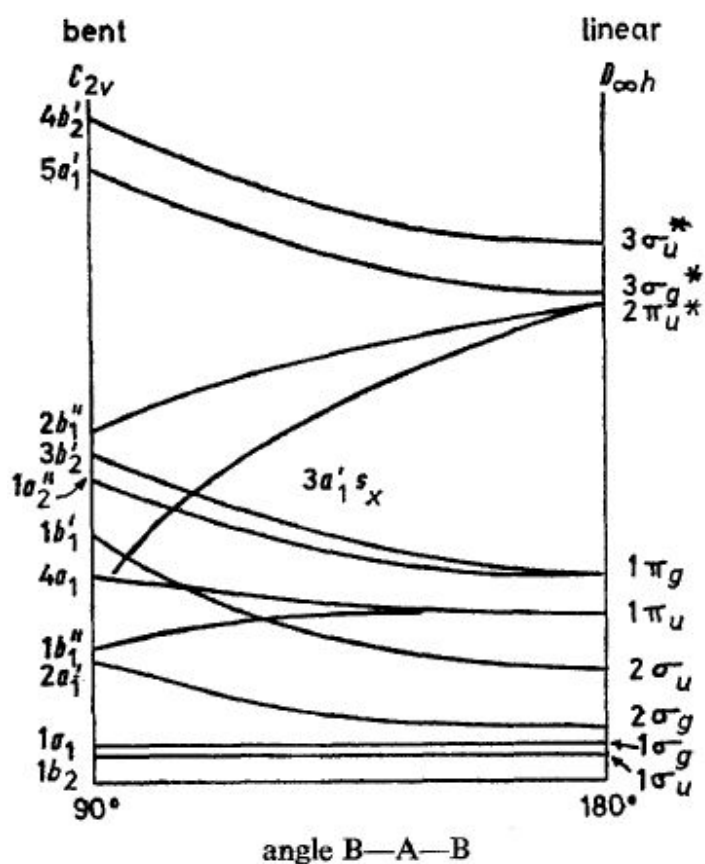


Figura 5.73 Diagrama de Walsh extraído de la referencia [88] para una molécula AB_2 : * antienlace en moléculas lineales AB_2 , `simétrico con respecto al plano del eje, " antisimétrico con respecto al plano del eje

Hasta ahora hemos logrado explicar el máximo alrededor de 210 nm; el máximo encontrado en la región de 270 nm es considerado un continuo causado por la transición a estados más altos ("upper") correlacionado con $^1\Delta_u$ [88]. De esta manera queda fundamentado que lo que estábamos observando en los estudios de absorbancia UV-Vis era el comportamiento del HgI_2 en solución y no en suspensión.

En la Tabla 5.25 se muestra un resumen de los resultados alcanzados hasta ahora en cuanto a tamaño, variación de la celda unidad del compuesto y valor de E_g de las muestras sintetizadas en ODE con y sin "capping agent" y con tratamiento hidrotérmico.

Muestra	Scherrer (nm)	TEM (nm)	E_g (eV)	Expansión/Compresión Celda Unidad
SNC-1	72	15-150	2.04	Compresión
SNC-2	61	100-125	2.04	Expansión
SNCT-0	86	50	2.04	Expansión
SNCT-1	-	-	2.07	Expansión
SNCT-2	>100	400	1.91	Expansión
SNCT-3	86	-	2.08	Expansión
SNCT-4	71	2-40	2.03	Expansión
SC-7	62	25	2.04	¿Compresión?
SH-1Na	-	15-200	2.10	Expansión
SH-2Na	>100	10-200	2.03	Expansión
SH-3Na	86	15-40	2.12	Expansión
SH-4Na	86	-	2.09	Expansión
SH-1K	>100	-	2.14	Expansión
SH-3K	>100	15-50	2.12	Expansión
SH-4K	>100	25-50	2.08	Expansión

Tabla 5.25 Resumen de los resultados para las muestras sintetizadas en solución en ODE sin y con “capping agent” y las muestras con tratamiento hidrotérmico

Como ya fue presentado en la sección 5.1.1 todas las muestras excepto la SNC-1 presentan una expansión de la celda unidad. Se descarta que las muestras SC-3 y SC-7 presenten una alteración en los parámetros de la celda unidad porque la diferencia encontrada en las posiciones de los picos con respecto al producto de referencia es muy baja. El fenómeno de la expansión de la celda unidad (cuando disminuye el tamaño de las NP) debería determinar un aumento del band gap con respecto al material en bulk o material de partículas de mayor tamaño [89]. Este fenómeno se explica porque al expandirse la celda unidad, el enlace se debilita y por lo tanto se espera un cambio hacia el azul en el borde de absorción del material. Se observa en la Tabla 5.25 que los valores de band gap son todos menores a los reportados para el HgI_2 en bulk [73, 87]. En particular se observa que para la muestra de mayor tamaño de partícula (SNCT-2) el valor de E_g es el menor obtenido, valores bajos de E_g para el HgI_2 han sido calculados por otros investigadores[90].

Si bien el error que presentan estas medidas implica que no hay un cambio significativo en el band gap del yoduro de mercurio, puede concluirse que existe una disminución en el valor de E_g implicando un cambio hacia longitudes de onda mayores (red shift).

El hecho de que la variación en el band gap sea poco significativa, está de acuerdo con lo reportado para productos nanométricos que tienen tamaño de partícula mayor al radio de Bohr [91]. En general se han reportado cambios hacia longitudes de onda menores (“blue shift”), o sea que el band gap del compuesto comparado con el bulk aumenta en energía. Sin embargo, existen excepciones a esta regla general, encontrándose algunos nanocristales que presentan cambios hacia el rojo [56, 57].

El radio de Bohr del excitón para el HgI_2 fue calculado en 1.5 nm según referencia [92] utilizando los datos de masas reducidas del electrón y del hueco y constante dieléctrica publicada por Anedda *et al.* [93]. Este valor demuestra que los excitones de las NP aquí sintetizadas no están sometidos a confinamiento cuántico y es por ello que no se observa el típico “blue shift” que presentan las quantum dots por ejemplo. Sin embargo, el cambio hacia el rojo en el E_g de las nanopartículas se explica mediante un efecto de superficie e interfase [56, 57]. Se ha observado la influencia de moléculas de recubrimiento (pueden ser “capping agents” u otros) en nanopartículas de diferentes materiales como por ejemplo: nanopartículas de ZnFeO_4 , nanopartículas de Au recubiertas con sílica, de TiO_2 , etc [57, 94, 95].

Ya fue demostrado en la sección 5.4.3 que en especial para las síntesis en solución en ODE, queda un remanente de solvente que no podemos lavar. El solvente puede ser quien esté influyendo en el band gap de las NP sintetizadas en ODE. Por lo tanto, no tiene porqué existir una correlación entre la expansión/compresión de la celda unidad y que exista un “blue” or “red shift”.

Por otro lado, las NP con tratamiento hidrotérmico fueron secadas durante por lo menos 72 horas por lo que no deberían tener solvente adherido. Este hecho se ve reflejado en los valores de E_g obtenidos para las muestras hidrotérmicas, las cuales presentan una tendencia a ser mayores que los E_g de las NP sintetizadas en ODE.

No se discute el caso de las muestras con tratamiento hidrotérmico porque como fue mencionado en la sección 5.4.3 las partículas de HgI_2 con tratamiento hidrotérmico son lábiles frente al haz del TEM, no sirviendo los datos obtenidos a partir de allí para sostener una correlación.

Por el contrario a lo observado en las muestras sintetizadas durante esta Tesis, se ha encontrado en la bibliografía que los nanocristales de PbI_2 y de HgI_2 embebidos en una matriz de vidrio borosilicático sódico presentan un “blue shift” (lo que indicaría además una compresión de la celda unidad según Ya Garmanik). El valor del “blue shift” fue obtenido para muestras preparadas a partir de diferentes soluciones. En general se observó un cambio de band gap de entre 0.87 y 1.41 eV con respecto al material bulk para nanocristales de tamaño del orden de 1 nm[41]. Cabe mencionar que el valor de band gap para el producto en bulk (2.34 eV) obtenido por Akopyan *et al.* es superior al empleado en esta Tesis para fines comparativos

5.8- Resultados y discusión sobre las nucleaciones por spin coating empleando NP de HgI_2

Las nucleaciones de HgI_2 fueron realizadas depositando producto nanométrico en suspensión sobre sustratos de vidrio empleando la técnica de spin coating. Se variaron diferentes parámetros como por ejemplo el empleo o no de molienda y filtrado de las NP en suspensión, el solvente y el mecanismo de goteo sobre el sustrato. A continuación se detallan los resultados obtenidos.

En la Figura 5.74 se muestran las microscopías ópticas de las nucleaciones. Como era de esperar para la nucleación N1 (Figura 5.74-a), se observan aglomerados o en este caso al ser el solvente utilizado acetonitrilo, como el HgI_2 se disuelve parcialmente en él, existe un crecimiento de los núcleos depositados por evaporación del solvente. Como se aprecia para esta nucleación, hay cristales rojos y amarillos, pudiendo ser estos últimos de Hg_2I_2 o de HgI_2 en alguna de las fases amarillas; este solvente por lo tanto fue descartado.

En la Figura 5.74-b y c se observan la nucleaciones N2 y N3 respectivamente. Estas imágenes muestran también aglomerados pero de mucho menor tamaño. Estas nucleaciones fueron caracterizadas por microscopía de fuerzas atómicas para estudiar el tamaño y la distribución de los núcleos sobre el sustrato.

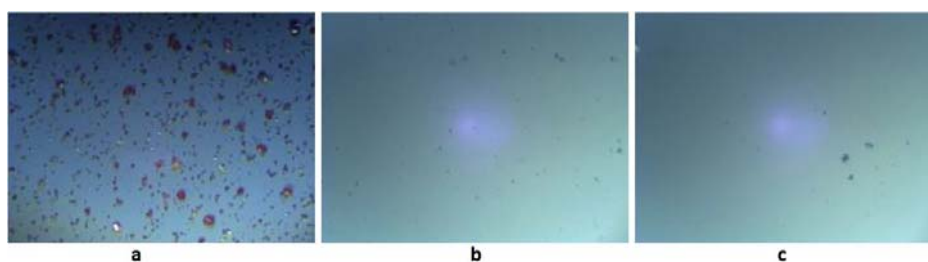


Figura 5.74 microscopías ópticas de las nucleaciones: a- N1, b- N2 y c- N3

En la Figura 5.75 a y b se muestra la imagen obtenida y el histograma correspondiente para la nucleación N2. De allí se desprende que el tamaño de los núcleos no es uniforme y varía entre 150 y 1000 nm encontrándose la mayoría en el rango 150-250 nm. La fracción de área cubierta para esta nucleación es de 41% y la densidad de núcleos promedio de 9núcleos/ μm^2 .

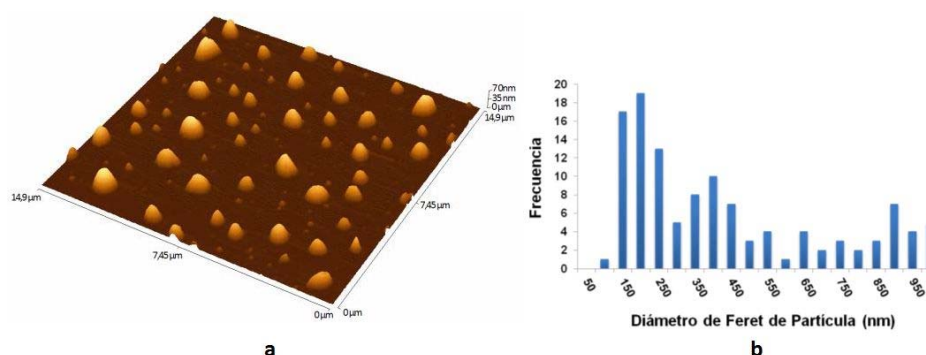


Figura 5.75 a- AFM de la nucleación N2 y b- histograma de la imagen a.

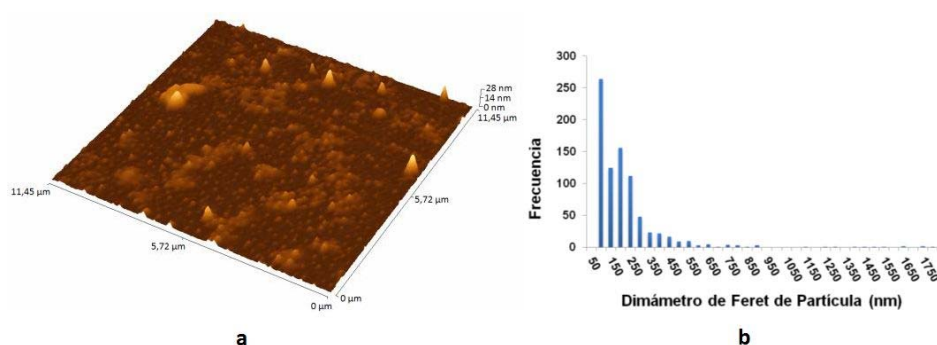


Figura 5.76 a- AFM de la nucleación N3 y b- histograma de la imagen a.

A partir del resultado anterior, se decidió filtrar el producto con membrana de tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}$ para que el tamaño de las NP depositadas sobre el sustrato sea más uniforme. El resultado obtenido de la caracterización por AFM y el histograma se muestra en la Figura 5.76 a y b respectivamente. Del histograma se desprende que la mayor cantidad de núcleos depositados sobre el sustrato tienen tamaño entre 100 y 250 nm, que la fracción de área cubierta es de 34% y la densidad de núcleos de $72 \text{ núcleos}/\mu\text{m}^2$, indicando que el proceso de filtrado con membrana es muy efectivo para reducir la dispersión del tamaño.

La nucleación N3 presenta mayor área cubierta por tener mayor número de núcleos de tamaño menos a 250 nm comparado con la nucleación N2 que presenta cantidades significativas de núcleos de mayor tamaño.

5.8.1- Conclusiones parciales de las nucleaciones por spin coating

De lo expuesto anteriormente se concluye que en cuanto a las condiciones de nucleación empleadas, las que dan mejores resultados hasta ahora son: solvente heptano y éter de

petróleo, y que la etapa de filtrado es imprescindible para remover posibles aglomerados o partículas de gran tamaño que sean no deseables para la nucleación. Hasta el momento no se puede descartar el heptano como solvente ya que no se hicieron pruebas con éste y con el producto filtrado.

5.9- Resultados y discusiones sobre las propiedades eléctricas y de respuesta a la radiación ionizante

Para el estudio de las propiedades eléctricas y de respuesta a la radiación (que se detallarán en la siguiente sección), se utilizaron los productos de las síntesis con tratamiento hidrotérmico ya que la cantidad de producto obtenido así lo permitió. Se seleccionaron las muestras de nanopartículas de HgI_2 SH-3K, SH-4K, SH-3Na y SH-4Na y se construyeron los correspondientes detectores DSH-3K, DSH-4K, DSH-3Na y DSH-4Na. Para realizar una comparación más estricta (ya que el tamaño de partícula influye en la porosidad del “pellet”), se construyó un detector con producto HgI_2 de referencia (nombrado DR, de Detector de Referencia), este producto es el mismo producto que se detalló en la sección 5.1.

También se caracterizó la superficie de las “pellets” DR y DSH-4Na por XRD para estudiar posibles orientaciones preferenciales y para descartar cualquier posible cambio de fase al someter al producto a una fuerza externa.

A continuación se muestran en la Figura 5.77 los difractogramas de las “pellets” DR, DSH-4Na y del archivo ICSD 68262 correspondiente a la fase tetragonal del HgI_2 . Allí se puede observar que no hubo cambio de fase ni para el producto de referencia (tamaño de partícula micrométrico) ni para el producto nanométrico. Además, es claramente visible la orientación preferencial de las partículas en las “pellets” en los planos $(0\ 0\ 2)$, $(0\ 0\ 4)$, $(0\ 0\ 6)$ y $(0\ 0\ 8)$, en especial de la muestra DSH-4Na. Se midió el coeficiente de textura (TC) para los planos $(0\ 0\ 2)$ y $(0\ 0\ 6)$ de las pellets DR y DSH-4Na, según la fórmula:

$$TC = \frac{I(hkl)_i / I_0(hkl)_i}{\frac{1}{N} \sum_N \frac{I(hkl)_n}{I_0(hkl)_n}}$$

Donde: $I(hkl)$ es la intensidad observada del plano (hkl) , $I_0(hkl)$ es la intensidad en una muestra policristalina y N es el número total de reflexiones tomadas en cuenta [96].

Para el plano $(0\ 0\ 2)$ se obtuvo un valor de TD de 62 para ambas pastillas, mientras que para el plano $(0\ 0\ 6)$ el valor obtenido fue de 92 y 104 para RD y DSH-4Na respectivamente. Este valor indica que los nanocristales dentro de la pastilla se encuentran muy orientados en los mencionados planos.

Por otro lado, se comparó la altura de los máximos de difracción; la altura del máximo de difracción en el plano (0 0 2) para las “pellets” DR y DSH-4Na es de 95% y 100% respectivamente, mientras que para la ficha ICSD es de 33%; la intensidad del plano (0 0 4) es de 15% y 53% para DR y DSH-4Na y en la ficha ICSD este máximo no aparece. Para el máximo del plano (0 0 6) los valores son de 28% para DR y 48% para DSH-4Na y de un 10% para la ficha. Por tanto, cuando se construyen las “pellets” aplicando una fuerza axial al producto se logra un ordenamiento preferencial de las partículas en el plano (0 0 1), y en especial se logra un mayor ordenamiento cuando se trabaja con el nanomaterial. Esto se atribuye al carácter de compuesto laminar a los largo de los planos (0 0 1) del HgI_2 . Se espera por tanto que el transporte de cargas en estos detectores resulte comparable a una película cristalina con sus microcristales orientados.

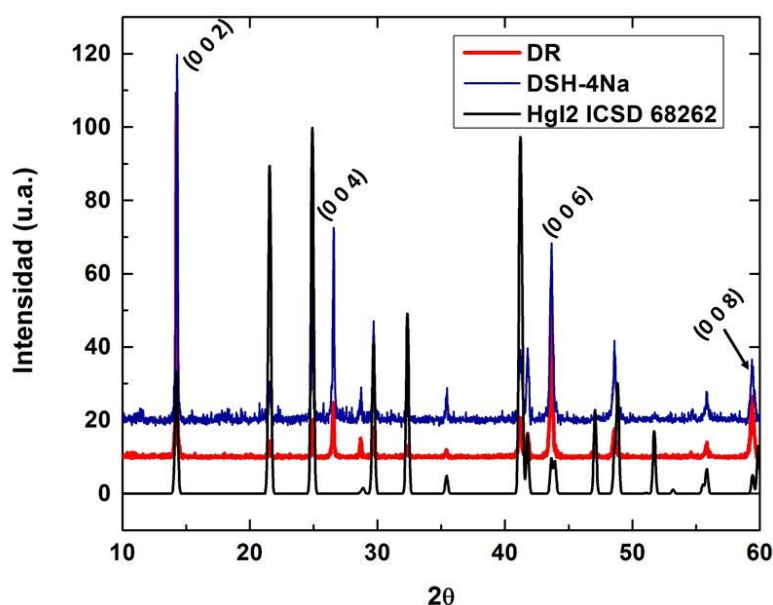


Figura 5.77 Difractogramas de las “pellets” DR y DSH-4Na comparados con el archivo ICSD 68262

Para el cálculo de la resistividad de ambas pastillas, se toma en cuenta tanto el espesor medido como el espesor del material calculado. Esta consideración se basa en que el campo eléctrico es aplicado en todo el espesor del detector y la resistencia es del espesor del material.

Para ello, se llamó L al espesor de la pastilla medido, x al espesor del material calculado y la *pendiente* es la hallada a partir de la curva de I vs V para cada detector. Tomando en cuenta estos factores, se arriba a que la resistividad (ρ) de las pastillas se calcula como:

$$\rho = \frac{L}{x} \frac{1}{pendiente}$$

Detector DR

El “pellet” utilizado para construir el detector de referencia tiene 0.6 cm de diámetro, 0.12 cm de espesor (medido) y área del contacto de 0.3 cm². El espesor calculado a partir de su masa y la densidad del producto (que se utiliza para calcular por ejemplo la absorción del material), es de 0.09 cm y por tanto el volumen de llenado estimado de este “pellet” es de únicamente un 7.9%.

Este detector fue sometido a estabilización durante un mínimo de 24 horas con un voltaje aplicado de 10 V. Se realizó la primera curva de corriente oscura y luego las de respuesta a la radiación (X y γ) proveniente de fuentes de ²⁴¹Am de diferentes dosis. En la Figura 5.78 se muestran la curva de corriente oscura y la respuesta a la radiación X y γ proveniente de fuentes de ²⁴¹Am de 0.4, 3.5 y 14 mR/h (recubiertas con parafilm para blindar la radiación alfa).

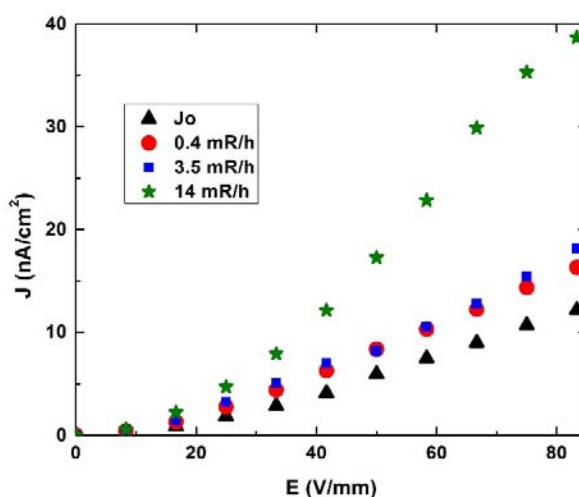


Figura 5.78 Curva de corriente oscura del detector DR y respuesta a la radiación X y γ de fuentes de ^{241}Am de diferentes dosis

La resistividad calculada a partir de la curva de corriente oscura y según la fórmula mencionada previamente fue de $7.6 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$. Este valor, se comparará con los obtenidos para películas cristalinas ya que compararlo con monocristales no sería estrictamente correcto por no presentar transporte de carga que se vea afectado por bordes de grano (borde partícula-partícula) ni tampoco por la orientación cristalográfica de todas las partículas que componen el detector. Entonces, el valor de resistividad obtenido aquí para el detector DR, resulta relativamente bajo para el material, pero sin embargo, se encuentra en el rango de los valores reportados para películas policristalinas de HgI_2 . Por ejemplo, la resistividad reportada para detectores fabricados con películas policristalinas de HgI_2 empleando C como material para los contactos es de $3.1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ [97]. Las películas policristalinas, crecidas con asistencia de ultrasonido por deposición física de vapor, presentaron un valor de $2.2 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ [25], mientras que cuando las películas fueron crecidas a partir de semillas, el valor de resistividad obtenido fue de $3.04 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ [28]. Cabe mencionar que este último valor fue reportado para una película cristalina orientada en el plano $(0\ 0\ l)$. También se ha reportado el estudio de propiedades eléctricas de películas orientadas en el plano $(0\ 0\ l)$ de HgI_2 crecidas sobre sustratos de vidrio recubiertos con paladio. En el trabajo de L. Fornaro *et al*, el valor de resistividad reportado fue de $1.5 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, sensiblemente mayor a los valores mencionados previamente y al obtenido en esta Tesis [8]. También debe ser tenido en cuenta que en este caso en particular el valor de resistividad calculado se ve afectado por el espesor del “pellet” utilizado para los cálculos, que es considerablemente mayor que el calculado. A pesar de estas diferencias, este es el primer estudio de propiedades eléctricas del material HgI_2 a partir de “pellets”, por lo que resulta ser un primer valor prometedor.

Las curvas de respuesta de la Figura 5.78 indican que el detector presenta una densidad de corriente mayor cuando se lo expone a la radiación proveniente de fuentes de ^{241}Am , además cuando la dosis aumenta también aumenta la respuesta. En la Figura 5.79 se muestra la señal a 80V (33 V/mm) en función de la dosis.

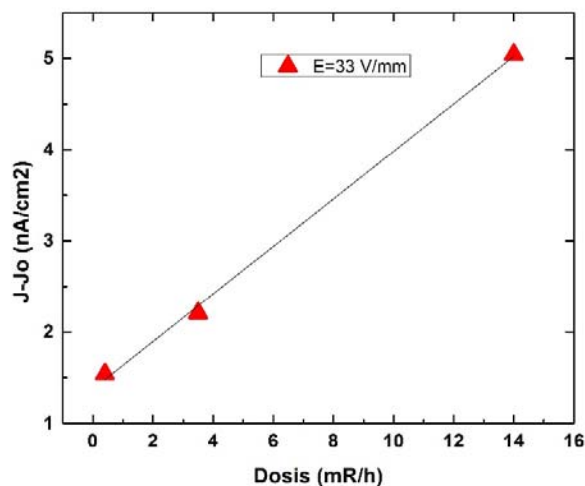


Figura 5.79 Señal vs dosis para el detector DR a 33 V/mm

La relación señal/ruido para la fuente de 3.5 mR/h para el campo eléctrico mostrado en la Figura 5.79 fue de 1.3.

Detector DSH-4Na

Este detector tiene un espesor medido de 0.07 cm y diámetro de 0.6 cm, el espesor. El espesor calculado a partir de la masa es de 5.5×10^{-4} cm y tiene un volumen de llenado estimado en un 62%.

Al igual que el detector DR el detector DSH-4Na se estabilizó durante un mínimo de 24 horas con un voltaje aplicado de 10V. En la Figura 5.80 se muestran la curva de corriente oscura y la respuesta a la radiación X y proveniente de fuentes de ^{241}Am .

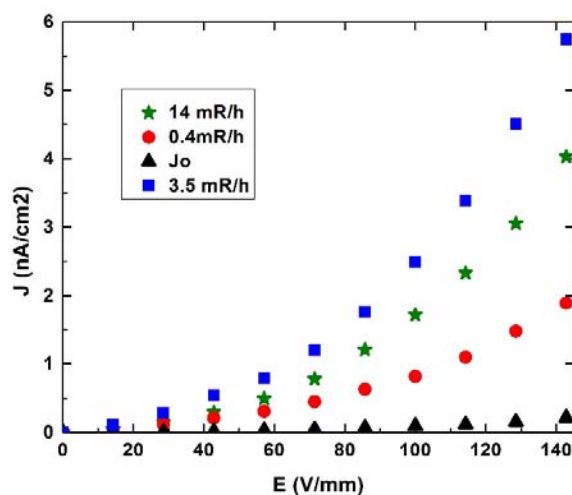


Figura 5.80 Corriente oscura del detector DSH-4Na y respuesta a la radiación X y γ de fuentes de ^{241}Am de diferentes dosis

La resistividad calculada es de $9.2 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$. Este valor es sensiblemente mayor que el obtenido para el detector DR pero del orden de los reportados para monocristales del mismo material [98] o son mayores que otros valores reportados. Por ejemplo, Fornaro *et al.* Obtuvieron una resistividad de $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ del estudio de detectores construidos con monocristales crecidos en solución [18]. Si se comparan las curvas de corriente oscura del detector DR y DSH-4Na los valores de éste último son considerablemente menores. Por ejemplo $J_{\text{DR-75V/mm}} = 11 \text{ nA/cm}^2$ mientras que $J_{\text{DSH-4Na-71V/mm}} = 0.15 \text{ nA/cm}^2$, lo cual indica que, o en el semiconductor nanoparticulado o en los electrodos se generan menos portadores térmicos, lo cual es muy conveniente a los efectos técnicos de un dispositivo detector de radiación.

Del estudio de respuesta a la radiación ionizante proveniente de las fuentes de ^{241}Am de diferentes dosis se observa que la respuesta obtenida para la fuente de mayor dosis (14 mR/h) fue menor que para la fuente de 3.5 mR/h. Este comportamiento puede ser explicado por una pobre colección de cargas y principalmente por la saturación del detector debido a la cantidad de radiación absorbida; si comparamos el detector DSH-4Na con el DR absorben un 81 % y un 30 % de la radiación respectivamente. Esta saturación se puede ver más claramente en la gráfica que se muestra en la Figura 5.81 de señal vs dosis.

La relación señal/ruido para la fuente de ^{241}Am de dosis 3.5 mR/h para un campo eléctrico de 28 V/mm es de 7.8. Este valor es sensiblemente mayor que el obtenido para un

campo similar del detector DR mencionado previamente. Por tanto, el detector construido a partir de NP tiene una respuesta mucho mayor que el construido con material micrométrico, para el rango de dosis utilizado.

La señal de este detector a 28 V/mm se muestra en la Figura 5.81 y se observa que ésta no es lineal, a diferencia de la señal del detector DR.

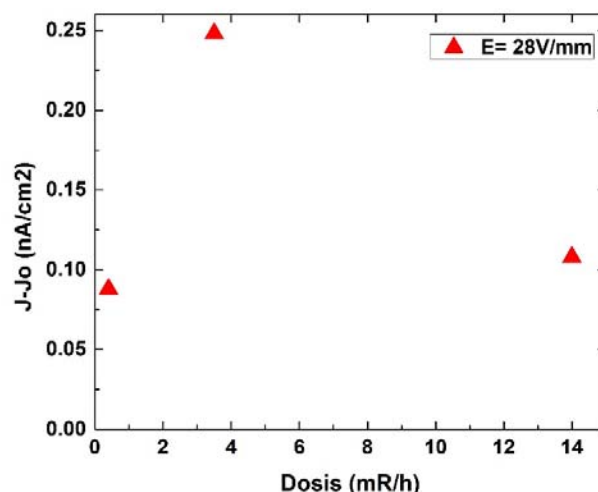


Figura 5.81 Señal vs dosis para el detector DSH-4Na a 28 V/mm

5.9.1- Conclusiones parciales de las propiedades eléctricas y de respuesta a la radiación ionizante de detectores construidos con nanopartículas de HgI₂

De lo expuesto en la sección anterior, podemos concluir que el comportamiento del detector construido con nanopartículas de HgI₂ DSH-4Na se encuentra dentro del esperado ya que el empaquetamiento de las NP debe ser mejor que el de las partículas micrométricas del DR..

La corriente oscura del detector DSH-4Na es 10 veces menor que la del detector DR y la relación señal/ruido es considerablemente mayor para la radiación X y γ proveniente de una fuente de ²⁴¹Am de 3.5 mR/h de dosis. Estos resultados, si bien son preliminares demuestran que es posible a partir de NP construir detectores de radiación sin utilizar procesos más complejos de crecimiento de cristales, con características similares a las de los detectores construidos con cristales o con películas cristalinas del material.

6-CONCLUSIONES GENERALES SOBRE SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES TECNOLÓGICAS DE NANOPARTÍCULAS DE HgI₂

Las conclusiones más relevantes sobre la síntesis, caracterización y aplicaciones tecnológicas de NP de yoduro de mercurio se exponen a continuación.

Respecto a los métodos de síntesis empleados (en solución en ODE, con tratamiento hidrotérmico, solvotérmico, con microondas y coloidal), las síntesis en solución en ODE y con tratamiento hidrotérmico dieron los resultados más prometedores.

Hasta el momento los métodos de síntesis con microondas, coloidal y solvotérmico no han dado los resultados esperados. No obstante, es conocido que son métodos importantes de síntesis de NP, por este motivo se proponen como trabajo futuro.

Con respecto a las síntesis en solución en ODE sin “capping agent”, las condiciones de síntesis que dan como resultado NP cristalinas de morfología más interesante (circular) y de menor tamaño (2-40 nm) son: nitrato de mercurio (II) y yodo (s) como fuente de mercurio y yodo sin tener restricción del tamaño de partícula del yodo. Del estudio de la influencia de la temperatura y tiempo de síntesis se obtuvo que la mejor temperatura es 70 °C (para minimizar la sublimación del producto) y un tiempo de 4 horas. Aunque no ha sido posible obtener una orientación cristalográfica de las NP de manera tal que puedan ser depositadas con el eje *c* perpendicular al sustrato, los resultados obtenidos hasta ahora son alentadores para utilizar las NP en nucleaciones por spin coating. Del estudio de las síntesis en ODE con “capping agents”, se obtuvieron resultados con mayor uniformidad de tamaño y también partículas cristalinas con dos orientaciones cristalográficas en las direcciones [1 0 4] y [1 0 1] cuando se empleó OA. Si bien son resultados preliminares, el empleo de “capping agents” es muy prometedor para mejorar principalmente la distribución de tamaño y poder obtener diferentes morfologías de NP.

Un punto importante que debe ser tenido en cuenta es la degradación de las muestras en el tiempo (por lo menos de las sintetizadas en ODE); éstas deben ser almacenadas por ejemplo en atmósfera de gas inerte o ser rápidamente utilizadas para su aplicación final (nucleación, construcción de celdas solares, etc).

Cuando el HgI₂ fue sometido a tratamiento hidrotérmico se obtuvieron aglomerados de NP tipo circulares tanto para las síntesis con NaI como con KI como fuente de yodo.

El tratamiento térmico corto (2hs para ambas fuentes de yodo) es el único que resulta en NP de morfología tipo nanoplatelets aunque de tamaño no uniforme. Esta morfología resulta muy interesante para la obtención de una primera monocapa del producto sobre sustratos

amorfos. En todos los casos estas NP resultaron más lábiles frente al haz de electrones que las obtenidas en solución en ODE. Si bien no se ahondó en el estudio de las modificaciones que sufren las NP por el haz de electrones, el hecho que éstas puedan ser modificadas sobre un sustrato es muy interesante para obtener la orientación y el tamaño deseado para nucleación y coalescencia.

Por otro lado, al disminuir el tamaño de partícula del producto HgI_2 de micro a nano, la celda unidad del compuesto sufre una expansión. Este hecho fue observado para las condiciones de síntesis empleadas en esta Tesis con excepción de las muestras SNC-1 y SC-3. No obstante, los estudios de absorción UV-Vis muestran máximos de absorción a diferentes longitudes de onda dependiendo del solvente empleado. Esta diferencia se da tanto para el máximo a menor longitud de onda como para el/los encontrados a mayor longitud de onda. Se concluye entonces, que se ha estudiado el HgI_2 en solución y no en suspensión, descartando esta técnica para estudiar propiedades del compuesto nanométrico.

Los estudios de reflectancia difusa UV-Vis mostraron que existe una tendencia del valor de E_g a disminuir cuando se disminuye el tamaño de las partículas del HgI_2 de micrométrico a nanométrico. Este cambio implica un cambio hacia longitudes de onda mayores (red shift), en concordancia con el comportamiento observado de los parámetros de la celda unidad (expansión).

Se obtuvieron además, nucleaciones de HgI_2 sobre sustratos amorfos por spin coating y las condiciones que dieron los mejores resultados en cuanto a área cubierta y distribución de tamaño fueron en heptano y éter de petróleo, con filtrado del producto con membrana de 0.45 μm de tamaño de poro.

Del estudio de una de las posibles aplicaciones tecnológicas del HgI_2 , como detector de radiación ionizante (construyendo detectores a partir de “pellets” de NP), encontramos que el comportamiento del detector construido con nanopartículas de HgI_2 DSH-4Na es muy promisorio y se encuentra en el rango de lo encontrado para monocristales del mismo material, con la ventaja de que el proceso de producción de detectores con pastillas es más sencillo y menos costoso. Además, la corriente oscura medida para los detectores construidos con material nanométrico y micro, para campos similares resultó 10 veces mayor para éste último, así como también la relación señal/ruido es considerablemente mayor para la radiación X y y proveniente de una fuente de ^{241}Am de 3.5 mR/h de dosis.

En resumen, el trabajo que implicó esta Tesis permitió obtener NP de yoduro de mercurio por dos métodos en solución: en solvente no coordinante ODE y con tratamiento hidrotérmico. Logramos controlar la morfología y el tamaño de las NP y encontramos que la

celda unidad presenta una expansión con respecto al producto micrométrico. En concordancia con lo expresado, se encontró que el ancho de banda de energía prohibida se corre levemente hacia el rojo. Además se obtuvieron las primeras nucleaciones sobre sustratos de vidrio por spin coating empleando las NP sintetizadas.

Por otro lado, se logró estudiar exitosamente una de las principales aplicaciones tecnológicas del HgI_2 , su empleo en detección de radiación ionizante. En este caso se obtuvieron resultados muy promisorios con detectores construidos con “pellets” de NP, comparados con los ya obtenidos para cristales y películas cristalinas del compuesto en la misma aplicación.

Los resultados expuestos en esta Tesis, fueron un punto de partida para nuevas aplicaciones de los haluros de metales pesados, en especial para el yoduro de mercurio, abriendo caminos antes no explorados como la nucleación por spin coating y su aplicación en celdas solares híbridas.

7-TRABAJO FUTURO

Como consecuencia del trabajo realizado en esta Tesis surgen innumerables vías para dar continuidad a esta línea de investigación, ya sea en cuanto a la síntesis de nanopartículas, a sus caracterizaciones y sin duda respecto al estudio del comportamiento eléctrico y de detección de radiación ionizante.

Primeramente se debe estudiar la solubilidad del compuesto en diferentes solventes que puedan ser empleados para otras síntesis. Por ejemplo, se pueden realizar experimentos de síntesis en agua mediante una inyección rápida, creando supersaturaciones elevadas.

Se debe elucidar a qué corresponden los picos de difracción encontrados en las muestras obtenidas con tratamiento hidrotérmico, por ejemplo experimentando con diferentes relaciones molares metal:yodo, temperaturas y tiempos.

También resulta interesante, estudiar otros métodos de síntesis en solución como por ejemplo microondas y solvotérmico. Éstos fueron probados pero no exhaustivamente, y de obtener resultados adecuados se pueden sustituir los métodos en solución en ODE por ejemplo, por métodos más económicos y que den mayores rendimientos. Se debería también ahondar en el estudio del comportamiento de las NP frente al haz de electrones para poder controlar la morfología y el tamaño de las mismas.

Por otro lado, respecto a las caracterizaciones surgen muchas opciones de mejorarlas. Se debe trabajar en la preparación de la muestra evitando el molido de la misma para no afectar la morfología y el tamaño de las mismas mecánicamente. Por otra parte, la observación en TEM. es de las más importantes a la hora de estudiar un nanomaterial y como ya fue mencionado debido a las características de la presión de vapor de este compuesto, es necesario estudiar la posibilidad de emplear Cryo-TEM para estabilizar las nanopartículas y así tener mayor tiempo para obtener imágenes, realizar difracción, etc.

La determinación del ancho de banda de energía prohibida mediante reflectancia difusa también debe ser optimizada. Se debe trabajar en lograr mantener la suspensión durante la adquisición de la medida.

En relación a las nucleaciones empleando NP de HgI_2 sobre sustratos amorfos por spin coating, se debe continuar explorando nuevas condiciones como velocidad de giro principalmente, ahora que hay disponible un equipo con mayores prestaciones. También es necesario estudiar las condiciones de coalescencia, y posteriormente las propiedades

eléctricas y de respuesta a la radiación ionizante de detectores construidos con películas cristalinas crecidas a partir de éstas coalescencias.

Respecto a las medidas eléctricas resulta interesante estudiar la superficie de las “pellets” por AFM o SEM y también estudiar el contacto realizado con carbono. Un aspecto que puede mejorar mucho las propiedades del detector es el hacer los contactos mediante el depósito de un metal por evaporación térmica. Así se logrará un contacto más homogéneo y la unión metal-semiconductor mejorará, resultando en mejor conducción.

Algunos de los casos mencionados ya se encuentran en marcha, por ejemplo, una joven investigadora del grupo está culminando una beca de iniciación a la investigación que involucra el estudio de la influencia de diferentes “capping agents” en la síntesis de nanopartículas de HgI_2 . Se alcanzaron excelentes resultados y los productos obtenidos están siendo probados para la construcción de celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas. También se continuará trabajando en las deposiciones por spin coating de NP de diferentes materiales con resultados muy prometedores.

8-AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi directora de Tesis, Dra. Laura Fornaro por darme un lugar en el grupo y por permitirme crecer en mi carrera académica a través de este Doctorado. He aprendido mucho en este tiempo sobre una línea que es nueva para el grupo como lo es la nanociencia.

También mi agradecimiento a todos los integrantes del Grupo de Semiconductores Compuestos, a Ivana por las discusiones de resultados en conjunto y por acompañarme a aprender muchas de las técnicas de caracterización empleadas, a Mauricio también por las discusiones y las sugerencias, a Heinkel por abrir nuevas puertas en la investigación diseñando y construyendo equipos que de lo contrario se hubiera demorado mucho tiempo en adquirir; a Álvaro por su gran desempeño como técnico obteniendo imágenes de TEM, SAED y EDS en el exterior, a los más jóvenes, Isabel quién ha dedicado gran parte de su investigación a la optimización de deposición de NP por spin coating, Maia y Andrés por su apoyo y compañerismo en todas las tareas que implica desarrollar una Tesis y a Ana Lía por darme un punto de partida a través de su Maestría en Química y por el apoyo en la gestión durante este tiempo.

Sin duda debo agradecer a quiénes hicieron posible muchas de las caracterizaciones que realicé durante mi tesis como son: el Dr. Leopoldo Suescun, del Laboratorio Cryssmat-Lab, Facultad de Química por los difractogramas, al Prof. Dr. Jesiel Carvalho del Grupo de Cristalografía de Materiais, del Instituto de Física de la Universidad Federal de Goias, por recibirme y enseñarme sobre refinamiento Rietveld, por los difractogramas y por brindar el TEM de 200 kV para observar mis muestras. Además agradezco a Mariela Pistón por permitirme utilizar el espectrofotómetro UV-Vis del Laboratorio de Análisis Instrumental de la Cátedra de Analítica, a la Cátedra de Fisicoquímica por prestar su espectrofotómetro IR ambas pertenecientes a la Facultad de Química, y a la Cátedra de Orgánica de Facultad de Ciencias por ceder su microondas para probar una nueva síntesis. También un especial agradecimiento al Brazilian Nanotechnology National Laboratory (LNNano) del CNPEM, Campinas, SP, Brasil y al Labnano del Centro Brasileiro de Pesquisas em Física (CBPF), Rio de Janeiro, RJ, Brasil, por permitir el uso de los microscopios electrónicos de transmisión de alta resolución.

Finalmente agradezco a mi familia: mi papá, mi mamá, mi hermano y a Germán que siempre me han apoyado en mi decisión de tomar el camino académico y que fueron además quiénes permitieron realizarme en mis estudios y que hoy me encuentre donde estoy.

Gracias a todos los mencionados y a quiénes haya omitido ha sido sin intención.

9-REFERENCIAS

1. Hitomi, K., et al., *Recent Development of TlBr Gamma-Ray Detectors*. Nuclear Science, IEEE Transactions on, 2011. **58**(4): p. 1987-1991.
2. Ouimette, D.R., et al., *Real-time x-ray image sensor using a thallium bromide photoconductor*. Proc. SPIE 1999. **3770**: p. 156.
3. Kai, W., et al., *Amorphous-Selenium-Based Three-Terminal X-Ray Detector With a Gate*. Electron Device Letters, IEEE, 2011. **32**(6): p. 782-784.
4. Ruat, M., et al. *Modelling of a high count rate energy resolving CdTe pixel detector for the performance characterisation of a medical imaging system*. in *Nuclear Science Symposium Conference Record (NSS/MIC), 2010 IEEE*. 2010.
5. Tsunekawa, Y., et al. *Development of a CdTe x-ray imaging device driven by a vertical thin film field emission array*. 2010. AVS.
6. Russo, P., et al., *Evaluation of a CdTe semiconductor based compact γ camera for sentinel lymph node imaging*. Medical Physics, 2011. **38**(3).
7. Zentai, G., et al., *Large area mercuric iodide and lead iodide X-ray detectors for medical and non-destructive industrial imaging*. Journal of Crystal Growth, 2005. **275**(1–2): p. e1327-e1331.
8. Fornaro, L., et al. *Low dark current (001) mercuric iodide thick films for X-ray direct and digital imagers*. in *Nuclear Science Symposium Conference Record, 2004 IEEE*. 2004.
9. Su, Q., et al., *Electrical properties of polycrystalline mercury iodide film*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2011. **659**(1): p. 299-301.
10. Oh, K., et al., *HgI₂; Flat Panel Radiation Detectors for Medical Imaging Acquisition*
World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering, September 7 - 12, 2009, Munich, Germany, O. Dössel and W.C. Schlegel, Editors. 2009, Springer Berlin Heidelberg. p. 590-593.
11. Mulato, M., et al., *Comparative Study of HgI₂, PbI₂ and TlBr Films Aimed for Ionizing Radiation Detection in Medical Imaging*. MRS Online Proceedings Library, 2011. **1341**: p. null-null.
12. Kim, S., et al., *Improvement in photoconductor film properties by changing dielectric layer structures*. Journal of Instrumentation, 2011. **6**(01): p. C01084.
13. Aguiar, I., S. Kröger, and L. Fornaro, *Bismuth tri-iodide polycrystalline films for X-ray direct and digital imagers*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2009. **610**(1): p. 332-334.
14. Fornaro, L., et al. *Feasibility of HgBrI as photoconductor for direct X-ray imaging*. in *Nuclear Science Symposium Conference Record, 2004 IEEE*. 2004.
15. Giles, M., et al., *Growth of lead bromide polycrystalline films*. Crystal Research and Technology, 2004. **39**(10): p. 906-911.
16. Jeffrey, G.A. and M. Vlasse, *Crystal structures of the red, yellow, and orange forms of mercuric iodide*. Inorganic Chemistry, 1967. **6**(2): p. 396-399.
17. Piechotka, M., *Mercuric iodide for room temperature radiation detectors. Synthesis, purification, crystal growth and defect formation*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 1997. **18**(1–2): p. 1-98.
18. Fornaro, L., et al., *Growth of mercuric iodide platelets for X-ray room temperature detectors in the HgI₂-HI-H₂O system*. Journal of Crystal Growth, 2000. **217**(3): p. 263-270.
19. Zha, M., M. Piechotka, and E. Kaldis, *Vapour growth of bulk anisotropic crystals: case study of α -HgI₂*. Journal of Crystal Growth, 1991. **115**(1–4): p. 43-51.

20. Erler, B., M. Piechotka, and E. Kaldis, *Epitaxial Growth of α -Mercuric Iodide*. Crystal Research and Technology, 1996. **31**(4): p. 481-485.
21. Saleno, M.R., et al. *Preliminary results on the growth of mercuric iodide epitaxial crystals for use as radiation detectors*. in *Nuclear Science Symposium Conference Record (NSS/MIC), 2009 IEEE*. 2009.
22. Noguera, A.L., *Crecimiento epitaxial de films de HgI₂ en fase vapor, en el rango 50-100um, in Grupo de Semiconductores Compuestos, Facultad de Química*. 2008, Universidad de la República: Montevideo.
23. Chernov, A.A., *Modern Crystallography III: Crystal Growth 1984*: Springer-Verlag (September 1984).
24. Virkar, A.A., *Investigating the nucleation, growth and energy levels of organic semiconductors for high performance plastic electronics*, in *Department of Chemical Engineering*. 2010, Stanford University: Stanford.
25. Yang, W., et al., *Growth of oriented polycrystalline α -HgI₂ films by ultrasonic-wave-assisted physical vapor deposition*. Journal of Crystal Growth, 2011. **324**(1): p. 149-153.
26. M. Schieber, A.Z., <ADVANCES IN PHYSICAL VAPOR DEPOSITED POLYCRYSTALLINE-HgI₂.pdf>. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2003. **5**(5): p. 5.
27. Noguera, A.L., et al., *Phase, nucleation and coalescence of HgI₂ onto amorphous substrates*. Journal of Crystal Growth, 2008. **310**(7-9): p. 1691-1696.
28. Ma, L., et al., *Highly oriented polycrystalline α -HgI₂ films grown through combined vertical deposition and HWPVD methods*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2012. **676**(0): p. 1-4.
29. Rao, C.N.R., A. Müller, and A.K. Cheetham, *Nanomaterials – An Introduction*, in *The Chemistry of Nanomaterials*. 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-11.
30. Overney, R. *Nanothermodynamics and Nanoparticle Synthesis*. 2010 [cited 2014 20-6-2014]; Available from: http://courses.washington.edu/overney/NME498_Material/NME498_Lectures/Lecture4-Overney-NP-Synthesis.pdf.
31. Park, J., et al., *Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(25): p. 4630-4660.
32. Murray, C.B., C.R. Kagan, and M.G. Bawendi, *SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MONODISPERSE NANOCRYSTALS AND CLOSE-PACKED NANOCRYSTAL ASSEMBLIES*. Annual Review of Materials Science, 2000. **30**(1): p. 545-610.
33. Lifshitz, I.M. and V.V. Slyozov, *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1961. **19**(1-2): p. 35-50.
34. Viswanatha, R. and D.D. Sarma, *Growth of Nanocrystals in Solution*, in *Nanomaterials Chemistry*. 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 139-170.
35. Yu, W.W. and X. Peng, *Formation of High-Quality CdS and Other II-VI Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers*. Angewandte Chemie International Edition, 2002. **41**(13): p. 2368-2371.
36. Demazeau, G., *Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(7): p. 2104-2114.
37. Zhu, G., et al., *Controllable synthesis of PbI₂ nanocrystals via a surfactant-assisted hydrothermal route*. Applied Physics A, 2009. **98**(2): p. 299-304.
38. Horikoshi, S. and N. Serpone, *Nanoparticle Synthesis through Microwave Heating*, in *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*. 2013, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 75-105.
39. Abdulkhadar, M. and K.C. George, *Study of laser Raman spectra of nanoparticles of AgI and HgI₂*. Solid State Communications, 1992. **84**(6): p. 603-606.

40. Abdulkhadar, M. and B. Thomas, *Raman scattering in nanoparticles of mercuric iodide*. Materials Research Bulletin, 1995. **30**(10): p. 1301-1308.
41. Akopyan, I.K., et al., *Size-quantization effects in the optical spectra of PbI₂ and HgI₂ nanocrystals*. Physics of the Solid State, 1997. **39**(3): p. 407-411.
42. Akopyan, I.K., et al., *Formation of the HgI₂ crystalline phase in the bulk and on the surface of nanocrystalline matrices*. Physics of the Solid State, 2002. **44**(7): p. 1388-1393.
43. Akopyan, I.K., et al., *Metastable modifications in mercury diiodide nanocrystals*. Physics of the Solid State, 2007. **49**(7): p. 1375-1381.
44. Monshi, A., *Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD*. World Journal of Nano Science and Engineering, 2012. **02**(03): p. 154-160.
45. http://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_4731-53-7_IR1.htm.
46. Langford, J.I. and A.J.C. Wilson, *Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size*. Journal of Applied Crystallography, 1978. **11**(2): p. 102-113.
47. Cimino, A., P. Porta, and M. Valigi, *Dependence of the Lattice Parameter of Magnesium Oxide on Crystallite Size*. Journal of the American Ceramic Society, 1966. **49**(3): p. 152-156.
48. Wasserman, H.J. and J.S. Vermaak, *On the determination of a lattice contraction in very small silver particles*. Surface Science, 1970. **22**(1): p. 164-172.
49. Li, J., et al., *p-Type zinc oxide powders*. Solid State Sciences, 2007. **9**(7): p. 613-618.
50. Tonejc, A.M., I. Djerdj, and A. Tonejc, *An analysis of evolution of grain size-lattice parameters dependence in nanocrystalline TiO₂ anatase*. Materials Science and Engineering: C, 2002. **19**(1-2): p. 85-89.
51. Lan, Y.C., et al., *Syntheses and structure of nanocrystalline gallium nitride obtained from ammonothermal method using lithium metal as mineralizator*. Materials Research Bulletin, 2000. **35**(14-15): p. 2325-2330.
52. Diehm, P.M., P. Ágoston, and K. Albe, *Size-Dependent Lattice Expansion in Nanoparticles: Reality or Anomaly?* ChemPhysChem, 2012. **13**(10): p. 2443-2454.
53. Kubelka, P., F. Munk, *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche*. Z. Technol. Phys. , 1931. **12**: p. 8.
54. Barton, D.G., et al., *Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures*. The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(4): p. 630-640.
55. Wen-Feng, H., et al. *Bandgap engineering and spatial confinement of optical phonon in ZnO quantum dots*. in *Lasers and Electro-Optics Society, 2006. LEOS 2006. 19th Annual Meeting of the IEEE*. 2006.
56. Wang, Y. and N. Herron, *Chemical effects on the optical properties of semiconductor particles*. The Journal of Physical Chemistry, 1987. **91**(19): p. 5005-5008.
57. Yuan, Z.-h., et al., *Optical Absorption Red Shift of Capped ZnFe₂O₄ Nanoparticle*. Chinese Physics Letters, 1998. **15**(7): p. 535.
58. Wu, X., et al., *Structural characterization and optical properties of nanometer-sized SnO₂ capped by stearic acid*. Nanostructured Materials, 1997. **8**(2): p. 179-189.
59. Hartner, S., et al., *Electrical Transport in Semiconductor Nanoparticle Arrays: Conductivity, Sensing and Modeling*, in *Nanoparticles from the Gasphase*, A. Lorke, et al., Editors. 2012, Springer Berlin Heidelberg. p. 231-271.
60. Mohd. Shakir, S., G. Bhagavannaryana, M. A. Wahab, *Structural, optical and electrical properties of ZnSe semiconductor nanoparticles*. Chalcogenide Letters, 2011. **8**(7): p. 6.
61. Wang, D., et al., *Bi₂S₃; nanotubes: Facile synthesis and growth mechanism*. Nano Research, 2009. **2**(2): p. 130-134.
62. Xu, W., et al., *Moderate temperature synthesis of flower- and dot-shaped HgS nanocrystals*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009. **341**(1-3): p. 68-72.

63. Zhu, J.-F., et al., *Simultaneous and Rapid Microwave Synthesis of Polyacrylamide–Metal Sulfide (Ag₂S, Cu₂S, HgS) Nanocomposites*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(10): p. 3920-3926.
64. Palchik, O., et al., *Microwave-assisted polyol method for the preparation of CdSe "nanoballs"*. Journal of Materials Chemistry, 2001. **11**(3): p. 874-878.
65. Ding, T., et al., *Synthesis of HgS and PbS nanocrystals in a polyol solvent by microwave heating*. Microelectronic Engineering, 2003. **66**(1–4): p. 46-52.
66. Zhu, G. and P. Liu, *Low-temperature urea-assisted hydrothermal synthesis of Bi₂S₃ nanostructures with different morphologies*. Crystal Research and Technology, 2009. **44**(7): p. 713-720.
67. Sengupta, A., et al., *Ultrafast Electronic Relaxation Dynamics in PbI₂ Semiconductor Colloidal Nanoparticles: A Femtosecond Transient Absorption Study*. The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(16): p. 3128-3137.
68. Sengupta, A., K.C. Mandal, and J.Z. Zhang, *Ultrafast Electronic Relaxation Dynamics in Layered Iodide Semiconductors: A Comparative Study of Colloidal BiI₃ and PbI₂ Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(40): p. 9396-9403.
69. A.C. Larson, R.B.V.D., *General Structure Analysis System (GSAS)*. Los Alamos National Laboratory Report, 1994: p. 86-748.
70. Toby, B.H., *EXPGUI, a graphical user interface for GSAS*. J. Appl. Cryst, 2001. **34**: p. 210-213.
71. Speakman, S.A. *Estimating Crystallite Size Using XRD*. [cited 2013 19-12-2013]; Available from: <http://prism.mit.edu/xray/CrystalSizeAnalysis.ppt>
72. Borchert, H., et al., *Determination of Nanocrystal Sizes: A Comparison of TEM, SAXS, and XRD Studies of Highly Monodisperse CoPt₃ Particles*. Langmuir, 2005. **21**(5): p. 1931-1936.
73. Bao, X.J., R.B. James, and T.E. Schlesinger, *Chapter 5 Optical Properties of Red Mercuric Iodide, in Semiconductors and Semimetals*, T.E. Schlesinger and B.J. Ralph, Editors. 1995, Elsevier. p. 169-218.
74. Selbach, S.M., et al., *Size-Dependent Properties of Multiferroic BiFeO₃ Nanoparticles*. Chemistry of Materials, 2007. **19**(26): p. 6478-6484.
75. Wasserman, H.J. and J.S. Vermaak, *On the determination of the surface stress of copper and platinum*. Surface Science, 1972. **32**(1): p. 168-174.
76. Faile, S.P., et al., *Mercuric iodide (HgI₂) platelets for x-ray spectroscopy produced by polymer controlled growth*. Journal of Crystal Growth, 1980. **50**(3): p. 752-756.
77. Wei, Z., et al., *Investigation of the lattice expansion for Ni nanoparticles*. Materials Characterization, 2007. **58**(10): p. 1019-1024.
78. Azoulay, M., et al., *Micromorphology study of mercuric iodide crystals by atomic force microscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 1993. **11**(5): p. 1782-1787.
79. Bouet, C., et al., *Two-Dimensional Growth of CdSe Nanocrystals, from Nanoplatelets to Nanosheets*. Chemistry of Materials, 2013. **25**(4): p. 639-645.
80. Ithurria, S., Tessier, M. D., Mahler, B, Lobo, R. P. S. M., Dubertret, B., Efros, Al. L., *Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure*. Nat Mater, 2011. **10**(12): p. 936-941.
81. Bouet, C., et al., *Flat Colloidal Semiconductor Nanoplatelets*. Chemistry of Materials, 2013. **25**(8): p. 1262-1271.
82. Yu, J., et al. *Preparation and characterization of polycrystalline iodized mercury thick films for detector array*. 2009.
83. Komarneni, S., *Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods*. Current Science, 2003. **85**(12): p. 1730-1734.

84. Bogle, K.A., S.D. Dhole, and V.N. Bhoraskar, *Silver nanoparticles: synthesis and size control by electron irradiation*. Nanotechnology, 2006. **17**(13): p. 3204.
85. Pan, Z.W., Z.R. Dai, and Z.L. Wang, *Lead oxide nanobelts and phase transformation induced by electron beam irradiation*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(2): p. 309-311.
86. Popovitz-Biro, R., N. Sallacan, and R. Tenne, *CdI₂ nanoparticles with closed-cage (fullerene-like) structures*. Journal of Materials Chemistry, 2003. **13**(7): p. 1631-1634.
87. Knoll, G.F., *Radiation Detection and Measurement*. 2000: John Wiley & Sons Inc., New York.
88. Griffiths, T.R. and R.A. Anderson, *Structure of mercury(II) halides in solution and assignment of their resolved electronic spectra*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1979. **75**(0): p. 957-970.
89. Ya Gamarnik, M., *The Physical Nature of Changes of Lattice Parameters in Small Particles*. physica status solidi (b), 1993. **178**(1): p. 59-69.
90. Solanki, A.K., et al., *Band structure and optical properties of HgI₂*. Physical Review B, 1997. **55**(15): p. 9215-9218.
91. Einevoll, G.T., *Confinement of excitons in quantum dots*. Physical Review B, 1992. **45**(7): p. 3410-3417.
92. Xu, S.J. *Physics of NanoMaterials NanoMaterials*. [cited 2014 02-04-2014]; Available from: <http://www.physics.hku.hk/~phys2235/lectures/lecture9.pdf>.
93. Anedda, A., et al., *Excitons in mercury iodide*. Il Nuovo Cimento B Series 11, 1977. **38**(2): p. 439-448.
94. Vanderkooy, A., et al., *Silica Shell/Gold Core Nanoparticles: Correlating Shell Thickness with the Plasmonic Red Shift upon Aggregation*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011. **3**(10): p. 3942-3947.
95. S. Ismat Shah, C.P.H., J. G. Chen, D. Doren and M. Barteau,, *Semiconductor Metal Oxide Nanoparticles for Visible Light Photocatalysis*. 2003, NSF: University of Delaware, Newark, DE 19716.
96. Maaz, K., et al., *Effect of Crystallographic Texture on Magnetic Characteristics of Cobalt Nanowires*. Nanoscale Research Letters, 2010. **5**(7): p. 1111-1117.
97. Pérez, M., I. Nogueroles, and L. Fornaro, *Properties of electrodes on HgI₂ polycrystalline films*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2009. **610**(1): p. 328-331.
98. Abdallah, M.H., et al., *Effect of annealing on the electrical properties and refractive index of HgI₂ single crystals*. Applied Physics A, 1995. **60**(5): p. 437-440.

10- ABREVIACIONES

AFM- Microscopia de fuerzas atómicas
AM- Acrilamida
CTAB- bromuro de cetil tri-metil amonio
CURE- Centro Universitario de la Región Este
DSB- Ácido dodecil sulfonbenceno
EDS- Espectroscopía de energía dispersiva
E_g- Ancho de banda de energía prohibida (Band Gap)
EG- Etilenglicol
FFT- Transformada de Fourier
FT-IR- Infrarrojo por Transformada de Fourier
HR-TEM- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
HWPVD- Hot Wall physical vapor deposition
ITO- Indium tin oxide
K-M- Kubelka-Munk
NP- Nanopartícula
OA- Ácido Oleico
ODA- Octadecilamina
ODE- Octadeceno
PAM- Poliacrilamida
PEG- Polietilenglicol
PVD- Physical vapor deposition
PVP- Polivinilpirrolidona
SAED- Difracción de electrones de área selecta
SAXS- Small angle X-ray scattering (dispersion de rayos X a bajo ángulo)
SEM- Microscopía electrónica de barrido
TEM- Microscopía electrónica de transmisión
TOP- tri- octil fosfina
TOPO- óxido de tri-octil fosfina
UdelaR- Universidad de la República
XRD- Difracción de rayos X

11-LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

Lista de Figuras

Figura 3.1 a- Esquema de detección por el método indirecto y **b-** Esquema de detección por el método directo

Figura 3.2- Celda unidad elemental del α - HgI_2 con coordinación tetraédrica [HgI_4] mostrada en el átomo central de Hg (izquierda). El tetraedro [HgI_4] se une por las esquinas formando laminas paralelas al plano (0 0 1) y son mantenidas juntas por fuerzas de Van der Waals (derecha). Imagen obtenida de la referencia [17]

Figura 3.3- Esquema de orientación de los cristales en una película. a- policristalina, b- orientada, c- epitaxial o monocristalina

Figura 3.4- Modos de coalescencia, a- migración de clusters, b- Maduración de Ostwald, c- maduración directa. Figura adaptada de [22]

Figura 3.5- Esquema del sistema de crecimiento posterior empleado para el crecimiento de películas en esta Tesis y perfil de temperatura en el sistema

Figura 3.6- Imágenes de SEM de películas de HgI_2 crecidas por PVD a 80 °C de temperatura de fuente: **a-** sin ultrasonido, **b-** con ultrasonido de 40 KHz y **c-** con ultrasonido de 59 KHz

Figura 3.7- Textura (%) en función de la temperatura de fuente para las películas de HgI_2 crecidas con y sin ultrasonido

Figura 3.8 a- Microscopía electrónica de barrido de una película de HgI_2 crecida sobre sustrato de vidrio con ITO por PVD y **b-** difractograma de la película mostrada en a

Figura 3.9 a – Microscopía óptica de una película orientada de HgI_2 , **b-** difractogramas de polvo de rayos X de la película mostrada en a y de HgI_2 en polvo. Figura adaptada de [8]

Figura 3.10 a- Imagen de AFM de una capa de semillas obtenida con 3 deposiciones, **b-** espectro UV-Vis de la capa mostrada en a. Adaptada de [28]

Figura 3.11 a- Imagen de SEM de una película policristalina de HgI_2 crecida sobre una capa de semillas obtenida mediante 3 deposiciones, **b-** película policristalina de HgI_2 crecida sin capa de semillas. Adaptada de [28]

Figura 3.12- Representación esquemática de los procesos de síntesis de nanomateriales “top-down” y “bottom-up”

Figura 3.13- Gráfica de La Mer; supersaturación en función del tiempo. Adaptado de referencia [31]

Figura 3.14- Parte de arriba, diagrama de difracción de rayos X; abajo izquierda, imagen de TEM de las nanopartículas de CdS; abajo derecha distribución de tamaño de las nanopartículas. Figura tomada de [35]

Figura 3.15- a y b Imágenes de TEM de “nanoplatelets” de PbI_2 y **c y d-** Imágenes de TEM de nanorods de PbI_2 . Figura adaptada de referencia [37]

Figura 3.16- Imagen de AFM de la superficie de una matriz de Al_2O_3 rellena de HgI_2 . Imagen adquirida de referencia [42]

Figura 3.17 a- Microscopía electrónica de barrido de una muestra de $\text{HgI}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con nanocristales de $\beta\text{-HgI}_2$. **b-** Microscopía electrónica de barrido de la muestra la mostrada en a, con microcristales de $\alpha\text{-HgI}_2$

Figura 3.18 Variación del parámetro de celda c en función del tamaño de la nanopartícula

Figura 3.19 Gráfica de la función de K-M en función de $h\nu$

Figura 3.20 Señal de fotoluminiscencia (línea sólida) y espectro de absorción (línea punteada) de varias quantum dots de ZnO de diferentes tamaños

Figura 3.21 a- Espectro de absorción de NP de ZnFe_2O_4 recubiertas con DBS, **b-** relación entre $(\alpha h\nu)^{1/2}$ y $h\nu$ de NP con y sin DBS, **c-** espectros de reflectancia de NP con y sin DBS

Figura 3.22 Microscopía electrónica de barrido de una red porosa, interconectada de nanopartículas de TiO_2 . Imagen tomada de [59]

Figura 3.23 Representación esquemática de los procesos de transporte eléctrico en una red mesoscópica. El área gris que rodea la partícula azul indica la “depletion layer”. Los circuitos equivalentes mostrados solamente se aplican si el tamaño de las partículas no es demasiado pequeño. Imagen tomada de [59]

Figura 4.1 a- Esquema del reactor hidrotérmico **b-** Foto del reactor hidrotérmico

Figura 4.2 Esquema del circuito empleado para **a-** realizar las medidas eléctricas de corriente oscura y **b-** realizar las medidas de respuesta a la radiación γ de las pastillas de nanopartículas

Figura 5.1 a- Microscopía óptica del producto de referencia HgI_2 de tamaño de partícula micrométrico y **b-** distribución de tamaño de partículas

Figura 5.2 Difractograma obtenido en el equipo Shimadzu del producto de referencia HgI_2 de tamaño de partícula micrométrico comparado con el archivo ICSD 68262

Figura 5.3 Difractograma obtenido en el equipo Empyrean del producto de referencia HgI_2 de tamaño de partícula micrométrico comparado con el archivo ICSD 68262

Figura 5.4 Difractograma de polvo de la muestra SNC-1 comparado con el archivo ICSD 68262

Figura 5.5 Microscopías electrónicas de barrido de la muestra SNC-1

Figura 5.6 Microscopías electrónicas de transmisión de la muestra SNC-1

Figura 5.7 Espectro de EDS de las NP de la muestra SNC-1

Figura 5.8 a- Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido y **b-** por microscopía de transmisión electrónica, de la muestra SNC-2

Figura 5.9 a- Imagen de SEM de la muestra SNC-3. **b, c y d-** Imágenes de SEM mostrando las estructuras tipo esponja de la muestra SNC-3

Figura 5.10 Espectros de EDS de las diferentes estructuras mostradas en la Figura 5.7-d

Figura 5.11 Imágenes de TEM a 100 kV de: **a-** Nanoestructuras de morfología cúbica y **b-** nanoestructuras de morfología rod

Figura 5.12 Microscopías electrónicas de barrido de la muestra SNCt-0

Figura 5.13 a- microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y **b-** patrón de difracción de electrones de la muestra SNCt-0.

Figura 5.14- Espectro de EDS de las nanopartículas mostradas en la Figura 5.12

Figura 5.15 Microscopías electrónicas de barrido de la muestra SNCt-2

Figura 5.16 a- microscopía electrónica de transmisión de la muestra SNCt-0, **b-** microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, **c-** Transformada de Fourier de la NP de la Figura b y **d-** patrón de difracción de electrones.

Figura 5.17 Microscopías electrónicas de barrido de la muestra SNCt-3

Figura 5.18 a- Imágenes con los puntos seleccionados donde se realizó EDS a la muestra SNCt-3. **b-** espectros correspondientes a los puntos mostrados en a

Figura 5.19 Microscopías electrónicas de barrido de la muestra SNCt-4

Figura 5.20 a- Imágenes con los puntos seleccionados donde se realizó EDS a la muestra SNCt-4. **b-** espectros correspondientes a los puntos mostrados en a

Figura 5.21 a-TEM de la muestra SNCt-4 y **b-** TEM de la muestra SNCt-4b

Figura 5.22 adaptada de la referencia [78] **a-** Imagen de AFM de un monocristal de HgI_2 clivado **b-**Imagen de AFM de un monocristal de HgI_2 clivado y envejecido

Figura 5.23 a- Imágenes en TEM mostrando los rods autoensamblados en cuadrados de la muestra SNCt-4b, **b-** y **c-** estructuras tipo palito y **d-** partículas de morfología circular encontradas dentro de los palitos que conforman los cuadrados de la muestra SNCt-4b

Figura 5.24 Influencia del tiempo de irradiación con haz de electrones de un TEM de 100kV sobre la muestra SNCt-4b.

Figura 5.25 Espectros de EDS de la muestra SNCt-4b y las zonas correspondientes que fueron estudiadas por EDS

Figura 5.26 a- Imagen de TEM de la muestra SNCt-4b, **b-** Imagen de la misma zona mostrada en a luego de un tiempo prolongado de irradiación con el haz de electrones, **c-** difracción de electrones correspondiente a las partículas mostradas en a y b, **d-** NP circulares a mayor aumento

Figura 5.27 Espectros EDS de la zona 1 y zona 2 de la muestra SNCt-4c

Figura 5.28 a y c- Imágenes de TEM de la muestra SNCt-4c, **b-** difracción de electrones correspondiente a un área de la imagen a, **d-** imagen de TEM de alta resolución de la muestra SNCt-4c

Figura 5.29 Esquema de NP de HgI₂ tipo disco unidas a los “capping agents” **a-** ODA, **b-** OA y **c-** TOP

Figura 5.30 Difractograma de polvo de la muestra SC-1 comparado con los archivos ICSD 68262 (HgI₂) e ICSD 14124 (HgO)

Figura 5.31 Imágenes de TEM de 100 kV de: **a-** y **b-** estructuras circulares, **c** y **d-** estructuras tipo “rods”

Figura 5.32 Imágenes de SEM de la muestra SC-1

Figura 5.33 Espectros de EDS de las nanoestructuras de la muestra SC-1

Figura 5.34a- Imagen de TEM de alta resolución de nanoestructuras de HgI₂ (inset: FFT), **b, c** y **d-** Imagen de TEM de alta resolución de nanoestructuras de HgO (inset Figura c: FFT)

Figura 5.35 a- Imágenes de TEM de la muestra SC-2, **b y c-** imágenes de TEM de alta resolución y **d-** Difracción de electrones de la muestra SC-2

Figura 5.36 Difractograma de polvo de la muestra SC-3 comparado con el archivo ICSD 68262

Figura 5.37 Microscopías electrónicas de barrido de la muestra SC-6

Figura 5.38 Imágenes de TEM 100 kV de la muestra SC-3de: **a-** partículas tipo circulares, **b** y **c-** partículas cristalinas y **d-** su correspondiente difracción de electrones

Figura 5.39 Difractograma de polvo de la muestra SC-7 comparado con el archivo ICSD 68262

Figura 5.40 a, b y c- Imágenes de TEM-FEG a 200 kV de la muestra SC-7, **d-** SAED de una partícula de la figura 5.41b

Figura 5.41 Espectros de dispersión de energía de la muestra SC-7 de las zonas que se muestran a la derecha del espectro de EDS

Figura 5.42 Microscopías electrónicas de transmisión obtenidas a 100 kV de la muestra SH-1Na

Figura 5.43 a- Difractograma de la muestra SH-2Na comparado con el archivo ICSD 68262. **b-** Zoom de la zona $2\theta = 10-40$

Figura 5.44 Comparación de difractogramas experimental y calculado por Rietveld para la muestra SH-2Na

Figura 5.45 a- EDS de la muestra SH-2Na. **b-** Imagen con los puntos seleccionados para EDS

Figura 5.46 Imágenes de TEM tomadas a 100 kV con diferentes magnificaciones de la muestra SH-2Na

Figura 5.47 a- EDS de la muestra SH-3Na. **b-** Imagen con los puntos seleccionados para EDS

Figura 5.48 a y b- imágenes de SEM de la muestra SH-3Na

Figura 5.49 Imágenes de TEM tomadas a 100 kV con diferentes magnificaciones de la muestra SH-3Na

Figura 5.50 a- Imagen de SEM de la muestra SH-4Na, **b-** Espectro de EDS de las partículas mostradas en la Figura 5.54 a.

Figura 5.51 Difractograma de la muestra SH-1K comparado con el archivo ICSD 68262

Figura 5.52 Microscopía electrónica de transmisión a 100 kV de la muestra SH-1K

Figura 5.53 Imágenes de TEM tomadas a 100 kV con baja magnificación (a) y alta magnificación (b) de la muestra SH-2K

Figura 5.54 a y b- imágenes de SEM de la muestra SH-3K

Figura 5.55 Imágenes de TEM tomadas a 100 kV con diferente magnificación de la muestra SH-3K

Figura 5.56 Microscopías de transmisión electrónica de la muestra SH-4K. **a-** Agujas mayores formadas por agujas menores. **b-** Partículas tipo granos de arroz

Figura 5.57 Espectros de FT-IR de la muestra SNCt-4 y del HgI₂ de referencia

Figura 5.58 Imagen extraída del artículo de Popovitz-Biro et al, referencia [86]

Figura 5.59 Espectros en la región visible de la muestra SNC-1 en octadeceno **(a)** y heptano **(b)**

Figura 5.60 Espectros en la región visible de la muestra SNC-1 en isopropanol y en acetonitrilo

Figura 5.61 Espectro de reflectancia difusa de la muestra SNC-1

Figura 5.62 Espectros en la región visible de la muestra SNC-2 en octadeceno **(a)** y heptano **(b)**

Figura 5.63 Espectros en la región visible de la muestra SNC-2 en isopropanol y en acetonitrilo

Figura 5.64 Espectros en la región visible de la muestra SNC-2 en diclorometano y éter de petróleo

Figura 5.65 Espectro de reflectancia difusa de la muestra SNC-2

Figura 5.66 Espectro en la región visible de la muestra SNC-3 en isopropanol comparada con el espectro del polvo de referencia

Figura 5.67 Espectros de reflectancia difusa de las muestras: a- SNCT-0, b- SNCT-1, c-SNCT-2, d-SNCT-3 y e-SNCT-4b

Figura 5.68 Espectro de reflectancia difusa de la muestra SC-7

Figura 5.69 Espectros en la región visible de la muestra SH-3Na en acetonitrilo e isopropanol

Figura 5.70 Espectro de la muestra SH-3K en acetonitrilo e isopropanol

Figura 5.71 Espectros de reflectancia difusa de las muestras: a- SH-1Na, b- SH-2Na, c-SH-3Na y d-SH-4Na

Figura 5.72 Espectros de reflectancia difusa de las muestras: a- SH-1K, b- SH-3K y c-SH-4K

Figura 5.73 Diagrama de Walsh extraído de la referencia [88] para una molécula AB₂: * antienlace en moléculas lineales AB₂, `simétrico con respecto al plano del eje, “ antisimétrico con respecto al plano del eje

Figura 5.74 microscopías ópticas de las nucleaciones: **a-** N1, **b-** N2 y **c-** N3

Figura 5.75a- AFM de la nucleación N2 y **b-** histograma de la imagen a

Figura 5.76 a- AFM de la nucleación N3 y **b-** histograma de la imagen a

Figura 5.77 Difractogramas de las “pellets” DR y DSH-4Na comparados con el archivo ICSD 68262

Figura 5.78 Curva de corriente oscura del detector DR y respuesta a la radiación X y γ de fuentes de ²⁴¹Am de diferentes dosis

Figura 5.79 Señal vs dosis para el detector DR a 33 V/mm

Figura 5.80 Corriente oscura del detector DSH-4Na y respuesta a la radiación X y γ de fuentes de ²⁴¹Am de diferentes dosis

Figura 5.81 Señal vs dosis para el detector DSH-4Na a 28 V/mm

Lista de Tablas

Tabla 4.1 Diferentes condiciones de síntesis utilizadas para solvente ODE y $T_1=70^\circ\text{C}$

Tabla 4.2 Condiciones de síntesis en solución en ODE con ODA, OA y TOP

Tabla 4.3 Relaciones molares Hg:CA

Tabla 4.4 Condiciones de síntesis utilizadas en microondas

Tabla 4.5 Resumen de las condiciones de síntesis solvotérmicas

Tabla 4.6 Condiciones utilizadas para las síntesis con tratamiento hidrotérmico de HgI_2

Tabla 4.7 Condiciones de las nucleaciones por spin coating

Tabla 5.1 Tamaño medio de los cristalitos calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SNC-1 y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI_2 de referencia

Tabla 5.2 Tamaño de las nanopartículas calculado a partir del empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SNC-2 y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI_2 de referencia

Tabla 5.3 Tamaño de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SNCT-0 y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI_2 de referencia

Tabla 5.4 Tamaño medio de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SNCT-2 y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI_2 de referencia

Tabla 5.5 Tamaño de las nanopartículas calculado empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SNCT-3 y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI_2 de referencia

Tabla 5.6 Tamaño de las nanopartículas calculado empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SNCT-4 y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI_2 de referencia

Tabla 5.7 Tamaño de las nanopartículas calculado empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SC-3 y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de HgI_2 de referencia

Tabla 5.8 Tamaño de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SC-7 y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de Hgl₂ de referencia

Tabla 5.9 Tamaño de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SH-2Na y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de Hgl₂ de referencia

Tabla 5.10 Tamaño medio de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SH-3Na y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de Hgl₂ de referencia

Tabla 5.11 Tamaño de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SH-4Na y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de Hgl₂ de referencia

Tabla 5.12 Tamaño de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SH-4Na y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de Hgl₂ de referencia

Tabla 5.13 Límite de tamaño de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SH-4Na y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de Hgl₂ de referencia

Tabla 5.14 Tamaño de las nanopartículas calculado a partir del difractograma empleando la fórmula de Scherrer para la muestra SH-4Na y corrimientos en los picos de difracción comparados con la muestra de Hgl₂ de referencia

Tabla 5.15 Máximos de absorción en UV-Vis de la muestra SNC-1 en octadeceno, heptano, isopropanol y acetonitrilo

Tabla 5.16 Máximos de absorción en UV-Vis de la muestra SNC-2 en octadeceno, heptano, isopropanol y acetonitrilo

Tabla 5.17 Máximos de absorción en UV-Vis de la muestra SNC-2 en diclorometano y éter de petróleo

Tabla 5.18 Máximos de absorción en UV-Vis de la muestra SNC-3 en isopropanol

Tabla 5.19 Máximos de absorción en UV-Vis de las muestras sintetizadas en solución en ODE sin “capping agent”

Tabla 5.20 Máximos de absorción en UV-Vis de la muestra SH-3Na en acetonitrilo e isopropanol

Tabla 5.21 Máximos de absorción en UV-Vis de la muestra SH-3K en acetonitrilo e isopropanol

Tabla 5.22 Valores de E_g de las muestras SH-1Na, SH-2Na, SH-3Na y SH-4Na

Tabla 5.23 Valores de E_g de las muestras SH-1K, SH-3K y SH-4K

Tabla 5.24 Resumen de los máximos de absorción de las muestras analizadas por absorción UV-Vis

Tabla 5.25 Resumen de los resultados para las muestras sintetizadas en solución en ODE sin y con “capping agent” y las muestras con tratamiento hidrotérmico

12- LISTA DE PUBLICACIONES FRUTO DE ESTA TESIS

- “Crystalline nanostructures of heavy metal iodides”, L. Fornaro, I. Aguiar, M. Pérez Barthaburu, A. Olivera, I. Galain, M. Mombrú, *Journal of Crystal Growth*, Vol 410, 489-493, 2014
- “Comparison of HgI₂ nanostructures obtained in suspension in ODE and in ODE/ODA”, M. Pérez Barthaburu, A. Olivera, L. Fornaro, 2012 12th IEEE Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), 2012.
- “Synthesis of mercuric iodide and bismuth tri-iodide nanoparticles for heavy metal iodide films nucleation”, L. Fornaro, I. Aguiar, M. Pérez Barthaburu, H. Bentos Pereira, *Cryst. Res. And Tech*, Vol 42, 12, 1317-1322, 2011.