

Universidad de El Salvador
Facultad de Ciencias Naturales y Matemática
Escuela de Física



Trabajo de graduación

“Síntesis y caracterización de nanoestructuras semiconductoras de Seleniuro de Cadmio (CdSe)”

Presentado por

Br. Daniel Enrique Vásquez González

Para optar al grado de

Licenciado en Física

Docente director

Dr. Carlos Ernesto Rudamas Flores

Ciudad Universitaria, Noviembre de 2014

Aprobación de docente director:

Prof. Dr. Carlos Ernesto Rudamas Flores

AUTORIDADES UNIVERSITARIAS

RECTOR:

Ing. Mario Roberto Nieto Lovo

SECRETARIA GENERAL:

Dra. Ana Leticia Zavaleta de Amaya

FISCAL GENERAL:

Lic. Francisco Cruz Letona

DECANO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y
MATEMÁTICA:

M. Sc. Martín Enrique Guerra Cáceres

DIRECTOR DE LA ESCUELA DE FÍSICA:

M. Sc. Victor Laureano Cortez Lara

Ciudad Universitaria, Agosto 2014

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por el Consejo de Investigaciones Científicas de la Universidad de El Salvador (CIC-UES), con los proyectos:

- **05.31.** Espectroscopia óptica de absorción diferencial (DOAS) para la medición de la contaminación atmosférica en El Salvador.
- **09.20.** Preparación y caracterización de nano-estructuras semiconductoras para aplicaciones fotovoltaicas en El Salvador

Se agradece al grupo de investigación del profesor Carlos Rudamas, en especial al Dr. Carlos Rudamas. También, se le agradece al grupo de investigación de quantum dots de El Salvador, a La Lic. Reina Galdamez por el tiempo dedicado a la revisión del presente trabajo y al Lic. Salvador Castillo, por la ayuda constante para los análisis de las muestras en los laboratorios de la Facultad de Química y Farmacia; Dr. Salvador Miranda, ex-director del Centro de Investigaciones y Desarrollo en Salud (CENSALUD) por permitirnos utilizar las instalaciones y equipo necesario; al M. Sc. Victor Cortez, director de la Escuela de Física y M. Sc. Martín Guerra, decano actual de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas; por autorizar los permisos necesarios para ingresar a la Universidad de El Salvador en días no hábiles. También, se agradece a la Br. Marylin Elizabeth López Rivera por la elaboración en la revisión de figuras y diagramas de bloques para las técnicas experimentales, que se han utilizado en este trabajo; a la Lic. Delmy Hernández por facilitar el préstamo de equipo y materiales, en la Facultad de Química y Farmacia.

Índice general

Agradecimientos	I
Índice general	II
Índice general	II
Índice de figuras	IV
Índice de tablas	VI
Resumen	VII
1. Fundamento teórico	1
1.1. Propiedades estructurales del CdSe. (Bulk)	1
1.2. Propiedades electrónicas del CdSe. (Bulk)	2
1.3. Excitones.	3
1.4. 3Dimensiones A 0Dimensiones (Cambios electrónicos y ópticos)	5
1.5. Síntesis por descomposición térmica ò técnica de Lamer-Dinegar.	6
1.6. Interacción de la radiación con la materia.	7
1.6.1. Absorción.	9
1.6.2. Fotoluminiscencia.	9
1.7. Calculo del tamaño promedio de las partículas.	11
1.8. Ancho máximo a media altura (Full Width at Half Maximun:FWHM).	11
1.9. Eficiencia cuántica luminiscente.	12
1.10. Antecedentes y estado del conocimiento	13

2. Experimento	19
2.1. Caracterización de QDs coloidales de CdSe.	19
2.1.1. Espectroscopia de absorción	19
2.1.2. Fotoluminiscencia.	20
2.1.3. Fabricación de los QDs de CdSe.	20
3. Resultados y discusión	23
3.1. Absorción de QDs	23
3.2. Fotoluminiscencia de QDs	27
3.3. Calculo del tamaño promedio de las partículas.	31
3.4. Ancho máximo a media altura (Full Width at Half Maximun:FWHM).	32
3.5. Eficiencia cuántica luminiscente (QYs).	34
4. Conclusiones y recomendaciones	36
4.1. Conclusiones	36
4.1.1. Absorción.	36
4.1.2. Fotoluminiscencia.	36
4.1.3. Calculo del tamaño promedio de las partículas.	37
4.1.4. Ancho máximo a media altura (Full Width at Half Maximun:FWHM).	37
4.1.5. Eficiencia cuántica luminiscente (Quantum Yield Luminescent:QY).	38
4.2. Recomendaciones	38
Bibliografía	39

Índice de figuras

1.1. Modelo atómico de la estructura del CdSe.	1
1.2. Esquema de los niveles energéticos discretos de energía atómica en bandas.	2
1.3. Diagrama de las bandas de energía.	3
1.4. Banda de conducción y valencia de un semiconductor	3
1.5. Esquema de bandas de energía de un semiconductor.	4
1.6. Tipos de excitones.	4
1.7. Diagrama de energía con los diferentes niveles excitonicos	5
1.8. Efectos cuánticos debido a los cambios dimensionales de la estructura cristalina.	6
1.9. Técnica de LaMer-Dinegar.	7
1.10. Interacción de la radiación con la materia.	8
1.11. Diagrama de Perrin-Jablonski.	8
1.12. Sistema de dos niveles de energía.	9
1.13. Valores de FWHM.	12
1.14. Espectros de absorción de CdSe.	15
1.15. Energía del primer estado excitonico.	16
1.16. Espectros de emisión de nanoestructuras de seleniuro de Cadmio.	16
1.17. Emisión de los QDs de seleniuro de cadmio.	17
1.18. Relación entre el FWHM de QDs de CdSe.	17
1.19. Relación entre los máximos de emisión y el tiempo de reacción de las nanoestructuras de Seleniuro de Cadmio.	18
1.20. QYs de la emisión del primer nivel excitonico de nanoestructuras de Telurio de Cadmio	18

2.1. Esquema de montaje experimental de absorción.	19
2.2. Esquema del montaje experimental utilizado para las medidas de fotoluminiscencia.	20
3.1. Espectro de absorción de la muestra M2.	24
3.2. Espectros de absorción de las muestras de la M1 hasta la M10.	24
3.3. Muestra los máximos de los picos de absorción normalizados.	25
3.4. Espectro de absorción con la energía del primer estado excitónico.	26
3.5. Corrimiento de todos los máximos de la energía del primer nivel de los excitones de Cdse.	26
3.6. Espectro de emisión de la muestra M1	27
3.7. Espectros de luminiscencia de las 10 muestras.	28
3.8. Muestra los máximos de emisión normalizados de nuestras 10 muestras de QDs de CdSe.	28
3.9. Espectro de emisión de seleniuro de cadmio.	30
3.10. Mostramos los corrimientos de los máximos de absorción de nuestras diez muestras.	30
3.11. Muestra la relación entre los Band-Gap Óptico y el radio de los QDs de CdSe.	31
3.12. Relación del FWHM con picos de emisión con nuestras muestras.	33
3.13. Podemos observar que para nuestras primeras 7 muestras.	33
3.14. Muestra la relación de la eficiencia cuántica de los excitones.	34
3.15. Podemos observar el comportamiento de la eficiencia cuántica excitónica con el tamaño.	35

Índice de tablas

1.1. Tipos de luminiscencia.	10
1.2. Tiempos característicos de las transiciones internas.	10
3.1. Muestra los tamaños de los QDs de CdSe	31
3.2. Diferentes FWHM de los picos de emisión	32
3.3. Eficiencia cuántica	34

Resumen

Este trabajo está dividido en seis capítulos y contiene las partes que estipula el “Normativo de trabajos de graduación de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática”. El desarrollo de las nanopartículas semiconductoras conocidas como quantum dots (QDs) ha evolucionado en las dos últimas décadas del área de la ciencia de los materiales a las aplicaciones biológicas y clínicas. Los QDs están emergiendo como una nueva clase de marcadores luminiscentes con especial luminosidad, resistencia a la fotodestrucción y emisión multicolor. Los QDs son un tipo especial de semiconductor (por ejemplo, CdSe, PbS...) caracterizados por su pequeño diámetro, entre 2nm y 10nm.

Las aplicaciones de los QDs son muy diversas. Estos pueden ser utilizados como marcadores fluorescentes biológicos y en la fabricación de dispositivos opto-electrónicos como las celdas solares de alta eficiencia. En nuestro trabajo sintetizamos y caracterizamos los QDs de CdSe para poder conocer el tamaño de los QDs, el fenómeno de confinamiento cuántico, el Ancho total de la mitad de la altura máxima y la eficiencia luminiscente.

Capítulo 1

Fundamento teórico

1.1. Propiedades estructurales del CdSe. (Bulk)

En la naturaleza podemos encontrar los materiales en fase solida, que se pueden dividir en dos categorías: los amorfos y los cristalinos [1]. Para los amorfos los átomos o moléculas pueden estar enlazados con bastante firmeza entre sí; pero poseen poca o ninguna periodicidad geométrica, en la forma en que los átomos están acomodados en el espacio. Las sustancias cristalinas se caracterizan por una periodicidad perfecta en su estructura atómica. Estos materiales pueden cristalizar en la estructura del diamante y la zinc blenda como es el caso del CdSe.

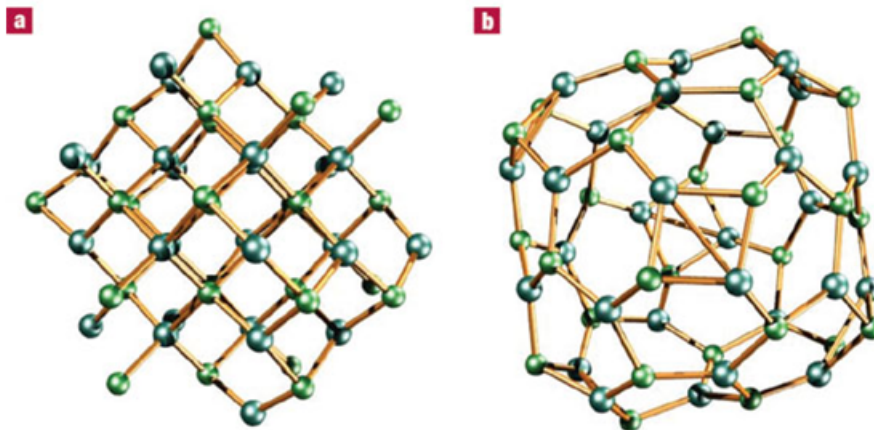


Figura 1.1: Modelo atómico de la estructura del CdSe. a) Modelo basado en la estructura wurtzite bulk de CdSe. b) en contraste, la estructura calculada por Kasuya y colegas[2].

1.2. Propiedades electrónicas del CdSe. (Bulk)

A medida que disminuimos la distancia interatómica de los átomos aparecen bandas de energía continuas, esto se debe a que las bandas de energía de los átomos de cada uno de ellos se traslapan como lo muestra la figura 1.2.

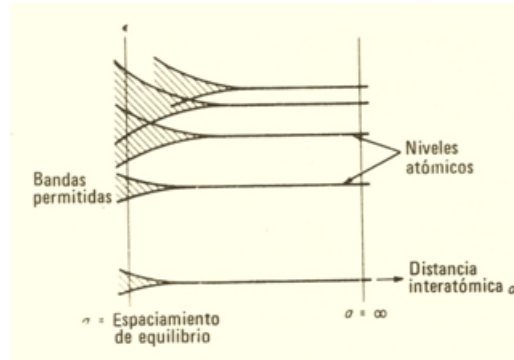


Figura 1.2: Esquema de los niveles energéticos discretos de energía atómica en bandas, conforme los átomos aislados se combinan en una red cristalina[1].

En la naturaleza los cristales de acuerdo a sus propiedades eléctricas pueden ser aislantes conductores y semiconductores, para poder explicar estos fenómenos utilizamos la teoría de bandas de energía. Esta teoría nos dice que en cada cristal existen para los electrones diferentes niveles energéticos. En el último nivel energético o la última banda de energía puede estar vacía, llena o semi-llena. Para un aislante la penúltima banda energética se encuentra llena de electrones y la última vacía, pero la banda intermedia o mejor dicho la banda de energía prohibida (band-gap) es tan ancha como para poder vencerla, a temperaturas físicamente alcanzables. Entonces todas las bandas están ya sea llenas o vacías y no puede fluir una corriente de electrones libres [1]. El band-gap del CdSe Bulk es aproximadamente de 1.7eV. En un conductor, si el número de electrones de un cristal no basta para llenar por completo la banda de energía más elevada, sino que la deja llena solo en parte, muchos de ellos pueden comportarse como electrones y servir como carga o portadores de carga como se ilustra en la figura 1.3 C). Si la banda prohibida es menor a 4 eV y al excitar térmicamente el cristal los electrones de la banda de valencia saltan a la banda de conducción generándose así el flujo de corriente eléctrica por medio del flujo de los electrones por conducción de huecos. A estos llamamos semiconductores los cuales ilustramos en la figura 1.3.

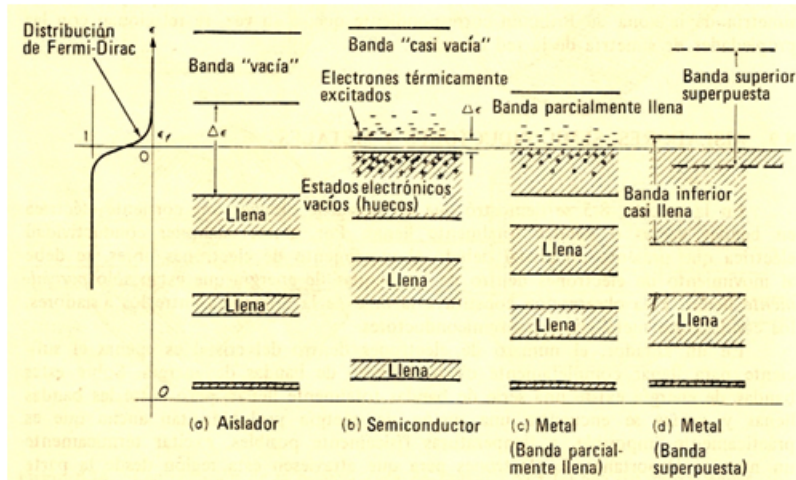


Figura 1.3: Diagrama de las bandas de energía de a) un aislador, b) un semiconductor, c) un conductor metálico (banda parcialmente llena) y d) un conductor metálico (bandas superpuestas)[1].

El semiconductor es una sustancia cristalina que tiene una estructura de bandas de energía en la que una banda de estados electrónicos, completamente llena a la temperatura cero, se separa de otra que está totalmente vacía al cero absoluto, por medio de una región angosta de band-gap.[1]. En el cero absoluto es un aislante perfecto ya que no cuenta con bandas parcialmente llenas como lo muestra la figura 1.4. [1]

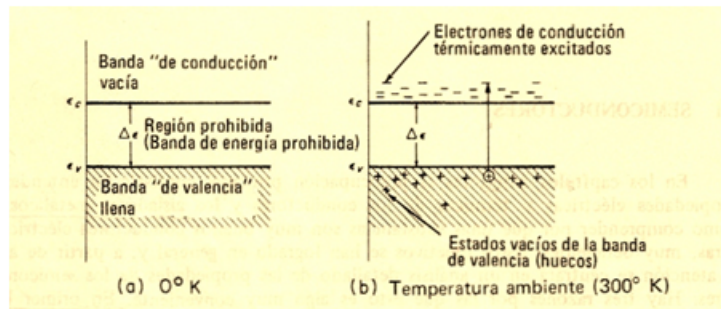


Figura 1.4: Banda de conducción y valencia de un semiconductor(a) al cero absoluto, (b) a la temperatura ambiente, mostrando electrones y huecos térmicamente excitados[1].

1.3. Excitones.

Cuando en un semiconductor excitamos con fotones con menor longitud de onda que la banda prohibida entonces los electrones de la banda de valencia pasan a la banda de conducción creándose así las interacciones electrón- hueco, para regresar esos electrones a su estado basal (banda de valencia) tienen que emitir un fotón con mayor longitud de onda que la absorbida

debido a las transiciones internas en la banda de conducción. Cuando esos electrones no regresan a la banda de valencia e interactúan electrostáticamente desde la banda de valencia con un hueco de la banda de conducción y viceversa entonces da origen a los excitones. Los excitones se desplazan dentro del cristal con energía excitónica, pero eléctricamente neutro [3].

Debido a que el electrón tiene una carga negativa y al hueco se le asocia una carga positiva. La energía de un excitón puede ser medida por tres caminos: 1. En transiciones ópticas desde la banda de valencia, por las diferencias entre las energías requeridas para crear un excitón y la energía para crear un electrón libre y un hueco libre.

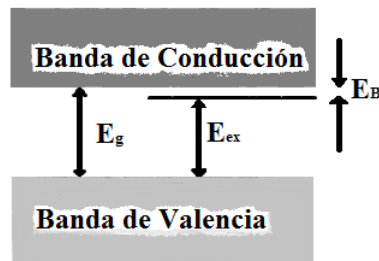


Figura 1.5: Esquema de la banda de valencia, la banda de conducción, la energía prohibida y la energía del excitón[4].

2. En recombinación luminiscente, por la comparación de la energía de la recombinación lineal libre electrón-hueco con la energía de la recombinación lineal del excitón. 3. Por la foto-ionización de excitones, para formar portadores de carga libres. Esta es una dificultad experimental que requiere una alta concentración de excitones; esto ha sido realizado por un grupo GE en Moscú usando radiación de onda milimétrica [3].

Los excitones los podemos clasificar en dos diferentes límites de aproximación, uno por frenkel en el que el excitón es pequeño y fuertemente atado, y el otro por mott y wannier en que el excitón es débilmente atado, con un electrón-hueco separado grandemente en comparación con la constante de red. [3].

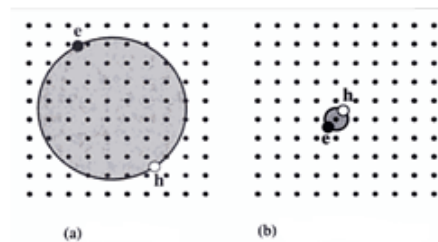


Figura 1.6: a) Excitón de Wannier-Mott y b) Excitón de Frenkel [5].

Los niveles energéticos excitónico del cristal bulk y los de las nanoestructuras conductoras no varían por lo que fácilmente podemos conocer la energía de las nanoestructuras semiconductoras y así su radio. Como el excitón puede tener estados excitados, la radiación debida a la recombinación excitónica puede consistir de una serie de picos estrechos correspondientes a las transiciones de los estados excitados [5].

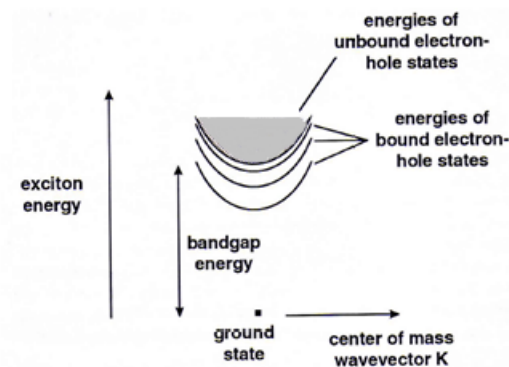


Figura 1.7: Diagrama de energía con los diferentes niveles excitónicos [4].

Casi todos los excitones en semiconductores y en nanoestructuras son del tipo Wannier-mott[5]. Las energías de estos excitones anda entre 0.01 eV. y a 0.025 eV. a temperatura ambiente[5].

1.4. 3Dimensiones A 0Dimensiones (Cambios electrónicos y ópticos)

En las estructuras semiconductoras Bulk los átomos forman una red infinita en la que se produce un solapamiento de orbitales moleculares, formándose un continuo de niveles de energía electrónica ligantes (BV) y uno de niveles antiligantes (BC). En los QDs, se pierde la estructura de niveles de energía con espaciado despreciable que se produce en el bulk y aparece el fenómeno de cuantización debido a que los niveles energéticos ó la densidad de los estados energéticos se vuelven discretos, presentándose una situación intermedia entre la forma molecular y el bulk. Además, aumenta el band-gap (E_g) convirtiéndose en el gap-óptico. Se producen también efectos de confinamiento cuántico. Los quantum dots de seleniuro de cadmio tienen un radio en un rango de 1 a 10nm.

En la figura 1.8 podemos observar la evolución del cristal bulk hasta QDs, en la primera fila de la figura podemos ver el confinamiento de los portadores de carga, al confinar en una

dimensional pasamos de bulk a lamina cuántica, en dos dimensiones a un hilo cuántico y en las tres dimensiones al QDs. En la fila inferior de la figura podemos observar los cambios de la densidad de estados energéticos, desde el bulk hasta el QDs, estas densidades de estados energéticas con una proporcionalidad directa a la 0.5 se convierte en una densidad de estados energéticos discretos manifestándose así el fenómeno de confinamiento cuántico.

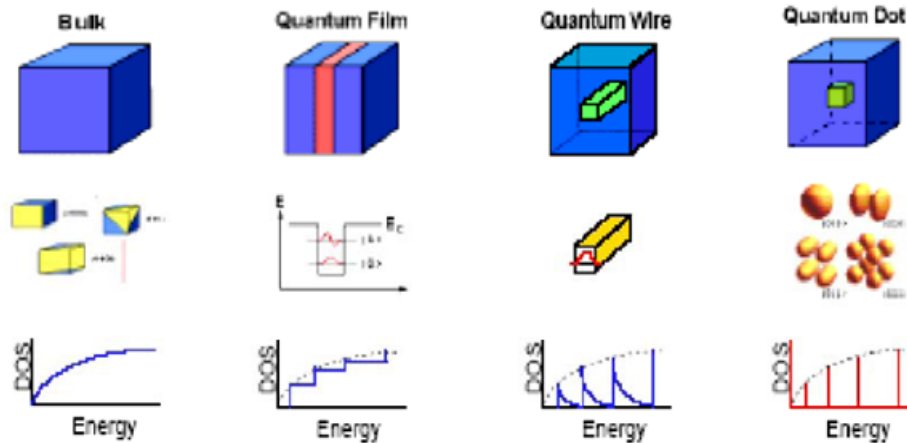


Figura 1.8: Efectos cuánticos debido a los cambios dimensionales de la estructura cristalina. Cambios de los niveles de energía y la densidad electrónica de la estructura bulk a quantum dots cambiando de esta forma también las propiedades ópticas y electrónicas del material semiconductor[6].

1.5. Síntesis por descomposición térmica o técnica de Lamer-Dinegar.

Existen muchos métodos para crecer nanoestructuras cristalinas, entre los más conocidas se encuentran los métodos térmicos: Deposición a vapor físico (PVD), Deposición a vapor químico (CVD) y por el método químico de Lamer-Dinegar desarrollado en 1950. Siendo este último el método de nuestra síntesis. Una de las ventajas de Lamer-Dinegar es el alto control de crecimiento de los nanocristales y la facilidad de ejecución del método. En este procedimiento se inyectan los precursores de las nanopartículas por encima de una temperatura crítica, provocando su nucleación. Seguidamente se procede a su enfriamiento hasta la temperatura de crecimiento para la cual la formación de núcleos es mucho menos favorable. Este proceso se hace en presencia de una sustancia química normalmente orgánica llamada ligando que controla y limita el crecimiento de los nanocristales. Los ligandos se encuentran unidos a su superficie y determinan las propiedades químicas de la nanopartícula, como son su solubilidad (para mantenerlas en forma coloidal, por ejemplo) y su reactividad con otras moléculas (proteínas, ADN...), lo que es de gran importancia para aplicaciones en nanomedicina, por

ejemplo[7] .

En la figura 1.8 podemos describir el método de Lamer-Dinegar, esta método consiste en mezclar dos soluciones sobresaturadas, en la parte A de la figura mostramos la relación entre la concentración de las soluciones y el tiempo de crecimiento de las nanoestructuras donde el tiempo cero comienza con la inyección de las dos soluciones, comenzando instantáneamente la formación de los núcleos de los QDs llamándose este proceso nucleación, hay un punto cuando comienzan a bajar las concentraciones de sobresaturación de las soluciones precursoras llegando a un limite de nucleación llamado umbral y da comienzo al proceso de crecimiento de los QDs, y ya en la ultima etapa donde las concentraciones están muy bajas los nanocristales mas grandes absorben a los de menor tamaño llamándole a este proceso ostwald-ripening.

En la parte B de la figura esta el montaje de inyección de las dos soluciones precursoras con su respectivo termómetro.

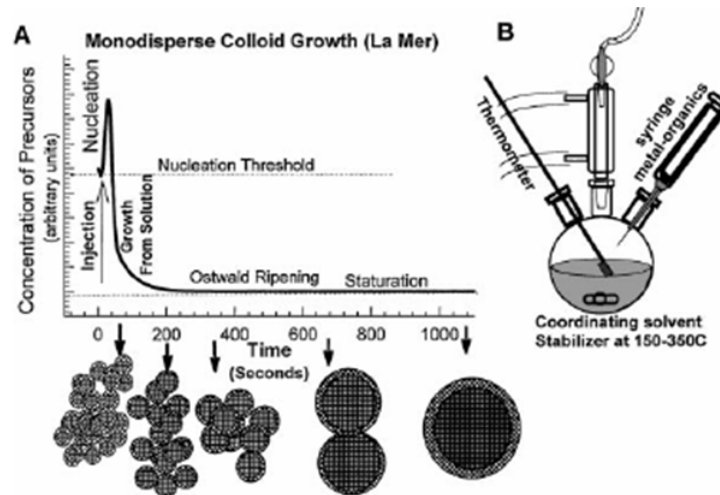


Figura 1.9: Esquema de la Técnica de LaMer-Dinegar [8].

1.6. Interacción de la radiación con la materia.

Cuando ondas electromagnéticas inciden sobre un sistema molecular, pueden manifestarse los fenómenos de absorción, fotoluminiscencia, dispersión (véase figura 1.10). La absorción o absorbancia es la relación entre la intensidad de luz incidente $I(\lambda_0)$ con la intensidad de luz transmitida $I(\lambda)$, la fotoluminiscencia es el emisión de luz cuando hay una recombinación en los estados electrónicos y la dispersión que puede ser de dos tipos Mie y Rayleigh, la dispersión Mie surge cuando la longitud de onda dispersada es aproximadamente igual al diámetro de las moléculas ($\lambda' \approx \lambda$) , Rayleigh cuando la longitud de onda dispersada es

mucho mayor que el diámetro de las moléculas ($\lambda' \gg \lambda$) y por último la difusión Raman que son las longitudes de ondas onda difundida es igual que la incidente ($\lambda' = \lambda$).

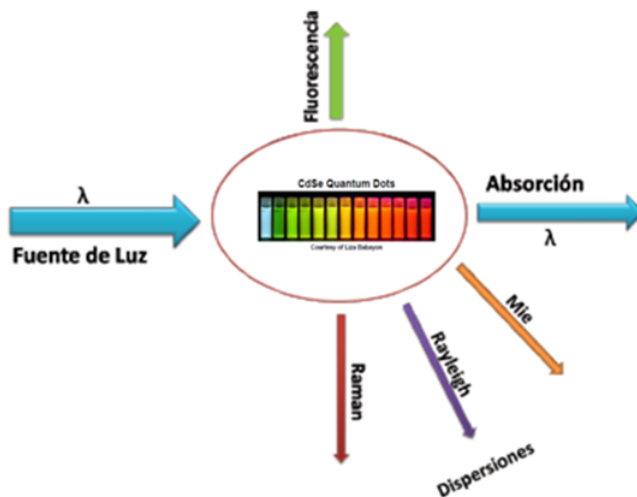


Figura 1.10: Interacción de la radiación con la materia. Luz incidente $I(\lambda_0)$ y λ_0 , luz Transmitida $I(\lambda)$, Fotoluminiscencia $\lambda > \lambda_0$, dispersión Mie ($\lambda' \approx \lambda$), dispersión Rayleigh ($\lambda' \gg \lambda$). D: Molécula/diámetro de partículas. Difusión Raman ($\lambda' = \lambda$), imagen realizada por Edwin A. Pérez V.

El principio físico del fenómeno de absorción y luminiscencia se describe con el diagrama Perrin-Jablonski a continuación.

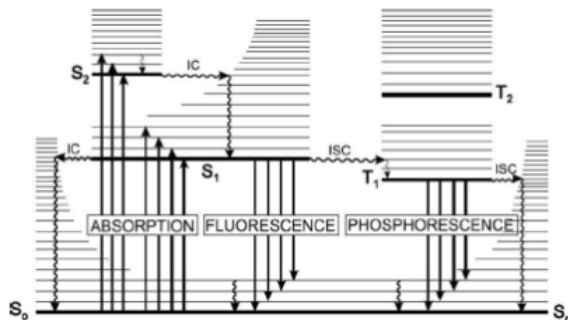


Figura 1.11: Diagrama de Perrin-Jablonski [11], S_0 ; S_1 ; S_2 : estados electrónicos singlet, IC: conversión interna, ISC: intersystem crossing, T_1 ; T_2 : estados triplet. Las líneas menos intensas que están entre los estados electrónicos singlet y triplet representan estados vibracionales, entre los estados vibracionales hay estados rotacionales, imagen tomada de Atkins, Physical Chemistry 8th ed., Oxford University Press, United State.

Inciendiendo luz sobre un sistema molecular, éste podría absorber ciertas longitudes de onda (véase figura 1.10) necesaria para pasar de un estado de menor energía a uno mayor (transición electrónica) (véase figura 1.11). Para que el fenómeno de la absorción se lleve a cabo,

la radiación electromagnética tiene que cumplir con la condición de Bohr $E_1 - E_0 = h\nu$ [9,10] .

Una transición electrónica consiste en el salto de un electrón, de una molécula que se encuentra, en el estado electrónico E_0 , a otro estado electrónico E_1 ($E_0 < E_1$) esto lo hace mediante la absorción de fotones (véase figura 1.12).

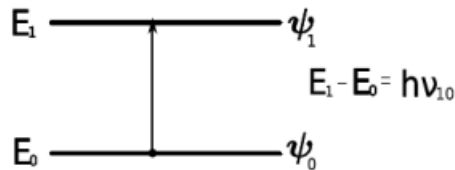


Figura 1.12: Sistema de dos niveles de energía, imagen realizada por Edwin A. Pérez V.

La luminiscencia es la emisión de un fotón desde un estado excitado a un estado basal como lo muestra el diagrama de Perrin-Jablonski en la figura 1.11.

1.6.1. Absorción.

La absorción de un fotón por una molécula, produce una transición electrónica. Cuando un electrón salta de menor energía E_1 , a otro estado de mayor energía E_2 [12].

$$I(\lambda) = I(\lambda_0)e^{[-\sigma(\lambda)\rho s]} \quad (1.1)$$

Donde $I(\lambda_0)$ representa la intensidad inicial, $I(\lambda)$ la intensidad después de atravesar la porción de materia, λ la longitud de onda, ρ la concentración uniforme del material, s el camino óptico recorrido, σ representa la sección eficaz de absorción, la cual es característica de cada material.

1.6.2. Fotoluminiscencia.

Luminiscencia es el proceso de emisión de luz que acompaña a la recombinación espontánea de una molécula, desde el estado excitado hasta un nivel de menor energía [13]. Existen distintas clases de clasificar la luminiscencia y todo depende del modo en el cual se excite el sistema [14,15,16].

Fenómeno	Modo de excitación
Fotoluminiscencia	Absorción de Luz (fotones)
Radioluminiscencia	Radiación ionizante (rayos X, alfa, gamma y beta)
Catodoluminiscencia	Rayos catódicos (haz de electrones)
Electroluminiscencia	Campo eléctrico
Termoluminiscencia	Calefacción después de un almacenamiento de energía
Quimioluminiscencia	Procesos químicos (ejemplo, la oxidación)
Bioluminiscencia	Procesos bioquímicos
Triboluminiscencia	Fricción y fuerzas electroestáticas
Sonoluminiscencia	Ultrasonidos

Tabla 1.1: Se resumen los tipos de luminiscencia, imagen tomada de B. Valeour, Molecular Fluorescencia: Principles and Applications [14].

En este trabajo utilizaremos el primero de los tipos de luminiscencia. La fotoluminiscencia (PL) es un fenómeno que se da por la absorción de luz [14,15] y después de un tiempo (orden entre $10\text{exp} - 10\text{seg.}$ a $10\text{exp} - 7\text{seg.}$) hay una emisión de energía que es debida a la recombinación, de los electrones excitados (véase cuadro 2). En el fenómeno de la fotoluminiscencia están involucrados otros fenómenos como la fluorescencia y la fosforescencia, éstos fenómeno pueden explicar claramente como se muestra en el diagrama de Perrin Jablonski (véase figura 4) [14]. Los procesos que se muestran en el diagrama de Jablonski es absorción de fotones, conversión interna, fluorescencia, cruce intersistémico, fosforescencia, fluorescencia retardada y transiciones triplet-triplet [15,16]. Dichos procesos surgen en un tiempo muy corto (véase tabla 2).

Proceso	Tiempo
Absorción	$10\text{exp}-15$ s
Relajación vibracional	$10\text{exp}-12$ s – $10\text{exp}-10$ s
Tiempo en el estado excitado S1	$10\text{exp}-10$ s – $10\text{exp}-7$ s (fluorescencia)
Cruce intersistémico	$10\text{exp}-10$ s – $10\text{exp}-8$ s
Conversión interna	$10\text{exp}-11$ s – $10\text{exp}-9$ s
Tiempo en el estado excitado T1	$10\text{exp}-6$ s – 1 s (fosforescencia)

Tabla 1.2: Tiempos característicos de las transiciones internas, imagen tomada de B. Valeour, Molecular Fluorescencia: Principles and Applications. [14].

La conversión interna es una transición no radiativa entre dos estados electrónicos [12]. Fluorescencia es la emisión de fotones que acompaña la recombinación de $S_1 - S_0$. El cruce intersistémico es una transición no radiativa entre estados electrónicos de distinta multiplicidad. La fosforescencia es la emisión de fotones que acompaña la recombinación $T_1 - S_0$ [14].

1.7. **Calculo del tamaño promedio de las partículas.**

Una de las tantas lecturas que nos generan los máximos de los espectros de absorción y emisión son las energías del gap de cada uno de la muestras de las nanoestructuras de seleniuro de cadmio.

Modelo de masa efectiva

Para calcular el tamaño promedio de las partículas se utilizó el modelo de masa efectiva. Suponiendo que nuestras nanoestructuras presentan una simetría esférica podemos utilizar la siguiente ecuación [17] :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8a^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (1.2)$$

De donde podemos despejar a para calcular el radio de las partículas:

$$a = h \left[\frac{1}{8\Delta E_g} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.3)$$

ΔE_g es el desplazamiento del Band Gap óptico de los QDs de CdSe con respecto al Band Gap óptico de CdSe másico (Bulk), h es la constante de Plank, y m_e y m_h son las masas efectivas del electrón y del hueco [17].

1.8. **Ancho máximo a media altura (Full Width at Half Maximun:FWHM).**

La anchura total a la mitad del máximo de los espectros de fotoluminiscencia nos indica la calidad de nuestras nanoestructuras con respecto a la monodispersividad de nuestras muestras de CdSe.

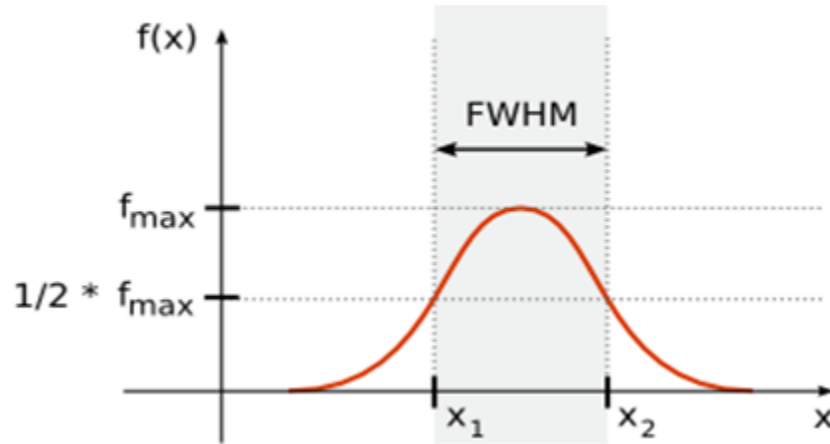


Figura 1.13: Los valores pequeños de FWHM obtenidos nos dicen que las muestras contienen partículas altamente monodispersivas y con una distribución de tamaños promedio baja (alta homogeneidad).

1.9. Eficiencia cuántica luminiscente.

Es definido como la razón entre el número de fotones absorbidos y emitidos por unidad de tiempo a través de la fluorescencia:

$$QY_s = \frac{\text{Fotones Emitidos}}{\text{Fotones Absorbidos}} \quad (1.4)$$

La eficiencia cuántica luminiscente también puede ser descrito por la razón relativa entre el decaimiento radiativo y no radiativo:

$$QY_s = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{nrad}} \quad (1.5)$$

Donde k_{rad} es el número de fotones emitidos radiativamente y k_{nrad} son todas las formas de decaimiento no radiativo desde un estado excitado a un estado basal, no involucra la emisión de un fotón [18].

Existen muchos métodos para poder calcular la eficiencia cuántica luminiscente QY_s , estos van a depender de la fase de la solución en la que se encuentren inmersas las nanoestructuras, del equipo con que se cuenta, etc.

El cálculo del QY_s absoluto requiere de un equipo muy sofisticado por lo cual nosotros utilizaremos un método por comparación relativo con un cloroformo conocido llamados Dye. Estos cloroformos son mas comúnmente conocidos como marcadores luminiscentes ó solucio-

nes estándar para los que el QYs ya es conocido.

El método por comparación es un método que se adapta a nuestras condiciones, Este método se basa sobre el hecho que debemos cuantificar la misma ecuación desconocida a. Para diferentes soluciones comparándolas bajo idénticas condiciones de excitación [19]. El dye debe de ser seleccionado de acuerdo al rango de excitación, este debe de coincidir con el rango de excitación de las nanoestructuras.

La ecuación para estimar el QYs fotoluminiscente por el método por comparación está dada por:

$$QY_{s_{CdSe}} = QY_{s_{Dye}} \frac{A_{CdSe}}{A_{Dye}} \frac{F_{Dye}}{F_{CdSe}} \frac{n_{CdSe}^2}{n_{Dye}^2} \quad (1.6)$$

Donde $QY_{s_{Dye}}$ es el QYs de la solución estándar, A_{CdSe} es el área bajo la curva de espectro de emisión, A_{Dye} es el área bajo la curva de el dye, F_{Dye} es la fracción de luz absorbida del dye, F_{CdSe} es la fracción de luz absorbida de los QDs, n_{CdSe} es el índice de refracción de el octadeceneo que es la solución de nuestras nanoestructuras y n_{Dye} es índice de refracción de la solución del dye que es tolueno.

1.10. Antecedentes y estado del conocimiento

- Los Quantum Dots fueron descubiertos a principio de los años 80 por Alexei Ekimov [20], posteriormente Louis Brus consiguió utilizarlos en solución, aunque fue Mark Reed quien acuñó el término “Quantum Dots” [21].
- Las aplicaciones más prometedoras de la nanotecnología se relacionan con producción agrícola, alimentos transgénicos, procesamiento de alimentos, tratamiento y depuración de aguas, monitorización de la salud, diagnóstico y cribaje de enfermedades, sistemas de administración de fármacos, remediación de la contaminación atmosférica, detección y control de plagas, control de desnutrición en lugares pobres, construcción, almacenamiento, producción y conversión de energía, informática, armamento y sistemas de defensa [22,23].
- Países en vías de desarrollo ya destinan importantes recursos a la investigación en nanotecnología. La nanomedicina es una de las áreas que más puede contribuir al avance sostenible del tercer mundo, proporcionando nuevos métodos de diagnóstico y cribaje de enfermedades, así como mejores sistemas para la administración de fármacos y herramientas para la monitorización de algunos parámetros biológicos. Actualmente,

alrededor de 40 laboratorios en todo el mundo canalizan grandes cantidades de dinero para la investigación en nanotecnología. Unas 300 empresas tienen el término “nano” en su nombre, aunque todavía hay muy pocos productos en el mercado[23].

- Los estudios realizados evidencian su utilidad en campos tan diversos como la biomedicina o la electrónica. Principalmente para la fabricación de transistores, LEDs, emisores láser y placas fotovoltaicas [24,25,26]. Estos estudios hacen prever que en un futuro cercano se normalice su uso en aplicaciones comerciales.
- Sus aplicaciones a la biomedicina como marcadores son muy prometedoras debido a su longitud de onda de radiación única y a su alto coeficiente de extinción. Se ha calculado que los Quantum Dots son 20 veces más brillantes y 100 veces más estables que los marcadores fluorescentes tradicionales [27].
- En el campo de la computación, los puntos cuánticos se postulan como principales candidatos en la computación cuántica, debido a que se puede modificar su flujo de electrones mediante una inyección de corriente [28,29].
- Actualmente en el primer mundo ya se pueden adquirir artículos nano tales como sanitarios, componentes electrónicos, pinturas resistentes al rayado, telas antiarrugas o antimanchas y lociones solares, entre otros. El volumen de productos desarrollados mediante nanotecnología es hoy del 0,1 % del total de manufacturas, pero en la próxima década ascenderá al 15 %. Se estima que tal aumento ocurrirá en áreas como medicina, farmacia, materiales, informática, instrumentos de medición, producción y almacenamiento de energía [30].
- El principal inconveniente en este campo es que las partículas de Seleniuro de Cadmio han resultado ser demasiado nocivas para realizaciones in vivo, aunque se continúa trabajando en esta línea investigando con materiales distintos [31].
- Se discute actualmente Las ventajas de utilizar el punto cuántico en la región activa para la absorción de fotones en la parte larga longitud de onda del espectro, lo que lleva a la eficiencia de la célula. © 2001 Instituto Americano de Física
- En la actualidad las soluciones de quantum dots coloidales fluorescentes Son comercializados como materiales ópticos especializados con aplicaciones con marcadores fluorescentes en biología o como diodos emisores de luz orgánicos[32].
- La National Renewable Energy Laboratory, es parte de la NSF-financiado por las energías renovables Ciencia de Materiales Centro de Investigación y de Ingeniería en la

Escuela de Minas de Colorado en Golden, Colorado. El centro se enfoca en los materiales y las innovaciones que de manera significativa tecnologías de impacto de energía renovable.

- ScienceDaily (18 de junio de 2010) -, sugiere una nueva Investigación de nanocristales semiconductores, o puntoscuánticos, dirigido por alquímico Xiaoyang Zhu de la Universidad de Texas en Austin [33].
- Finalmente, la utilización de Quantum Dots en el campo que nos aplica, la fotovoltaica, permitirá fabricar paneles solares a menor coste, mucho más ecológicos y sobretodo con una eficiencia energética mucho mayor. Se prevé alcanzar una eficiencia del 65 % frente al límite teórico del 32 % que presentaban los paneles de primera generación, esto se debe al fenómeno conocido como generación múltiple de excitones (Múltiple Exciton Generation, MEG) [34].
- Muchos investigadores han trabajado con nanoestructuras de seleniuro de cadmio como Elizabeth m. Boatman and George c. Lisensky, ellos trabajaron con nanoestructuras coloidales de CdSe [35], comparan los espectros de absorción como muestra la figura 1.14.

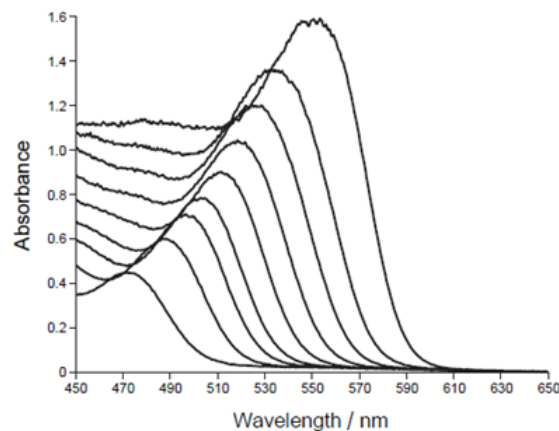


Figura 1.14: Espectros de absorción de CdSe según Elizabeth m. Boatman and George c. Lisensky [35], donde a mayor longitud de onda le corresponden los mayores tamaños de las nanoestructuras.

- Patanjali Kambhampati con los espectros de absorción encuentra la energía del primer estado excitónico de CdSe como lo muestra la figura 1.15 de Patanjali Kambhampati et al en el 2009 con los métodos de aproximación de masa efectiva (EMA) Y Método pseudopotencial empírico (EPM)[36].

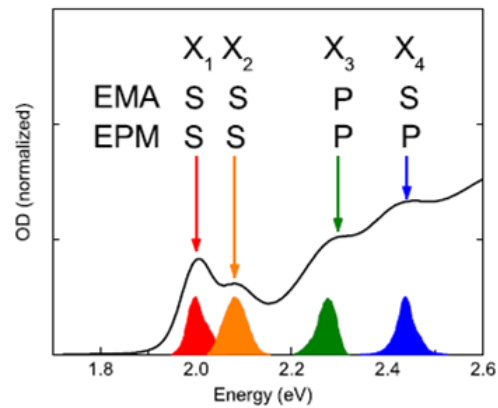


Figura 1.15: Energía del primer estado excitónico de Patanjali Kambhampati et al con un radio de 2.8 nm[36].

- Los investigadores Boatman and George c. Lisensky [35], comparan los espectros de emisión de CdSe como muestra la figura 1.16.

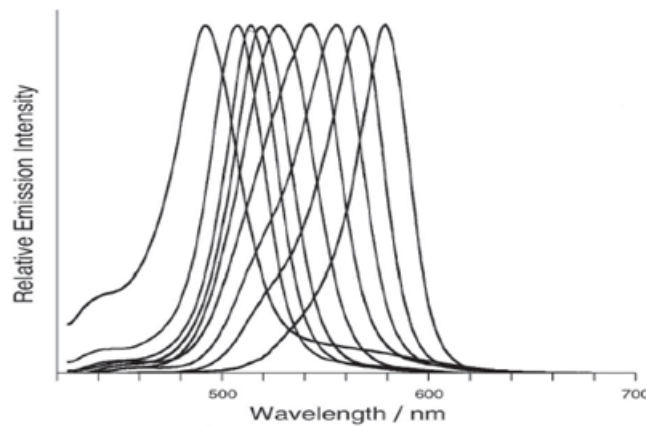


Figura 1.16: Espectros de emisión de nanoestructuras de seleniuro de Cadmio según Elizabeth m. Boatman and George c. Lisensky [35]. Los espectros de emisión están en un rango desde 475 nm a 600 nm aproximadamente.

- V.N. Babentsov. el primer máximo de absorción y de emisión de QDs de CdSe lo asocia a la energía de los excitones del primer nivel energético según lo expresa en la figura 1.17 [37].

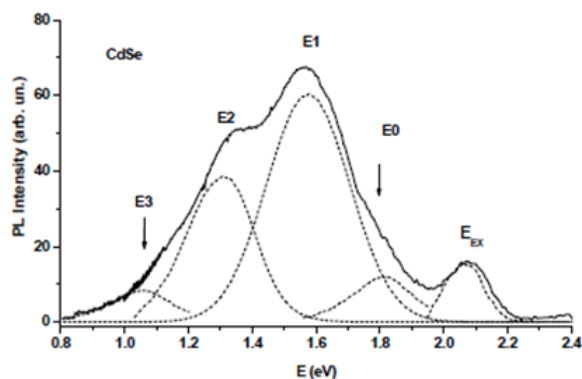


Figura 1.17: Emisión de los QDs de seleniuro de cadmio de 2.5 nm según V.N. Babentsov donde el máximo de emisión de mayor energía lo asocia a la energía del primer estado excitónico.

- Jin Z. Niu et al en la P.R. China Relacionan el FWHM de QDs de CdSe y los diferentes máximos de emisión con diferentes relaciones molares de Se : Cd, usando como precursores ácido oleico y octadeceno [38].

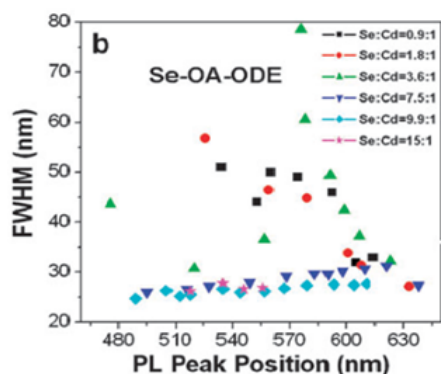


Figura 1.18: Relación entre el FWHM de QDs de CdSe y los diferentes picos de emisión con diferentes relaciones molares de Se : Cd, usando como precursores ácido oleico y octadeceno [38].

- Jin Z. Niu et al en la P.R. China también encuentran la relación entre los máximos de emisión y el tiempo de reacción de las nanoestructuras de CdSe [38].

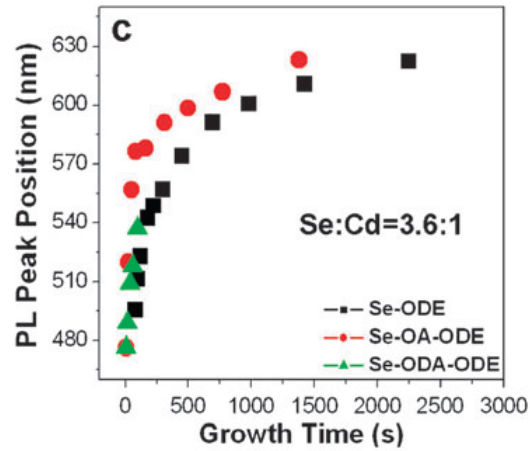


Figura 1.19: Relación entre los máximos de emisión y el tiempo de reacción de las nanoestructuras de Seleniuro de Cadmio[38].

- Laura M. Maestro et al en el 2012 publico la relación entre el QYs de CdTe con respecto al radio de los QDs, Laura M. Maestro advierte que para el CdSe la relación es muy parecida a la del CdTe.

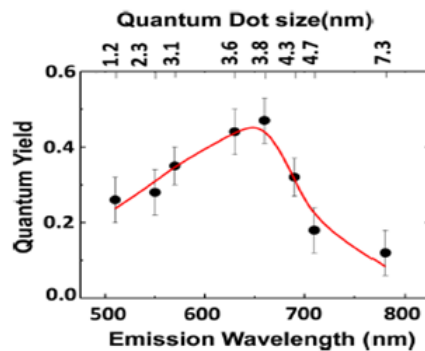


Figura 1.20: QYs de la emisión del primer nivel excitónico de nanoestructuras de Telurio de Cadmio[38].

Capítulo 2

Experimento

2.1. Caracterización de QDs coloidales de CdSe.

2.1.1. Espectroscopia de absorción

Nuestros montajes experimentales realizados en nuestra investigación:

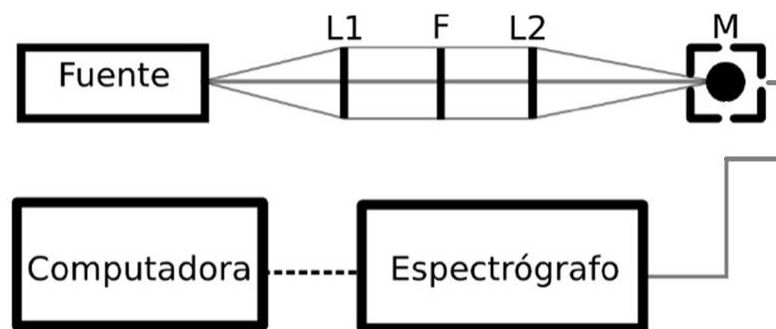


Figura 2.1: Esquema de montaje experimental de absorción. La absorción o absorbancia es la relación entre la intensidad de luz incidente (I_0) con la intensidad de luz transmitida (I), la fotoluminiscencia es el emisión de luz cuando hay una recombinación en los estados electrónicos. Con este método se analiza la intensidad de las bandas de absorción utilizando la ley de Beer-Lambert.

2.1.2. Fotoluminiscencia.

El montaje experimental que se elabora para medir PL es similar al montaje experimental de absorción, con la diferencia que PL se necesita una lámpara de espectro discreto y la colección de luz es a 90° del haz incidente (véase figura 2.2), para evitar colectar otra señal que no sea la emisión de la muestra. La fuente de luz que utilizamos en la presente investigación es una lámpara de mercurio. Se usarán sus líneas espectrales de más baja longitud de onda (líneas que se encuentran entre 320nm-365nm). Para obtener las líneas espectrales se utilizará un filtro que deje pasar las líneas espectrales deseadas, el filtro utilizado en esta investigación es U340. Se medirán las intensidades en función de longitudes de onda.

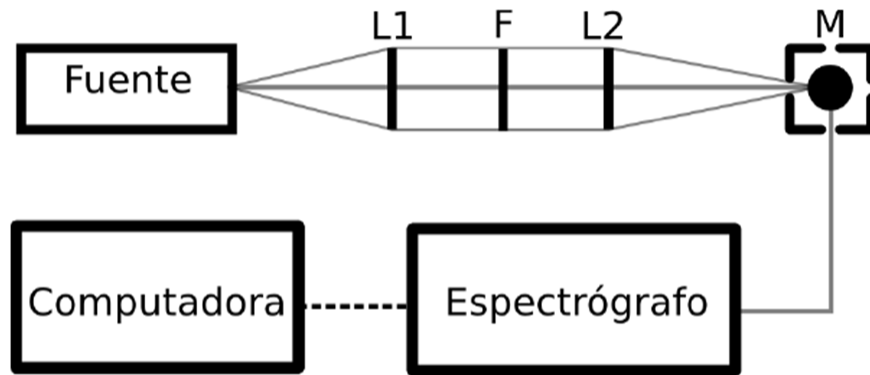


Figura 2.2: Esquema del montaje experimental utilizado para las medidas de fotoluminiscencia. F: Fuente de luz; L: Lentes; F: Filtro pasa banda; M: Cubeta y muestra; FO: Fibra óptica; E: Espectrógrafo; PC: Computadora, imagen realizada por Alejandra Vides Hernández.

2.1.3. Fabricación de los QDs de CdSe.

Para la fabricación de QDs de CdSe se utilizaron dos soluciones, una solución A y una solución B.

1. SOLUCIÓN A:

- 0.4 mL de TRIOTYLPHOSPHINE (TOP).
- 8 mL de OCTADECENO.
- 30 mg de SELENIO (Se).

2. SOLUCIÓN B:

- 13 mg de OXIDO DE CADMIO (CdO).
- 0.6 mL de ÁCIDO OLEICO.
- 8 mL de OCTADECENO.

La solución A se preparo mezclando los reactivos químicos y luego llevándola a 225°C para su solubilidad, dejando la reposar para alcanzar la temperatura ambiente para poder mezclarla con la solución B. La solución B se calentó hasta alcanzar los 225°C, mientras se mantenía dicha temperatura se introdujo la solución A que estaba a temperatura ambiente, dentro del frasco que contiene la solución B, comenzando así la formación de las nanoparticulas de CdSe.

Medidas de seguridad para la síntesis de los QDs de CdSe. Evitar el contacto físico con el óxido de cadmio y seleniuro de cadmio ya que ambos son agentes cancerígenos. CdO, [39]. Se recomienda utilizar para la síntesis, gafas protectora de ojos, cámara extractora de gases, mascara y guantes químicos[39].

Preparación de la solución A. Añadir 20mg de Se y 5mL de octadeceno al frasco redondo de 10mL sobre el hotplate. La inhalación de Se presenta riesgos para la salud por lo cual esto se realizo en una cámara de extracción de gases. Agregamos con la jeringa 0.4mL de trioctylphosphine, Añadimos la barra de agitación magnética. Agitamos y calentamos la solución para disolver completamente el selenio. Enfriamos a temperatura ambiente. Esta solución se preparo con anticipación, se tiene suficiente precursor de selenio para cinco preparados, y se almaceno en un recipiente cerrado, la duración de esta solución sin cambiar sus propiedades químicas y físicas es de al menos 6 meses. **Preparación de la solución B.** Añadimos 13 mg de Acetato de Cadmio al frasco redondo de 25mL, sujeto en una manta calefactora. En el mismo frasco, añadimos con una pipeta 0.6mL de ácido oleico y 10mL de octadeceno. Agitamos el frasco para mezclar los líquidos. Insertamos un termómetro capaz de medir 225°C.

Mezcla de la solución A y B. Calentamos la solución de cadmio. Cuando la temperatura alcance los 225°C, utilizamos un pipeta limpia y seca para transferir rápidamente 1mL de

la solución selenio a temperatura ambiente en la solución de cadmio a 225°C. Retiramos aproximadamente 1mL de la muestra en intervalos frecuentes, utilizando una pipeta Pasteur de vidrio ya que las partículas de CdSe crecen de tamaño. Llevamos un registro de los tiempos de extracción, a partir del momento en que añade el selenio.

De la solución obtenida a partir de la mezcla de la solución A y B se obtuvieron 10 muestras de QDs de CdSe, estas muestras presentan marcadas diferencias en cuanto a su absorción, su emisión y su distribución de tamaños, esto se debe al tiempo de extracción de cada muestra después de mezcladas las soluciones, el tiempo de extracción de cada muestra influye de gran manera en estas propiedades electrónicas y ópticas debido a que a mayores tiempos de extracción corresponden a mayores cristales, lo que se traduce en menores energías electrónicas de emisión lo que es mayores longitudes de onda de absorción. Los tiempos de extracción de las muestras de QDs de CdSe son de 2 segundos para la primera muestra M1 después de añadida la solución A (solución de selenio), de la muestra M2 a la muestra M5 los intervalos de tiempo para la extracción fueron de aproximadamente 10 segundos, de la muestra M6 a la muestra 8 M8 los intervalos de tiempo para la extracción fueron de 20 segundos, y para las muestras M9 y M10 los intervalos de extracción fueron de 40 segundos.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1. Absorción de QDs

En nuestra investigación es de vital importancia la caracterización y el análisis de los espectros de absorción y de emisión de nuestras nanoestructuras de Seleniuro de Cadmio. Estos diferentes espectros nos dieron valiosa información de sus propiedades ópticas y electrónicas. Sus rangos de absorción y emisión, sus diferentes niveles de energía cuantizados, la homogeneidad de las nanoestructuras y su eficiencia cuántica fueron extraídas de cada una de las caracterizaciones de nuestras nanoestructuras de seleniuro de cadmio.

En la figura 3.1 mostramos el máximo de absorción para la muestra M2, con un máximo de absorción a 473 nm. luego se puede observar que comienza absorber a 650nm con una pendiente decreciente hasta 525nm.

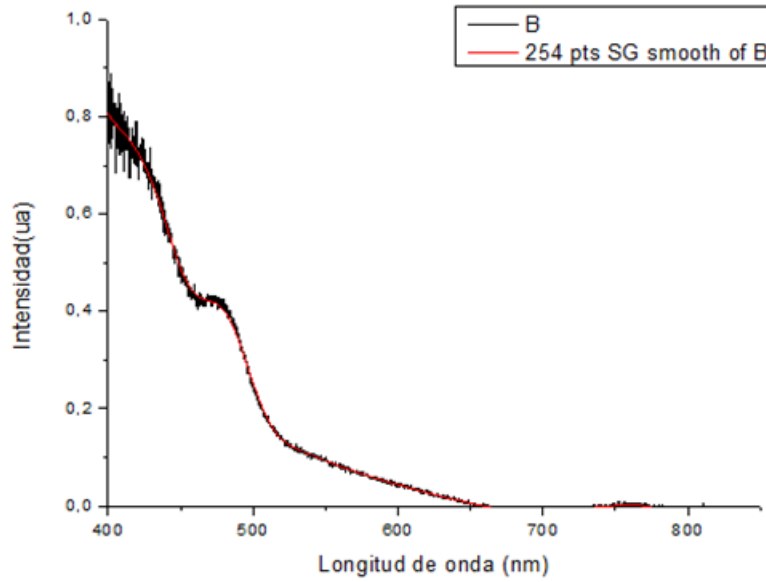


Figura 3.1: Espectro de absorción de la muestra M2.

El máximo de absorción a 473 nm se lo asociamos a la energía del gap-óptico de la muestra M2. También podemos observar unos picos de absorción de 525nm hasta 650nm, esto lo asociamos al solvente octadeceno.

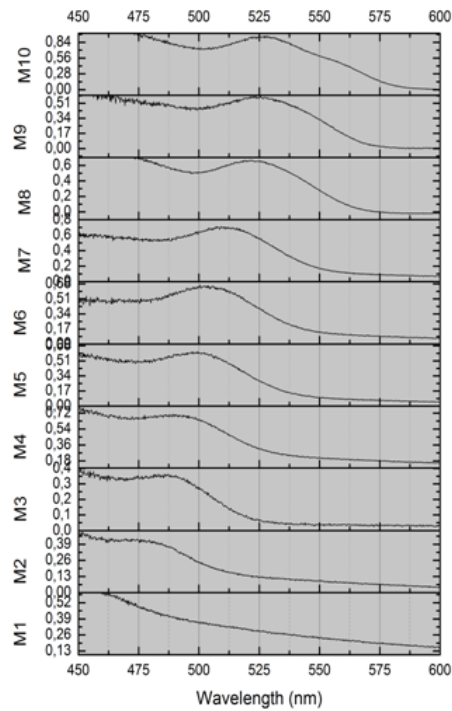


Figura 3.2: Espectros de absorción de las muestras de la M1 hasta la M10, observando un claro corrimiento de los picos máximos de absorción de cada una de las muestras hacia menores energías.

En la figura 3.2 comparamos las diez muestras, es evidente el corrimiento de los máximos de absorción hacia longitudes de onda mas grandes, coincidiendo con los diferentes niveles de energía para diferentes tamaños de los nanocristales.

Podemos observar que para la muestra M1 el máximo de absorción se da aproximadamente a 414,58nm con un máximo de absorción no muy claro, a partir de la muestra M2 a 473,25nm los máximos de absorción aparecen con mayor claridad, de la muestra M5 a 499,1nm hasta la M10 a 528,4 nm los máximos de absorción se definen claramente. Esto lo asociamos a que según el método de Lamer Dinegar a medida que transcurre el tiempo se estabiliza el proceso de crecimiento porque se llega al ostwald ripening manteniendo una estabilidad en el crecimiento de nuestras nanoestructuras de seleniuro de cadmio.

En la figura 3.3 mostramos todos los espectros de absorción de la figura 3.2 pero normalizados para poder comparar y tener una mayor claridad del corrimiento a mayores longitudes de onda y a la forma de los máximos de absorción.

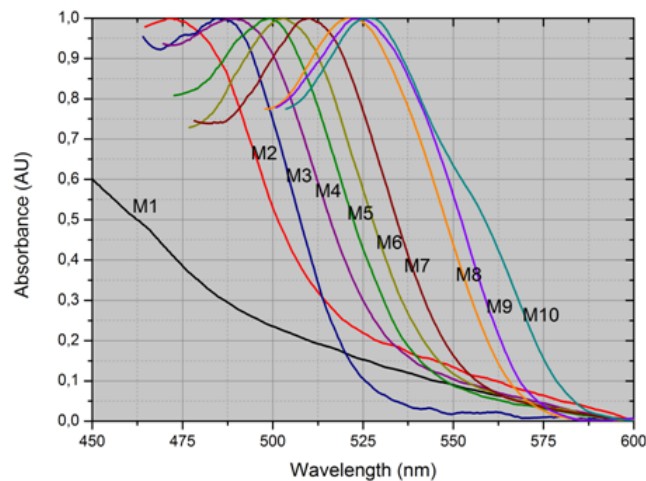


Figura 3.3: Muestra los máximos de los picos de absorción normalizados de nuestras muestras de QDs de CdSe.

A medida que aumentan de tamaño las nanoestructuras de seleniuro de cadmio es evidente el desplazamiento de los máximos de absorción desde el menor hasta el mayor tamaño de los puntos cuánticos esto se debe a la disminución del confinamiento espacial de los portadores de carga. En las nanoestructuras semiconductoras las bandas de energía se transforman en niveles de energía debido al efecto de cuantización. Los niveles discretos de energía de los QDs a medida que va disminuyendo el fenómeno confinamiento espacial el gap óptico también se reduce hasta llegar a la energía del band-gap de un cristal normal Bulk. El desplazamiento de los máximos de absorción hacia menores energías se debe a la disminución del efecto de confinamiento espacial de los portadores de carga y por lo tanto del gap óptico.

Con los espectros de absorción podemos encontrar la energía del primer estado excitónico de Seleniuro de Cadmio como lo muestra la figura 1.15 de Patanjali Kambhampati et al [36].

Para la muestra M3 con un radio de 2.15nm obtenemos la energía del primer estado excitónico:

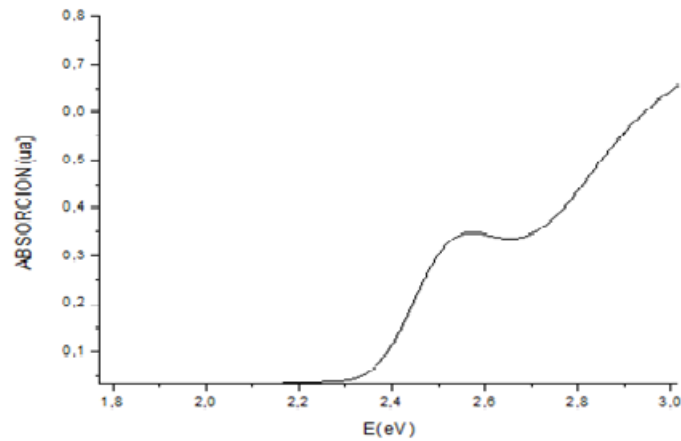


Figura 3.4: Espectro de absorción con la energía del primer estado excitónico para un radio de 2.15 nm de Seleniuro de Cadmio.

Podemos observar en el espectros de absorción la energía del primer estado excitónico, este máximo de absorción esta a 2.5 eV y para las 10 muestras es evidente el corrimiento de mayor a menor energía como se muestra en la figura 3.5:

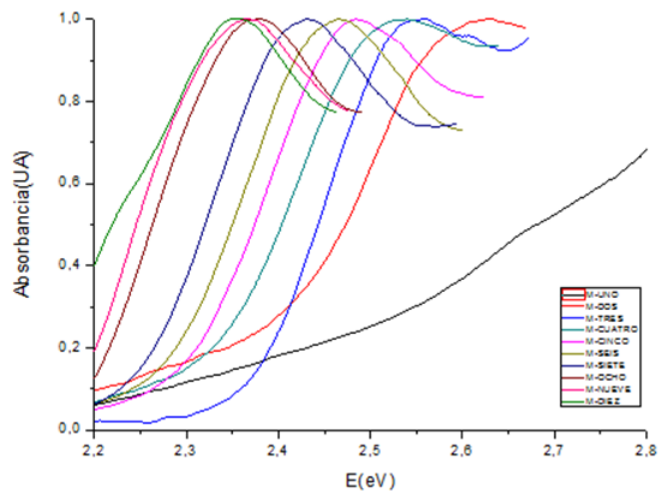


Figura 3.5: Corrimiento de todos los máximos de la energía del primer nivel de los excitones de Cdse de nuestras 10 muestras.

En la figura 3.5 podemos observar el corrimiento hacia mayores energías a medida que disminuye el radio de los QDs de CdSe, esto lo asociamos al aumento del efecto del confinamiento espacial de los portadores de carga dentro del QDs de CdSe.

3.2. Fotoluminiscencia de QDs

En la figura 3.6 tenemos el máximo de emisión de la muestra M1, podemos observar un espectro con una alta intensidad luminiscente:

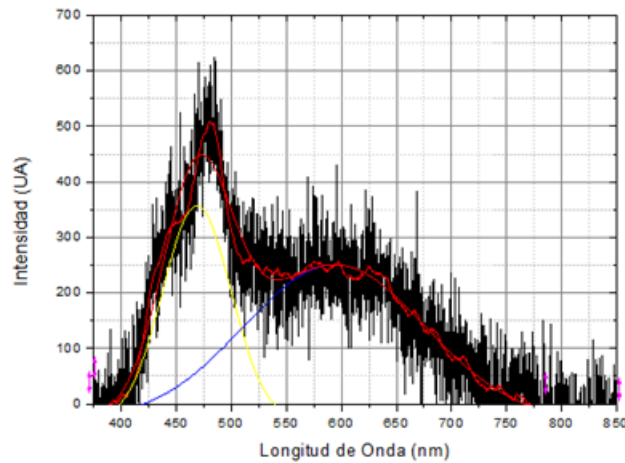


Figura 3.6: Espectro de emisión de la muestra M1, el máximo de emisión está a 480nm.

En el espectro de la muestra M1 se puede observar un hombro a 445nm en la izquierda del máximo de emisión de 480 nm y un hombro a 600nm al lado derecho.

La forma del espectro no tiene una definición clara esto lo explica el método de Lamer Dinigar, en la inyección de la segunda solución precursora del selenio a la primera solución precursora del Cd comienza el proceso de nucleación para luego comenzar con el crecimiento de las nanoparticulas, en la nucleación están formándose los núcleos de los QDs, los primeros nucleos comienzan a crecer y por lo tanto hay una variedad de tamaños. Eso provoca una irregularidad y desorden en el proceso de formación manifestándose en la forma irregular del espectro de emisión de la muestra M1 de las nanoestructuras de seleniuro de cadmio.

En la figura 3.7 y 3.8 podemos observar un claro corrimiento de los máximos de emisión hacia energías más bajas:

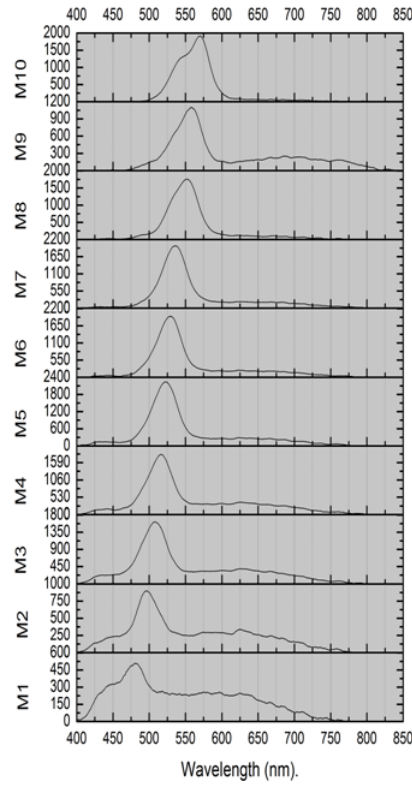


Figura 3.7: Espectros de luminiscencia de las 10 muestras.

El corrimiento de los máximos de emisión hacia menores energías lo asociamos al decaimiento del confinamiento espacial de los portadores de carga y por ello a las energías de emisión del gap óptico.

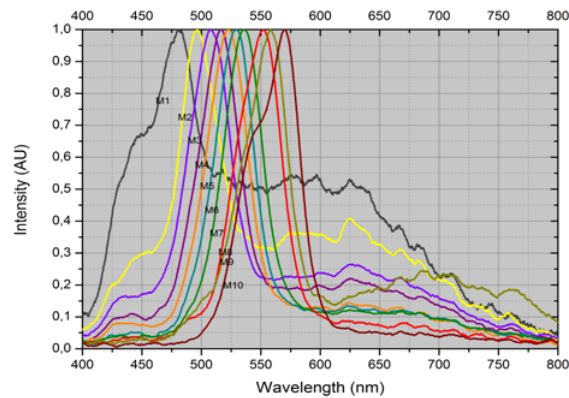


Figura 3.8: Muestra los máximos de emisión normalizados de nuestras 10 muestras de QDs de CdSe. Podemos observar un corrimiento de los picos máximos de emisión que concuerdan con los picos máximos de absorción.

En la muestra M2 ya ha comenzado el proceso de crecimiento de los QDs dejando a un lado

el proceso de nucleación. El máximo de emisión a 450 nm lo asociamos a la emisión del ácido oleico como lo reporta Elizabeth m. Boatman and George c. Lisensky [35]. El máximo de emisión a 495 nm lo asociamos a la energía del primer nivel excitónico, El máximo a 625 nm de la derecha lo asociamos a energía de excitones ligados a defectos superficiales en las nanoestructuras.

A medida que se desplaza el máximo de emisión es evidente que la forma de los espectros tienen una forma gaussiana definida y esto se debe a que ya solo existe el proceso de crecimiento de las nanoestructuras donde incluso aparece el fenómeno llamado ostwald ripening. Este proceso no es nada más que la unión de pequeños cristales a los de mayor tamaño haciendo desaparecer muchos de los cristales pequeños.

Podemos observar que desde la primera muestra M1 hasta la número M10 existen varias características:

- El corrimiento desde la primera muestra hasta la diez, de mayor energía a menor energía, manifestándose el decaimiento del confinamiento espacial de los portadores de carga.
- Los espectros de emisión de las primeras cinco muestras presentan un máximo a 450 nm, a la izquierda del máximo de emisión, el cual asociaremos a ácido oleico.
- Los espectros de emisión de las primeras siete muestras presentan un máximo a la derecha del máximo de emisión. De la M1 hasta la M7 va desapareciendo esto se debe a que ya solo existe el proceso de crecimiento de las nanoestructuras.
- De la muestra M1 a la M9 es evidente que a medida que avanza el crecimiento de las nanopartículas, a mayores longitudes de onda ocurre una tendencia muy definida en la forma gaussiana de los espectros de emisión, esto lo asociamos a que ya en las últimas muestras se ha estabilizado el proceso de crecimiento de las nanopartículas, ha empezado el ostwald ripening.

Nuestros espectros de emisión están dentro del rango espectral descrito por otros autores como los de los investigadores Boatman and George c. Lisensky [35], sus espectros de emisión presentan mucha similitud a los nuestros, para el primer tamaño de las nanoestructuras de seleniuro de cadmio aparece un pequeño hombro de emisión de 450 nm a la izquierda del máximo de emisión y otro de mayor tamaño a la derecha. A medida que los máximos de emisión se desplazan hacia la derecha tienden a definir una forma gaussiana simétrica.

El corrimiento de los picos máximos de emisión concuerda con el aumento de tamaño de las nanoestructuras de seleniuro de cadmio ya que al aumentar de tamaño disminuye la

energía del gap óptico y además podemos observar que a medida que aumentan de tamaño las nanoestructuras van desapareciendo los hombros de la izquierda y derecha de los máximos de emisión.

Al primer máximo de emisión lo asociamos a la energía de los excitones del primer nivel energético según lo expresa V.N. Babentsov. en la figura 1.17 [37].

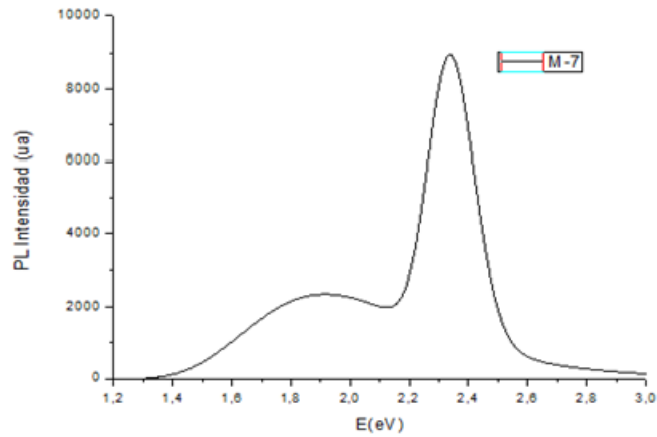


Figura 3.9: Espectro de emisión de seleniuro de cadmio de 2.33 nm con una energía excitónica de 2.33eV.

Podemos observar dos máximos de emisión, al de mayor energía le corresponde la energía del primer estado excitónico y al de menor energía le corresponde a la energía de los excitones ligados a defectos.

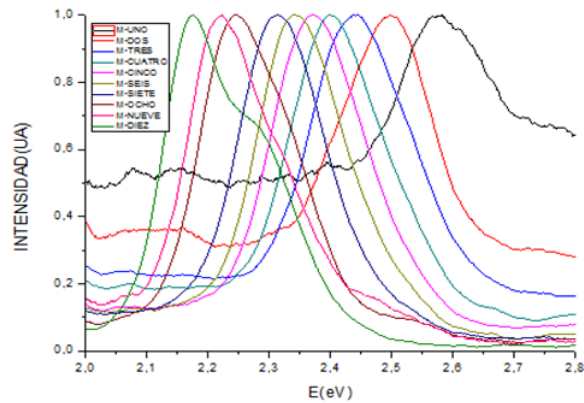


Figura 3.10: Mostramos los corrimientos de los máximos de absorción de nuestras diez muestras asociados al primer nivel excitónico de las nanoestructuras de seleniuro de cadmio.

Este corrimiento hacia la derecha del primer nivel excitónico de las 10 muestras es una evidencia del aumento de la energía excitónica a medida que disminuye el radio de los QDs de CdSe.

3.3. Cálculo del tamaño promedio de las partículas.

Los tamaños de los QDs de CdSe de las 10 muestras usando la ecuación 1.3 son los siguientes:

Muestra	Longitud de onda	Radio
M1	414.58 nm	1.73 nm
M2	473.25 nm	2.06 nm
M3	485.53 nm	2.15 nm
M4	490.12 nm	2.18 nm
M5	499.10 nm	2.25 nm
M6	502.58 nm	2.27 nm
M7	510.47 nm	2.33 nm
M8	522.75 nm	2.44 nm
M9	527.00 nm	2.47 nm
M10	528.40 nm	2.49 nm

Tabla 3.1: Muestra los tamaños de los QDs de CdSe obtenidos utilizando que concuerda con la curva teórica según el modelo de masa efectiva [17].

Podemos observar que a medida que aumenta la longitud de onda de absorción también aumenta el radio de los QDs de CdSe. Esto se debe que a medida que disminuye el confinamiento espacial también disminuye la energía del gap óptico como lo muestra la figura 2.11.

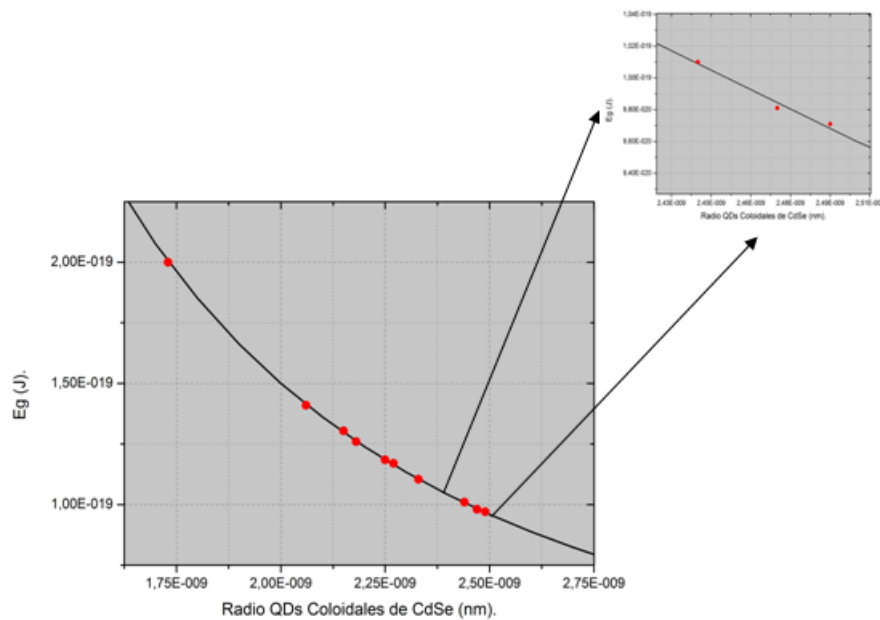


Figura 3.11: Muestra la relación entre los Band-Gap Óptico y el radio de los QDs de CdSe experimentalmente sobre la curva teórica.

En la gráfica 2.11 fue evidente la relación inversa entre el radio de los QDs y las energía del gap optico.

3.4. Ancho máximo a media altura (Full Width at Half Maximun:FWHM).

Las emisiones de nuestras 7 muestras estuvieron en el rango de 498.63nm-522.02nm con un FWHM entre 44,6nm-52nm.

Los valores de los FWHM de nuestras muestras son los siguientes:

Muestra	FWHM
M1	47.01 nm
M2	44.60 nm
M3	45.24 nm
M4	49.31 nm
M5	50.50 nm
M6	52.00 nm
M7	41.20 nm

Tabla 3.2: Diferentes FWHM de los picos de emisión para las siete muestras.

La calidad de las Nanoestructuras depende fuertemente del proceso de inyección, de la temperatura y del gradiente de concentración, parámetros que son muy difíciles de controlar [40].

Podemos observar que a medida que aumenta el tamaño de nuestras nanoestructuras de CdSe existe un leve aumento en el FWHM, esto se debe al aumento de las relaciones molares del Se : Cd [38], a medida que la concentración del Se aumenta 3.6 : 1 con respecto al Cd el FWHM comienza a crecer con una pendiente no muy pronunciada [38].

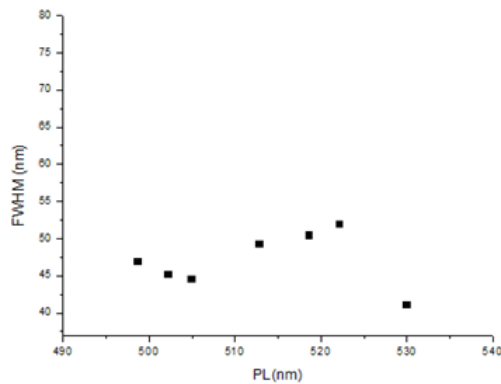


Figura 3.12: Relación del FWHM con picos de emisión con nuestras muestras. Las relaciones molares del Se: Cd de nuestras muestras son: 3. 8 : 1 con respecto al Cd.

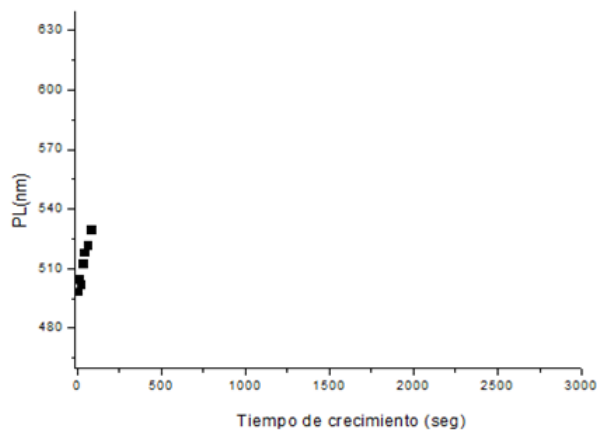


Figura 3.13: Podemos observar que para nuestras primeras 7 muestras la pequeña pendiente que relaciona el FWHM y la emisión del primer estado excitónico.

Las primeras siete muestras mantienen la tendencia de la curva experimental. La emisión del primer estado excitónico y el tiempo de reacción de las nanoestructuras de Seleniuro de Cadmio coinciden según la curva experimental. Podemos observar una pendiente creciente muy leve, casi constante en nuestras 7 muestras, este pequeño aumento nos indica que a medida van aumentando el tamaño de los puntos cuánticos va perdiendo la homogeneidad en el tamaño, esto lo podemos asociar a el fenómeno oswald ripening según Lamer-Dinegar. A medida que van creciendo los QDs de CdSe se van agregando los cristales mas pequeños a los de mayor tamaño y así se van perdiendo la monodispersividad, por lo que esperábamos que a medida que aumentarían de tamaño los QDs de CdSe el FWHM también aumentara levemente.

3.5. Eficiencia cuántica luminiscente (QYs).

Nuestros cálculos del QYs de la luminiscencia están dados por la tabla :

Muestra	Tamaños	QYs Excitonico	QYs Def.	QYs PL
M1	1.73	0.16	0.56	0.72
M2	2.06	0.24	0.38	0.62
M3	2.15	0.26	0.39	0.65
M4	2.18	0.23	0.23	0.46
M5	2.25	0.24	0.23	0.48
M6	2.27	0.22	0.18	0.39
M7	2.33	0.10	0.16	0.24

Tabla 3.3: Eficiencia cuántica de los excitones, defectos y la luminiscencia en total.

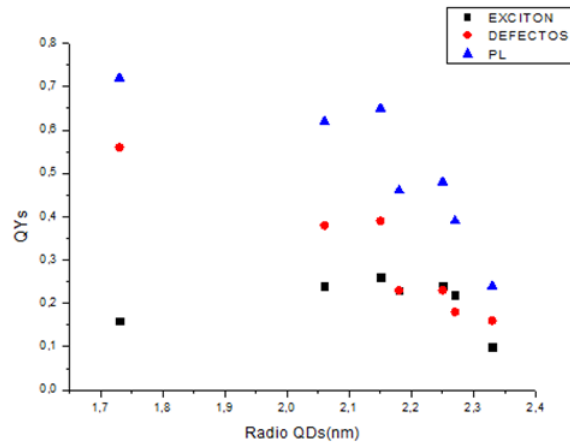


Figura 3.14: Muestra la relación de la eficiencia cuántica de los excitones, defectos, luminiscencia en total y el tamaño de las nanopartículas de CdSe.

Los espectros de emisión y absorción son de vital importancia para el cálculo de la QYs de los QDs de CdSe, los máximos de emisión a mayores longitudes de onda de los máximos de emisión del primer nivel excitónico lo asociamos a defectos e imperfecciones ligados a excitones y contribuyen grandemente en la eficiencia cuántica de las nanoestructuras de seleniuro de cadmio como lo muestra la figura 3.16. En nuestros cálculos hemos realizado el análisis para estas emisiones de energía de excitones ligados a defectos calculando la eficiencia cuántica para el primer nivel excitónico, los defectos y la luminiscencia en total.

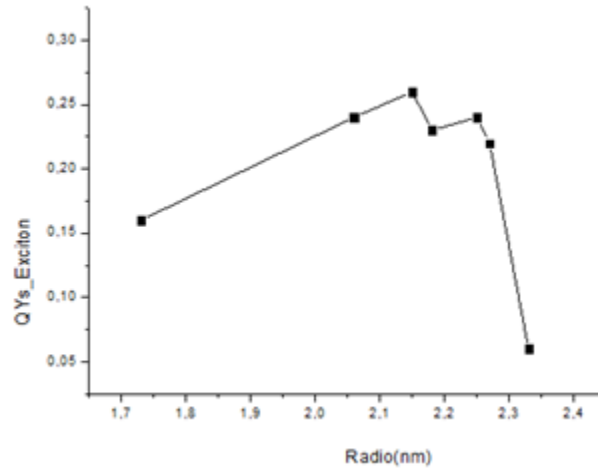


Figura 3.15: Podemos observar el comportamiento de la eficiencia cuántica excitónica con el tamaño, obteniendo un máximo de eficiencia cuántica en 2.15 nm de radio.

A medida que aumenta el tamaño de las nanopartículas disminuye la eficiencia cuántica de la emisión total. Esto lo atribuimos a que a medida que aumentan de tamaño las nanoestructuras de seleniuro de cadmio aumentan el número de excitones ligados a defectos y esto limita la movilidad de los portadores de carga. Podemos observar la influencia de las energías de excitones ligados a defectos y como contribuyen grandemente en la calidad de los QDs de CdSe.

Capítulo 4

Conclusiones y recomendaciones

4.1. Conclusiones

4.1.1. Absorción.

Obtuvimos un claro corrimiento de los picos máximos de absorción, a mayor longitud de onda le corresponde menor energía o dicho de otra manera le corresponde un mayor radio de la nanoestructura. Podemos observar que para la muestra M1 el máximo de absorción se da aproximadamente a 414.58 nm con un máximo de absorción no muy claro, a partir de la muestra M2 a 473,25nm los máximos de absorción aparecen claramente, de la muestra M5 a 499,1nm hasta la M10 a 528,4nm todavía se definen mucho mas clara.

El primer máximo de absorción se lo asociamos al primer estado energético del excitón como lo muestra Patanjali Kambhampati comparando dos métodos:

El método de aproximación de masa efectiva utilizado por la teoría experimental en coloides (EMA).

El método de aproximación atómica usando la teoría de densidad funcional, método pseudo-potencial empírico(EPM).

4.1.2. Fotoluminiscencia.

Podemos observar para la M1 un espectro con una alta intensidad luminiscente donde la forma del espectro no tiene una definición clara, esto lo explica el método de Lamer Dinigar, en la inyección de la segunda solución precursora del selenio a la primera solución precursora

del Cd comienza el proceso de nucleación para luego comenzar con el crecimiento de las nanopartículas y en el umbral suelen no definirse los dos procesos y eso provoca una irregularidad y desorden en el proceso de nucleación y crecimiento manifestándose en la forma irregular del espectro de emisión de la M1 de las nanoestructuras de seleniuro de cadmio.

A medida que se desplaza el máximo de emisión la forma de los espectros tienen una forma definida y eso se debe a que ya solo existe el proceso de crecimiento de las nanoestructuras donde incluso aparece el fenómeno llamado oswald ripening, este proceso no es nada más que la unión de pequeños cristales a los de mayor tamaño haciendo desaparecer muchos de los cristales pequeños.

Al primer máximo de los picos de absorción y de luminiscencia se asocia a la energía de los excitones del primer nivel energético según lo expresa V.N. Babentsov.

4.1.3. Cálculo del tamaño promedio de las partículas.

Los tamaños de los puntos cuánticos van desde 1.73 nm hasta 2.49 nm de radio con un claro corrimiento desde menor a mayor longitud de onda.

La curva de la energía versus el radio de las nanoestructuras coincide con los valores teóricos esperados, la relación entre los dos valores es inversa.

4.1.4. Ancho máximo a media altura (Full Width at Half Maximum:FWHM).

Un FWHM alto de una muestra nos indica una monodispersividad de las partículas baja y una distribución de tamaños promedio de las partículas grande (poca homogeneidad). Las emisiones de nuestras 7 muestras estuvieron en el rango de 498.63nm-529.9nm con un FWHM entre 41,2nm-52nm.

Podemos observar una pendiente creciente muy leve, casi constante en nuestras 7 muestras, este pequeño aumento nos indica que a medida van aumentando el tamaño de los puntos cuánticos va perdiendo la homogeneidad en el tamaño, esto lo podemos asociar a el fenómeno oswald ripening según el método de Lamer-Dinegar. La relación entre los máximos de emisión y el tiempo de reacción de las nanoestructuras de seleniuro de cadmio con tasas molares similares a las nuestras mantienen una similitud con los valores obtenidos.

4.1.5. Eficiencia cuántica luminiscente (Quantum Yield Luminescent:QY).

El rango de la eficiencia cuántica de los excitones del ultimo nivel varia entre el 10 % y el 26 %, mostrando el valor máximo a 2.15 nm, el primer valor mínimo a 2.33 nm y el segundo valor mínimo a 1.73 nm, mostrando así un pequeño hombro de eficiencia cuántica máxima llamado por otros autores como punto brillante. La eficiencia cuántica de los excitones ligados a defectos muestra una pendiente negativa, con un máximo de 56 % hasta un mínimo del 16 % de eficiencia cuántica. La luminiscencia total de las nanoestructuras de seleniuro de cadmio dependen de la emisión de los excitones del ultimo nivel y los excitones ligados a defectos, mostrando un decaimiento desde un 72 % hasta un mínimo de 24 %. Los excitones ligados a defectos contribuyen significativamente a la eficiencia cuántica total de los puntos Cuánticos de Seleniuro de cadmio.

4.2. Recomendaciones

Es necesario caracterizar por otros métodos de espectroscopia óptica los QDs de CdSe para poder obtener valores experimentales de los tamaños de los QDs.

Bibliografía

- [1] John P. Mckelvey, Física del estado sólido y de semiconductores, cuarta reimpresión, 269,(1991).
- [2] Gotthard Seifert, Nanocluster magic, Nature Materials **3**, 77~78(2004).
- [3] C. KITTEL, Introduction to a Physics, 5TA Edittion, 332(1976).
- [4] D.A.B.Miller, Advanced Optoelectronic Devices. 343, **1**, (1999).
- [5] M.Fox, Optical Properties of Solids, Oxford University, (2003).
- [6] P.Prieto, Introducción a nanociencia, Conceptos básicos y aplicaciones en Nanociencia y Nanotecnología, Universidad del Valle, (2010).
- [7] Frederic Cortés et all, Evaluación espectral y colorimétrica de puntos cuánticos como nuevos emisores de luz, Instituto de ciencia de los materiales, universidad de valencia, valencia, IX Congreso nacional del color. Alicante (2010).
- [8] Annu. Rev. Mater. 30:545–610 Sci. (2000).
- [9] Peter F. Bernath. Spectra of Atoms and Molecules 1ed., Oxfors University, New York, USA,pp.82, (1995).
- [10] Demtröder W. Laser Spectroscopy 3ed., pp.142, Springer, Berlin, Alemania (2003).
- [11] Atkins, *physicalChemistry8thed.*, Oxford University Press, United State (2006).
- [12] Joseph R. Laconic Principles of Fluorescence Spectroscopy 3ed.pp.28Springer, Meryland, UnitedState(2006).
- [13] U. Platt, J. Stutz, Deferential Optical Absorption Spectroscopy, Springer, Heidelberg,p.137, 138, 144, (2008).

- [14] B. Valeour, *Molecular Fluorescencia: Principles and Applications*. pp.36, *Wiley – VCH*, Toronto, (2003).
- [15] Atkins, *physical Chemistry 8th ed.*, Oxford University Press, United State (2006).
- [16] N. Cuéllar Contaminación del agua en El Salvador: Desafíos y respuestas institucionales Programa Salvadoreño de Investigación Sobre Desarrollo y Medio Ambiente, 43, **1**(2001).
- [17] H. Weller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 32, **41**. (1993) atmosphere of San Salvador, El Salvador, Central America” *Geophysical Research Abstracts* **7**,07633(2005).
- [18] Michael W. Allen et al, *Measurement of Fluorescence Quantum Yields*, Thermo Scientific, (2009).
- [19] Nanoco Technologies Limited, 46 Grafton Street, Manchester, M13 9NT, United Kingdom.
- [20] A.I. EKIMOV, A.A. ONUSHCHENKO. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals. (1981).
- [21] M.A. REED, J.N. RANDALL et Al. Observation of discrete electronic states in a zerodimensional semiconductor nanostructure. **60** ,535–537, (1988).
- [22] Feneque J. Brief introduction to the veterinary applications of nanotechnology. *Nanotechnology Now*. (2003).
- [23] Waldner JB. *Nanocomputers and swarm intelligence*, Wiley Sons, London, p.172.(2008).
- [24] .E. BRUS. *Chemistry and Physics of Semiconductor Nanocrystals*, (2007).
- [25] D.J. NORRIS. *Measurement and Assignment of the Size-Dependent Optical Spectrum in Cadmium Selenide (CdSe) Quantum Dots*, PhD thesis, MIT. (1995).
- [26] C.B. MURRAY, C.R. KAGAN, M.G. BAWENDI. *Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies*. *Annual Review of Materials Research* pp 30, **1**, (2000).
- [27] C.Z. HOTZ et Al. *Applications of QD in Biology. An Overview*. 1^a ed. Springer, Nashville, (2008).
- [28] Y. YAMASHITA. *Organic semiconductors for organic field-effect transistors*, (2009).

- [29] J.H. BAEK et Al. Quantum Computing with Quantum Dots. California, USA, (2004).
- [30] Anónimo. Noticias EuropaPress 17: 01. On line: www.hoytecnologia.com/noticias/productos-desarrolla-nanotecnologia-representaran/100807. (2009).
- [31] R.A. HARDMAN. Toxicologic Review of Quantum Dots: Toxicity Depends on Physicochemical and Environmental Factors. Duke University, (2006).
- [32] P.Guyot-Sionest/C.R.Physique **9**, 777-787 (2008).
- [33] Quantum Dots May Boost Photovoltaic Efficiency To 65 %
<http://www.futurepundit.com/archives/002789.html>
- [34] Arthur J. Nozik, Nanoscience and Nanostructures for Photovoltaics and Solar Fuels.**10**, 2735 (2010).
- [35] Elizabeth M. Boatman et al. J. Chem. Edu. 82, 1697, (2005).
- [36] Patanjali Kambhampati et al, APPLIED PHYSICS LETTERS , **4**, 243116, (2009).
- [37] V.N. Babentsov,, Quantum Electronics & Optoelectronics. **9**, 94-98. (2006).
- [38] Jin Z. Niu, New J. Chem., **33**, 2114-2119, (2009).
- [39] Journal of Chemical Education. **82**,(2005).
- [40] Weiling Luan et al, Open-to-air synthesis of monodisperse cdse nanocrystals via microfluidic reaction and its kinetics, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, Republic of China, Nanotechnology **18** (2007).