

## Zeolitas Na-A4 como anfitrión de nanopartículas de PbS

M. Flores-Acosta, R. Pérez-Salas, R. Aceves-Torres y H. Arizpe-Chávez  
*Centro de Investigación en Física, Universidad De Sonora,  
Apartado Postal 142, Hermosillo, Son., 83190 México.*

M. Sotelo-Lerma  
*Centro de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora,  
Apartado Postal 130, 83190 Hermosillo, Son., México.*

R. Ramírez-Bon  
*Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro,  
Apartado Postal 1-798, 76001 Querétaro, Qro., México.*

Recibido el 21 de febrero de 2006; aceptado el 6 de abril de 2006

En este trabajo se reportan las propiedades ópticas y estructurales de materiales compuestos con base en el semiconductor PbS en matrices de zeolitas tipo A. Estos materiales fueron obtenidos mediante reacción química en varias etapas de la zeolita en medios acuosos alcalinos con iones de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$  sucesivamente. Se prepararon tres muestras llevando a cabo la reacción química con iones de  $\text{S}^{2-}$  a las temperaturas de 40, 50 y 60°C, respectivamente. Los materiales obtenidos fueron estudiados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, espectroscopía óptica por reflectancia difusa y fotoluminiscencia. Los resultados muestran la formación de partículas de PbS de tamaño nanométrico, forma esférica y estructura cristalina cúbica distribuidas en la matriz de la zeolita. En el espectro de absorción de las muestras se observa una banda de absorción bien definida centrada en aproximadamente 300 nm debida a las nanopartículas de PbS en la matriz de zeolita. Adicionalmente aparece un pico de absorción alrededor de 400 nm asignado a transiciones excitónicas.

*Descriptores:* Semiconductores; zeolitas; nanoestructuras; síntesis química.

In this work we report the optical and structural properties of composite materials based on the semiconductor PbS enclosed in type A zeolite. The composite materials were obtained by chemical reaction in several steps of the zeolite in alkaline aqueous solutions containing  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{S}^{2-}$  ions successively. Three samples were prepared at temperatures of 40, 50 and 60°C during the chemical reaction with  $\text{S}^{2-}$  ions. The obtained materials were studied by x-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, diffuse reflectance spectroscopy and photoluminescence. The experimental results show the formation of spherical-shaped PbS particles with nanometric size and cubic crystalline structure embedded in the zeolite matrix. The absorption spectra of the samples display a well defined absorption band at about 300 nm due to the PbS nanoparticles in the zeolite matrix. In addition, an absorption peak appears in the absorption spectra at about 400 nm assigned to exciton transitions.

*Keywords:* Semiconductors; zeolites; nanostructures; chemical synthesis.

PACS: 81.07.Bc; 78.67.Bf; 68.65.Hb; 61.46.+w

### 1. Introducción

En los últimos años las nanoestructuras artificiales han sido tema de gran interés en muchas áreas de la investigación científica, incluyendo de manera preponderante la física de semiconductores. En la actualidad existen procesos físicos muy sofisticados y costosos mediante los cuales se pueden fabricar nanoestructuras semiconductoras que permiten el confinamiento cuántico de electrones a cero, una o dos dimensiones [1-4]. En estos sistemas con dimensiones muy reducidas, donde los electrones son confinados, aparecen una serie de novedosos fenómenos físicos que no habían sido observados en sistemas equivalentes con dimensiones ordinarias. Uno de los fenómenos más relevantes e interesantes es el incremento de la banda de energías prohibidas como consecuencia de la reducción de las dimensiones del semiconductor a valores del orden del diámetro del excitón de Bohr en dicho semiconductor [5]. Este fenómeno tiene repercusiones en aplicaciones tecnológicas muy importantes porque permite sintonizar el valor de la banda de energías prohibidas de un ma-

terial semiconductor mediante el control del tamaño de las partículas que lo componen. De aquí, el gran interés que existe en la actualidad en el estudio de procesos de preparación de semiconductores dirigidos a la obtención de nanoestructuras semiconductoras con tamaño de partícula nanométrico y controlado.

Existen procesos químicos para la obtención de semiconductores de tamaño nanométrico que representan una alternativa bastante económica y simple. Mediante este tipo de procesos, basados en reacciones químicas de los materiales precursores, es posible sintetizar tales partículas de tamaño muy reducido de materiales semiconductores dentro de las cavidades o espacios vacíos de materiales porosos. A este tipo de materiales formados por partículas semiconductoras (o metálicas) de tamaño nanométrico, inmersas en una matriz porosa se les conoce como materiales compuestos o compositos. Una amplia variedad de nanopartículas semiconductoras se han sintetizado en matrices de vidrios, polímeros y zeolitas [6-8]. Entre los diferentes tipos de matrices que se han utilizado para sintetizar nanoestructuras, las zeolitas por

sus propiedades fisicoquímicas, son de particular interés. Las zeolitas son materiales cristalinos cuya composición química se base en átomos de Al-O-Si acomodados en arreglos tetraédricos  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  formando una estructura cristalina con cavidades o jaulas interconectadas por canales, teniendo ambos, cavidades y canales, dimensiones nanométricas. Este conjunto de cavidades nanométricas regularmente ordenadas periódicamente en el espacio tridimensional pueden alojar *clusters* de semiconductores originando una nanoestructura con propiedades muy interesantes. Los *clusters* tanto metálicos o semiconductores tienen propiedades intermedias entre las moléculas y el material en volumen, lo cual representa una fascinante clase de nuevos materiales sobre los que se está desarrollando actualmente una amplia tarea de investigación.

El ejemplo típico de *clusters* semiconductores que se han podido sintetizar en las cavidades nanométricas de zeolitas es el caso del CdS en zeolita faujasita tipo Y [9]. Mediante diferentes tipos de estudio se ha determinado que el *cluster* de CdS en las cavidades sodalitas de este tipo de zeolitas está formado por 4 átomos de Cd y 4 átomos de S, formando un cubo distorsionado de aproximadamente 0.6 nm dentro de la cavidad. La presencia de estos *clusters* de CdS en las cavidades de las zeolitas se detecta mediante su espectro de absorción óptica, ya que en éste producen un pico de absorción excitónica alrededor de 280 nm (4.42 eV). Este pico aparece cuando la fracción de cavidades sodalitas ocupadas por *clusters* de CdS es baja (< 4 % wt.) y estos se encuentran distribuidos aleatoriamente, separados una distancia a la que no pueden interactuar mutuamente. Cuando se incrementa la fracción de cavidades llenas con los *clusters* de CdS, la distancia entre ellos se reduce considerablemente y la posición del pico de absorción se desplaza a 350 nm (3.54 eV) debido a la interacción mutua de los *clusters* a través de los canales que interconectan las cavidades. A este estado de agregación del CdS en zeolitas se le conoce como *superclusters* para diferenciarlo de los *clusters* aislados sin interacción. Ambas transiciones, la del *cluster* y del *supercluster* de este material se llevan a cabo a energías mucho mayor que el ancho de banda de energías prohibidas del CdS cristalino que es de 2.5 eV. El origen de este desplazamiento tan grande (>1 eV) en el umbral de absorción de los *clusters* de CdS en zeolitas es debido al confinamiento cuántico en las dimensiones reducidas de las cavidades sodalitas. La posición de las transiciones de *clusters* y *superclusters* en el espectro de absorción puede variar para otros tipos de zeolitas y para otros tipos de *clusters* semiconductores.

El PbS es otro material semiconductor que también ha sido incorporado en zeolitas, aunque sobre este sistema existe muy poca información. Se ha observado que los *clusters* de PbS en zeolitas tipo Y producen un pico de absorción excitónica alrededor de 300 nm y que la posición de este pico no se mueve al incrementar el porcentaje en peso del PbS en la zeolita [10]. Este resultado indica que el PbS no forma la estructura de *supercluster* en la zeolita Y tal y como ocurre en el caso del CdS. Por otra parte, el estudio de nano-

partículas de PbS inmersas en otros tipos de matrices como vidrios y polímeros ha sido motivado en los últimos años por las propiedades interesantes de estos sistemas [11-16]. Debido a que este material semiconductor tiene un diámetro de excitón de Bohr relativamente grande de 18 nm [17,18], no es muy complicado obtener nanopartículas de PbS con tamaños menores a este diámetro y por consecuencia observar y estudiar fenómenos de confinamiento cuántico en este material. Inclusive se han logrado obtener sistemas con nanopartículas de PbS con tamaño entre 1 y 4 nm [4-6,18] bastante más pequeñas que el tamaño del excitón de Bohr. Estas nanopartículas, en el régimen de confinamiento fuerte, experimentan fuertes modificaciones en sus propiedades respecto del material PbS en volumen. Uno de los cambios más notables es la aparición de niveles discretos de energía que se manifiestan mediante bandas de absorción excitónicas discretas en el espectro de absorción de estos sistemas. Los máximos de estas bandas en el espectro de absorción se encuentran en 600, 400 and 300 nm que corresponden a transiciones con energías mucho mayores al ancho de banda de energía reportado para este material semiconductor [12,14,17,19]

En este trabajo se reportan las propiedades estructurales y ópticas de nanopartículas de PbS sintetizadas en matrices de zeolita tipo A4. Las muestras fueron obtenidas mediante un método de reacción química en solución alcalina a temperatura controlada. Se estudiaron tres muestras obtenidas a diferentes temperaturas entre 40 y 60 °C. Los resultados del estudio realizado indican que se logró la formación de nanopartículas esféricas de PbS con tamaño alrededor de 5.2 nm en la matriz cristalina de estas zeolitas.

## 2. Detalles experimentales

### 2.1. Preparación de muestras

Las muestras se prepararon [20] a partir de una zeolita A4 comercial de Waco Chemicals Inc. con fórmula  $\text{Na}_{12}[(\text{Si O}_2)_{12}(\text{Al O}_2)_{12}] \cdot 27 \text{H}_2 \text{O}$ . Esta zeolita tiene un tamaño de cavidad sodalita de 0.6 nm con una ventana de 0.4 nm. La incorporación de PbS a la zeolita se realizó en tres etapas:

- I. Activación de la zeolita. En esta etapa se realiza el intercambio iónico entre el  $\text{Na}^+$  de la unidad sodalita y el ion  $\text{NH}_4$ , poniendo la zeolita a reflujo en una solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  al 0.1M durante 5 horas con agitación mecánica. Con esto conseguimos el sistema: zeolita- $\text{Na}^+-\text{NH}_4^+$ , el  $\text{NH}_4$  se descompone en  $\text{NH}_3 + \text{H}^+$  (el  $\text{NH}_3$  es un gas que se evapora) y finalmente nos queda: zeolita- $\text{Na}^+\text{H}^+$ . Después de esta etapa decimos que tenemos una zeolita activada.
- II. Intercambio del ion  $\text{Pb}^{2+}$ . Una vez que tenemos la zeolita activada, se lleva a cabo el intercambio iónico entre los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{H}^+$  con el ion  $\text{Pb}^{2+}$ , esto se consigue aprovechando la propiedad intrínseca de las zeolitas de intercambiar cationes por otros de igual o diferente tamaño y carga. Para esto se pone la zeolita activada en

una solución de 20 ml de acetato de plomo al 0.1M por 2hr. a 50 °C . En esta etapa obtenemos el sistema zeolita-Pb<sup>2+</sup>.

III. Reacción del ion S<sup>2-</sup> con el ion Pb<sup>2+</sup>. Finalmente, se pone la muestra de zeolita-Pb<sup>2+</sup> en una solución 40 ml de tiourea al 1.0 M durante 2 hr a una temperatura controlada. Se preparó un conjunto de 3 muestras a las temperaturas de 40, 50 y 60 °C.

**2.2. Caracterización de las muestras**

Los materiales se obtuvieron en forma de polvos de color blanco y blanco grisáceo dependiendo de la temperatura de preparación. Éstos fueron estudiados por espectroscopía óptica por reflectancia difusa con un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 380. Para estudios de fotoluminiscencia se utilizó un espectrómetro de fluorescencia Jobin-Yvon Fluorolog-3. Las propiedades estructurales se determinaron por difracción de rayos X mediante un difractor Rigaku D-Max 2100. Imágenes de las muestras fueron obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio Phillips XL 30 ESEM y microscopía electrónica de transmisión (TEM) con un microscopio Jeol 2010.

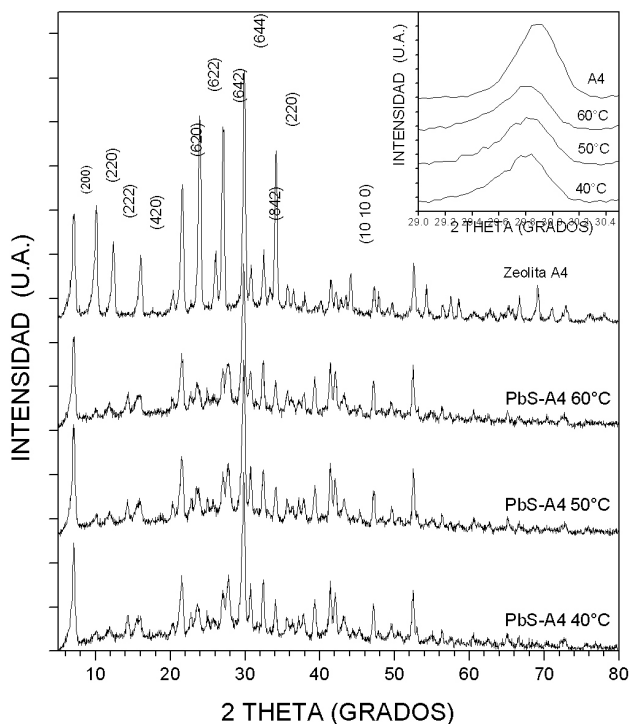


FIGURA 1. Patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas a tres temperaturas diferentes, comparadas con el patrón de difracción de una muestra de zeolita A4. La inserción en la esquina derecha muestra los mismos patrones en el rango 29° < 2θ < 31°.

**3. Resultados experimentales y discusión**

En la Fig. 1 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las tres muestras obtenidas a diferentes temperaturas y para comparación también se grafica el patrón de una muestra de zeolita A4 pura. Los picos de difracción en el patrón de la zeolita A4 pura coinciden con los de la carta JCPDS # 73-2340 y en la gráfica se han etiquetado los picos más in-

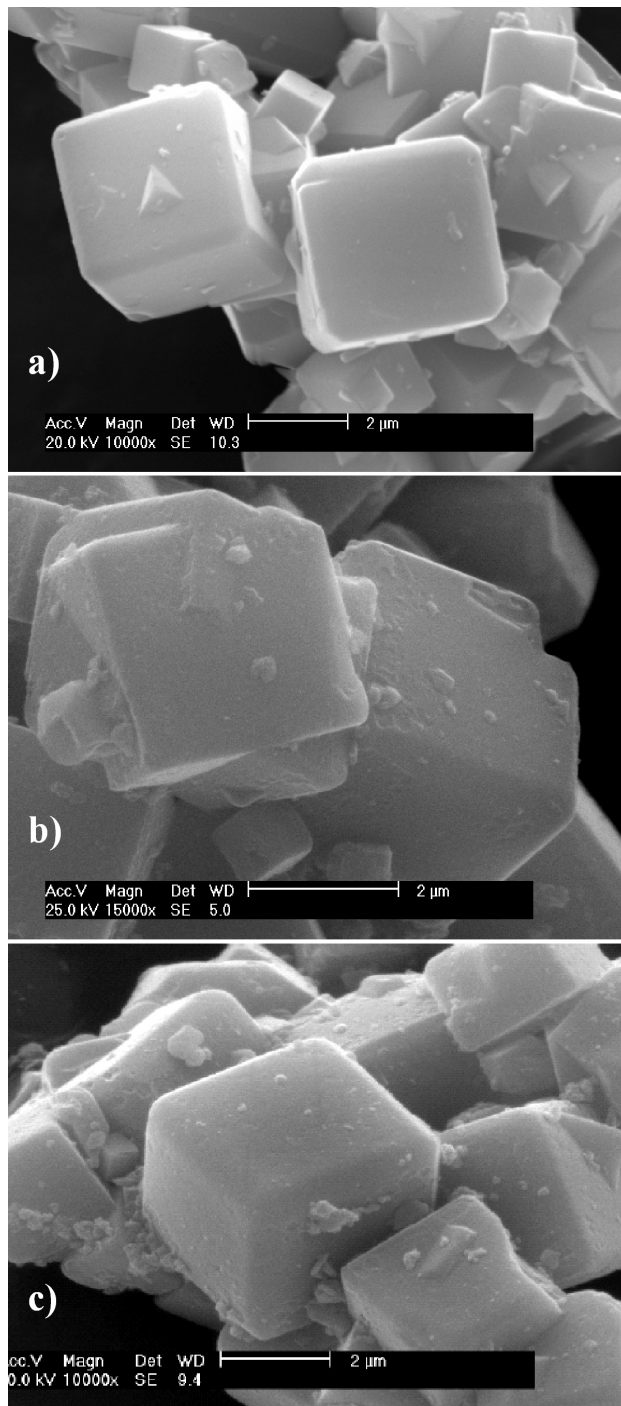


FIGURA 2. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de a) zeolita pura y de las zeolitas con PbS obtenidas a b) 40 y c) 50 °C.

TABLA I. Distancias interplanares PbS-A4, PbS en volumen (Galena) y los correspondientes planos cristalinos.

| Distancia Interplanar<br>PbS-A4 (Å) | Distancia Interplanar<br>PbS cúbico (Å) | Plano Cristalino |
|-------------------------------------|---|------------------|
| 3.50                                | 3.42                                    | (111)            |
| 2.73                                | 2.97                                    | (200)            |
| 2.15                                | 2.10                                    | (220)            |
| 1.62                                | 1.71                                    | (222)            |
| 1.00                                | 1.05                                    | (440)            |

tensos con los correspondientes índices de Miller de los planos cristalinos que los originan. El pico de mayor intensidad se encuentra en el valor de  $2\theta$  de  $29.5^\circ\text{C}$  y corresponde a los planos cristalinos (644). Los patrones de difracción de los compositos PbS-A4 obtenidas a diferentes temperaturas presentan también los picos de difracción más intensos de la zeolita A4. Esto indica que el proceso de preparación mantiene la estructura cristalina de la zeolita A4. No se observan picos de difracción asociados a la estructura cristalina del PbS. Sin embargo, el efecto de la inclusión de PbS en la estructura cristalina de las zeolitas se puede observar en la gráfica insertada en la esquina superior derecha de la Fig. 1 correspondiente a los mismos patrones de difracción en la región  $29^\circ\text{C} < 2\theta < 31^\circ\text{C}$ . En esta gráfica en donde sólo aparece el pico más intenso (644) de los patrones de difracción se observa claramente un corrimiento hacia menores ángulos que experimenta este pico de difracción en los patrones de las zeolitas que contienen PbS, con respecto a la muestra de zeolita pura. Esta disminución en el ángulo de difracción implica un ligero aumento en las distancias interplanares en la dirección (644), lo que a su vez es indicativo de una expansión de la celda unitaria de la zeolita en tal dirección. Por tanto, el PbS sintetizado en las cavidades de la zeolita, se acumula hasta tensar y por tanto deformar la celda unitaria. El porcentaje de expansión calculado a partir de esta figura para los planos cristalinos (644) es del orden de 0.27 %.

En la Fig. 2 se muestran imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de a) la zeolita pura y de las zeolitas con PbS obtenidas a b)  $40^\circ\text{C}$  y c)  $50^\circ\text{C}$ . En la imagen de la zeolita pura se observan los cristalitos de zeolita A4 con forma cúbica de tamaño entre 1 y  $3\ \mu\text{m}$  aproximadamente. Las imágenes en b) y c) de zeolita con PbS obtenidas a  $40^\circ\text{C}$  y  $50^\circ\text{C}$ , muestran que el procesamiento químico no afecta significativamente la forma cúbica de los cristalitos de la zeolita. En estas imágenes los cristalitos cúbicos presentan las aristas más suavizadas y las caras más rugosas que los correspondientes en la zeolita pura. También alcanzan a apreciarse ciertas estructuras en las caras de los cristalitos que como se verá más adelante corresponden a formaciones de PbS emergiendo de los cristales de zeolita. La identificación precisa de formaciones de nanoestructuras de PbS en la matriz de zeolita A4 fue realizada por microscopía electrónica de transmisión y por difracción de electrones. La Fig. 3a, b y c muestran tres

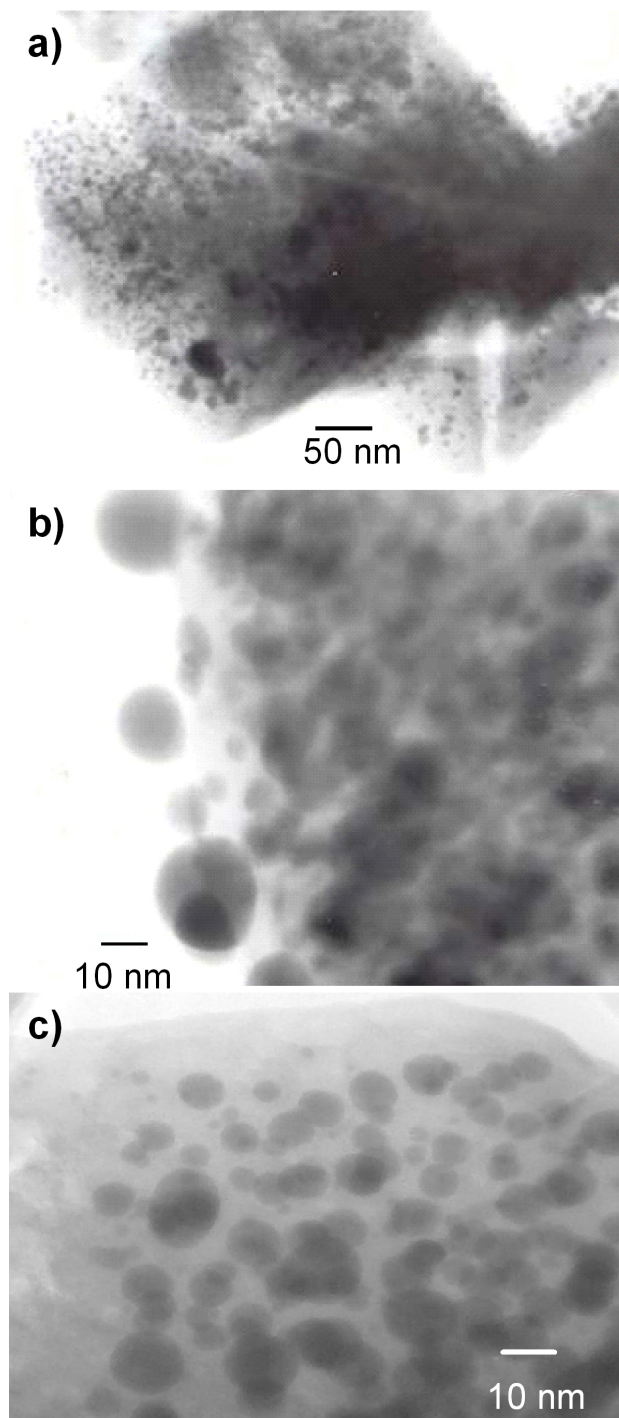


FIGURA 3. Imágenes obtenidas por TEM de cristales de zeolita conteniendo PbS, para la muestra obtenida a  $50^\circ\text{C}$

imágenes obtenidas por TEM de cristales de zeolita conteniendo PbS de la muestra obtenida a  $50^\circ\text{C}$ . En la imagen 3a se observa un cristalito cúbico de zeolita A4 con un gran número de pequeños puntos oscuros distribuidos en todo el cristalito, todos de tamaño nanométrico de acuerdo a la escala. La imagen en la Fig. 3b con mayor amplificación que la imagen anterior, muestra claramente partículas esféricas de diferentes tamaños nanométricos en el interior del cristal de zeolita. Sin

embargo, algunas de estas partículas emergen de la zeolita como puede observarse en la parte izquierda de la imagen en el borde del cristalito. Las partículas más grandes que emergen parcialmente de los cristalitos de la zeolita son las que claramente se pueden observar en las imágenes de las Figs. 2b y 2c. Por su parte, en la Fig. 3c se muestra otro cristalito de zeolita con partículas inmersas en su interior. En esta imagen las partículas están menos aglomeradas y es fácil visualizar partículas perfectamente esféricas con tamaño de hasta 1 nm. En este caso no se observan partículas emergiendo del borde de la zeolita en la parte superior de la imagen. A partir de este tipo de imágenes se seleccionaron partículas aisladas para determinar la distribución de tamaños y el resultado obtenido se muestra en el histograma de la Fig. 4. El tamaño promedio obtenido para estas nanopartículas esféricas es de  $5.2 \pm 2.7$  nm. Por otra parte, la difracción de electrones permitió determinar la estructura cristalina de las nanopartículas esféricas observadas en las imágenes obtenidas por TEM. La Fig. 5 muestra un patrón de difracción de electrones de estas nanopartículas de donde se obtuvieron las distancias interplanares de la estructura cristalina que forman. Los valores obtenidos para las distancias interplanares se presentan en la Tabla I en donde también para comparación se muestran las distancias interplanares entre los primeros planos cristalinos de más baja dimensionalidad de la estructura cristalina cúbica del PbS (JCPDS No. 050592). Como se observa en esta tabla, los valores de las distancias interplanares en la estructura de las nanopartículas coinciden aceptablemente con los valores reportados para la estructura cúbica del PbS. Este resultado nos permite concluir que las nanopartículas esféricas embebidas en los cristales de zeolita observadas en las imágenes de TEM son de PbS con estructura cristalina cúbica.

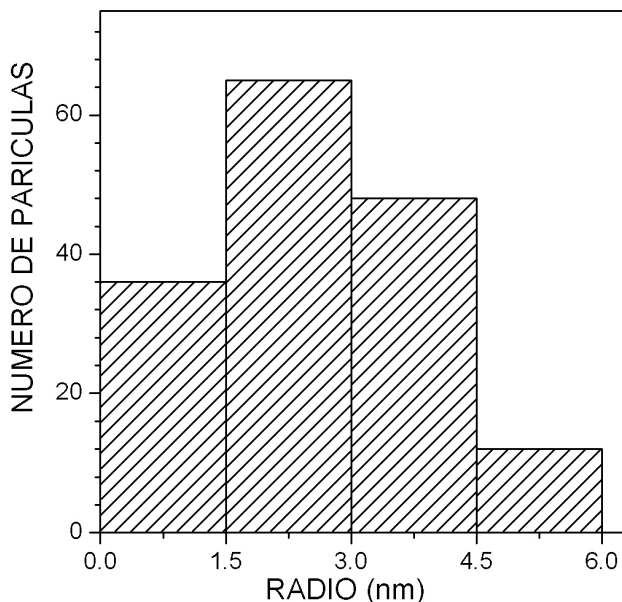


FIGURA 4. Histograma de distribución de tamaños de partícula, obtenido de TEM.

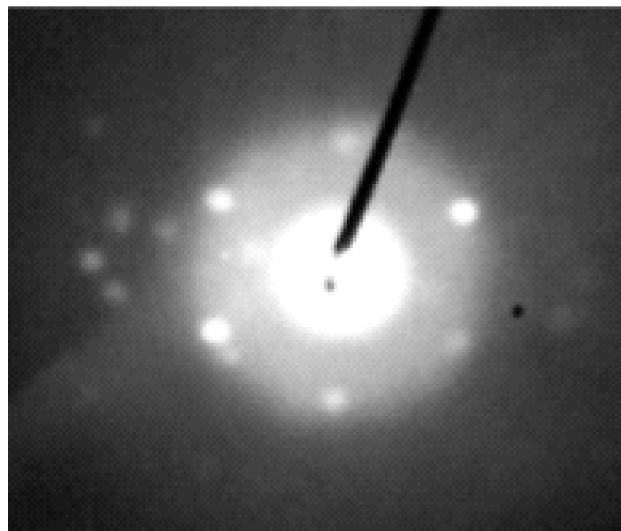


FIGURA 5. Imagen de difracción de electrones que muestra la estructura cristalina de PbS inmerso en la matriz de zeolita.

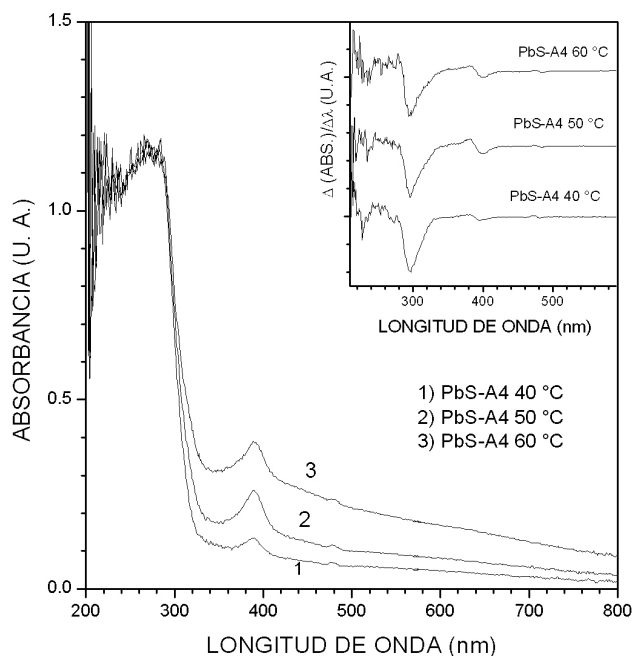


FIGURA 6. Espectro de absorción óptica obtenido mediante reflectancia difusa. La inserción en la esquina derecha muestra la primera derivada de estos mismos espectros.

Los espectros de absorción fueron obtenidos midiendo primero los correspondientes espectros de reflectancia difusa y después convirtiendo estos a espectros de absorbancia utilizando la teoría de Kubelka-Munk [21]. En la Fig. 6 se muestran los espectros de absorción de las tres muestras zeolita conteniendo nanopartículas de PbS. En los tres espectros se observan claramente dos bandas de absorción en aproximadamente 390 y 280 nm. La primera derivada de estos espectros, mostrada en la inserción de esta figura, permite localizar con precisión los bordes de absorción en 3.09 y 4.15 eV, respectivamente. Estas energías están fuertemente desplazadas hacia

el azul con respecto del borde de absorción fundamental del PbS en volumen (0.41 eV), lo cual es consecuencia del efecto de confinamiento cuántico debido al tamaño tan pequeño de las nanopartículas de PbS en la matriz de la zeolita A4. Se han observado bandas de absorción similares en alrededor de 300 y 400 nm en el espectro de absorción de nanopartículas de PbS coloidales estabilizadas en alcohol polivinilo (PVA) con un tamaño promedio de 4.3 nm [10]. Estas bandas de absorción han sido asociadas con transiciones excitónicas entre los estados  $1s_e-1p_h$  y  $1p_e-1p_h$  en estas nanopartículas coloidales [12, 22]. Por otra parte, comparando los espectros de absorción de los compositos PbS-A4 con los de PbS *clusters* en zeolita tipo Y reportados en la referencia [10], se puede observar en el último caso que sólo aparece el pico de absorción de alta energía. En ese trabajo se aplica el modelo de Kayanuma para estimar el tamaño de los *clusters* de PbS. El valor obtenido se encuentra en el intervalo de 0.56 a 1.02 nm que es menor al valor del tamaño de la superjaula en zeolita Y, que es de 1.3 nm. Con este argumento se concluye en esa referencia que los *clusters* de PbS están alojados en las cavidades nanométricas de la zeolita Y.

Los resultados presentados en este trabajo muestran que las características de las nanopartículas de PbS sintetizadas en la matriz de la zeolita A4 son diferentes de las reportadas para *clusters* de PbS en zeolita Y. Las nanopartículas de PbS en zeolita A4 fueron estabilizadas por la matriz cristalina de la zeolita en un tamaño promedio de  $5.2 \pm 2.7$  nm mayor que 1.1 nm, el tamaño de la superjaula en este tipo de zeolita. De aquí que las nanopartículas de PbS rebasan el tamaño de las cavidades de la zeolita y quedan embebidas en la matriz, alcanzando algunas de ellas a emerger a la superficie de los cristallitos, como se observa en las imágenes de TEM. Este sistema de nanopartículas de PbS inmersas en la matriz de zeolita A4 es similar al de nanopartículas coloidales de PbS en solución [10], en ambos sistemas las nanopartículas de PbS tienen forma esférica y tamaño nanométrico similar y su espectro de absorción presenta bandas excitónicas. En la literatura se han descrito diferentes modelos teóricos para calcular el tamaño de partícula en función del desplazamiento energético de la absorción óptica hacia el azul, como consecuencia del confinamiento cuántico. En nuestro caso, el desplazamiento energético es de 3.74 eV, valor estimado de los resultados de absorción óptica de la Fig. 6 con respecto a la absorción de bulto para PbS. Este resultado sugiere tamaños de partícula mucho más pequeños que el tamaño del excitón, en un régimen de confinamiento fuerte, lo que es razonable a partir del hecho mismo de que las cavidades de la zeolita son mucho menores que el radio del excitón para el PbS. En este régimen, el modelo de bandas hiperbólicas de Wang *et al.* [23], ha sido utilizado ampliamente para tratar de explicar la relación entre la energía de absorción y el tamaño de partícula. De acuerdo a este modelo, la energía está dada por

$$E_{abs}^2(R) = E_g^2 + 2\hbar^2 E_g (\phi/R)^2 / m_e^*, \quad (1)$$

donde  $E_g$  es el ancho de banda prohibida del PbS (0.41 eV),  $R$  el radio de la partícula, y  $m_e^*$  es la masa efectiva del elec-

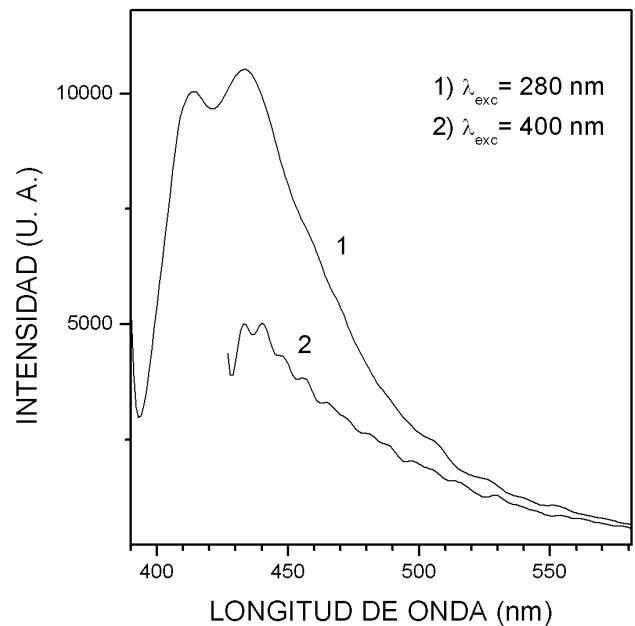


FIGURA 7. Espectros de emisión de la muestra a temperatura ambiente que se obtuvieron con excitaciones de 280 y 400 nm, medidos a temperatura ambiente.

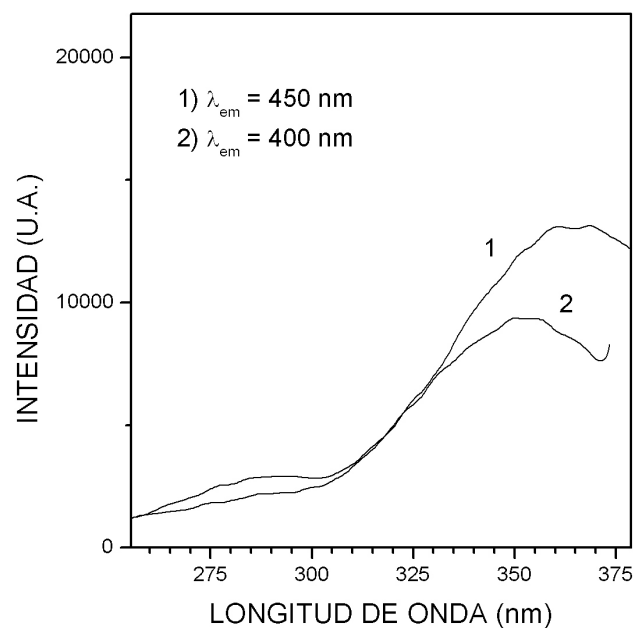


FIGURA 8. Espectros de excitación para las emisiones de 280 y 400 nm, medidos a temperatura ambiente.

trón. En su trabajo, Wang propuso  $m_e^*/m_e = 0.085$ . En otro reporte [16] para nanopartículas de PbS con un tamaño de 5 nm, en el régimen de fuerte confinamiento, los autores calcularon una masa efectiva  $m_e^*/m_e = 0.02$ . Si utilizamos este valor para la masa efectiva del electrón en la Ec. (1), obtenemos un tamaño de partícula de 8.4 nm. Si usamos el valor sugerido por Wang, el tamaño de partículas para esta energía de absorción es de 4.08 nm. Este resultados sugiere que la masa efectiva del PbS en nuestro trabajo, es del orden del

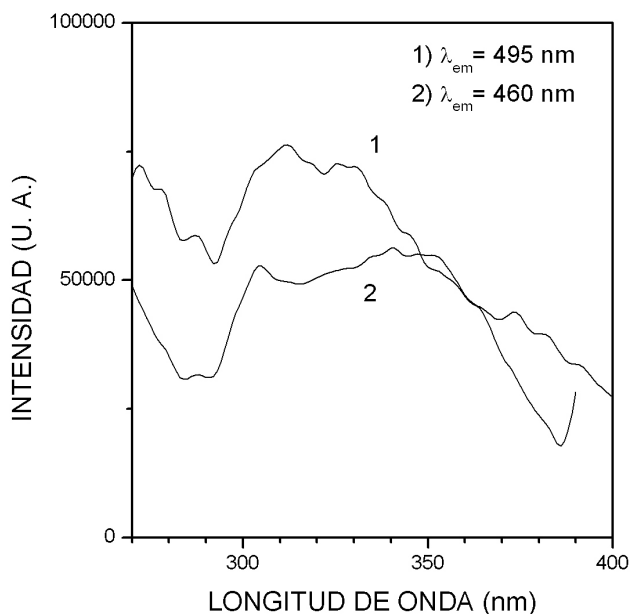


FIGURA 9. Espectros de excitación para las emisiones de 495 y 460 nm medidos a baja temperatura (16 K).

valor sugerido por Wang:  $0.085 m_e$ , valor que estaría respaldado por nuestra estimación estadística de los tamaños de partícula observados en las figuras de TEM. Sin embargo, las partículas con diámetros mayores a estos valores también existen, aunque en número mucho menor al de las primeras. Por tal motivo, el promedio estadístico estimado visualmente se ajusta al tamaño calculado.

Las propiedades luminiscentes de los composites PbS-A4 se analizaron para el caso de la muestra preparada a  $40^\circ\text{C}$ . En la Fig. 7, las curvas 1 y 2 representan dos espectros de emisión de esta muestra medidos a temperatura ambiente que se obtuvieron con excitaciones de 280 y 400 nm, respectivamente. En la curva 1, la banda de emisión es ancha y estructurada extendiéndose de 390 a 550 nm, con máximos relativos en 414 y 436 nm. Por otra parte, en la curva 2, la emisión se extiende de 430 a 550 nm y su forma es similar a la región de menor energía de la curva 1. Esto indica que las emisiones de 414 y 437 nm podrían corresponder a dos centros emisores diferentes. Los espectros de excitación de estas componentes de emisión tomados para emisiones cercanas en 400 y 450 nm se muestran en la Fig. 8. Estos espectros indican que ambas emisiones se excitan con una banda centrada en 280 nm y con una banda de baja energía cuya posición es de menor energía

para la emisión de 400 nm. Los espectros de excitación de la muestra medidos a baja temperatura (16 K) mostraron diferencias en el borde de absorción que dependen de la longitud de onda de emisión. Un ejemplo de ello es mostrado en la Fig. 9, donde se grafican los espectros de excitación de las líneas de emisión en 1) 495 nm y 2) 460 nm. Consideramos que los cambios observados en la banda de excitación de baja energía de la muestra a temperatura ambiente se deben también al cambio en el borde de excitación, sin embargo, a bajas temperaturas se distingue una estructura en los espectros que podría ser debida a la formación de bandas excitónicas. Los cambios en el borde de excitación son un efecto que se pueden asociar a la diferencia de tamaño de las nanopartículas de PbS [24]. Estos resultados concuerdan con lo observado en los espectros de absorción y en las imágenes obtenidas por TEM.

#### 4. Conclusiones

Utilizando un método de reacción química se sintetizaron partículas de PbS de tamaño nanométrico en cristallitos de zeolita A4 a diferentes temperaturas. Estas nanopartículas mostraron un fuerte corrimiento hacia mayores energías en el borde de absorción como consecuencia de su tamaño nanométrico. Las mediciones de microscopía electrónica de transmisión corroboraron que el tamaño de las partículas de PbS es nanométrico ( $5.2 \pm 2.7$  nm) con la estructura cristalina de la fase cúbica del PbS. A partir de la estimación de  $\Delta E$  en las medidas de absorción óptica, y utilizando un modelo de banda hiperbólica para un confinamiento fuerte, se encontró que el tamaño de las partículas es de 4.08 nm, valor que concuerda aceptablemente con el tamaño promedio obtenido de las imágenes de TEM, siempre que se considere una masa efectiva del orden de  $0.085 m_0$ . La gran magnitud de los corrimientos energéticos, permite calcular estos tamaños de partícula en un régimen de fuerte confinamiento.

#### Agradecimientos

Agradecemos al Dr. R. Machorro M. por las facilidades para realizar las mediciones de reflectancia difusa y la asistencia técnica de I. Gradillas-Martínez y F. Ruiz-Medina (CCMC-UNAM-Ensenada BC) así como a M.A. Hernández-Landaverde y J.E. Urbina-Álvarez.

1. N. Herron y D.R. Corbin, *Inclusion Chemistry with Zeolite: Nanoscale Material by Design* (Kluwer Academic Publishers, 1995).
2. D.W. Breck, *Zeolites Molecular Sieves* (Wiley, New York, 1974).
3. Mérida Sotelo Lerma, Tesis Doctoral, CICESE (1998).
4. Y. Wang y N. Herron, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 525.
5. Al.L. Efros y A.L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* **16** (1982) 772.
6. T. Okuno, A. Lipovski, T. Ogawa, I. Amagai y Y. Masumoto, *J. Lumin.* **87** (2000) 491.
7. Y. Wang, A. Suna, W. Mahler y R. Kasowski, *J. Chem Phys.* **87** (1987) 7315.
8. R. Ochoa Landín *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids.* **64** (2003) 2245.

9. N. Herron *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 530.
10. W. Chen, Z. Wang, Z. Lin, J. Qian y L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1990.
11. L.S. Li *et al.*, *Langmuir* **13** (1997) 6183.
12. L. Guo *et al.*, *J. Lumin.* **82** (1999) 111.
13. A.K. Dutta, T. Ho, L. Zhang y P. Stroeve, *Chem Mater.* **12** (2000) 1042.
14. S. Wang y S. Yang, *Langmuir* **16** (2000) 389.
15. A.A. Lipovskii, E.V. Kolobkova, A. Olkhovets, V.D. Petrikov y F. Wise, *Physica E* **5** (2000) 157.
16. K.K. Nanda, F.E. Kruis, H. Fissan y M. Acet, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 2315.
17. J.L. Machol y F.W. Wise, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 2819.
18. T.D. Krauss y F.W. Wise, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 9860.
19. L. Guo *et al.*, *Opt. Mat.* **14** (2000) 247.
20. M. Sotelo Lerma, M.A. Quevedo López, R.A. Orozco Terán, R. Ramírez Bon y F.J. Espinoza Beltrán, *J. Phys. Chem.Solids* **59** (1998) 145.
21. N. Tohge, G.S. Moore y J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **63** (1984) 95.
22. I. Kang y F.W. Wise, *J. Opt. Soc. Am. B* **14** (1997) 1632.
23. Y. Wang, A. Suna, W. Mahler y R. Kawoski, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 7315.
24. M.J. Fernee, A. Watt, J. Warner, N. Heckenberg y H. Rubinstein-Dunlop, *Nanotechnology* **15** (2004) 1328.