

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**“CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
BICAPA CdSe/CALIX[n]ARENO”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

P R E S E N T A:

ING. MANUEL ANDRACA BARRÓN

**DIRECTORES: DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES HERNÁNDEZ PÉREZ
DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ**

México D.F. Noviembre de 2011





SIP-14-BIS

**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 17:00 horas del día 5 del mes de Octubre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

"CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS BICAPA CdSe/calix/[n]areno"

Presentada por el alumno:

ANDRACA
Apellido paterno

BARRÓN
Apellido materno

MANUEL
Nombre(s)

Con registro:

A	9	5	0	1	3	9
---	---	---	---	---	---	---

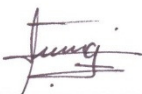


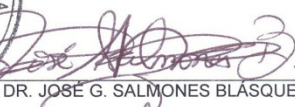




aspirante de:

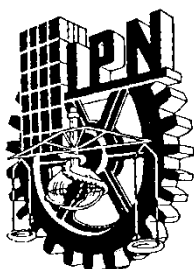
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

 _____ DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES HERNÁNDEZ PÉREZ	 _____ DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ
 _____ DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO	 _____ DR. JOSÉ G. SALMONES BLÁSQUEZ
 _____ DR. RICARDO MACÍAS SALINAS	 _____ DR. JIN AN WANG
 ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES  _____ DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO	



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de MÉXICO D.F. el día 23 del mes de noviembre del año 2011, el que suscribe, MANUEL ANDRACA BARRÓN alumno del Programa de MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA con número de registro A950139, adscrito a ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de DRA. MA. DE LOS ANGELES HERNÁNDEZ Y DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ y cede los derechos del trabajo intitulado “CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS BICAPA CdSe/Calix[n]areno”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección mandraca2001@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



MANUEL ANDRACA BARRÓN

CONTENIDO

LISTADO DE FIGURAS	vi
LISTADO DE TABLAS	ix
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
CAPÍTULO 1. ESTADO DEL ARTE	
1.1 Películas delgadas.	5
1.2 Películas de CdSe.	6
1.3 Materiales semiconductores multicapas.	10
1.4 Películas de Calix[n]areno.	11
1.5 Quantum Dots (QD's) multicapa de semiconductores.	12
1.6 Quantum Dots y calix[n]renos.	14
CAPÍTULO 2. ASPECTOS TEÓRICOS	
2.1 Clasificación de los materiales.	16
2.1.1 Tipos de enlaces.	16
2.1.2 Conductores, semiconductores y aislantes.	17
2.1.3 Semiconductores	23
2.1.4 Defectos en los semiconductores.	25
2.2 Semiconductor Selenuro de Cadmio.	26
2.3 Depósito de películas de CdSe por baño químico (CBD).	28
2.3.1 Formación de calcogenuros.	31
2.3.2 Mecanismo de reacción.	32
2.4 Ablación Láser.	33

2.5	Calix[n]arenos.	36
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL		
3.1.	Preparación de las soluciones.	39
3.1.1	Limpieza de los substratos de vidrio.	40
3.2	Preparación de las películas de CdSe por medio del CBD.	41
3.3	Crecimiento de películas de CdSe/Calix[n]areno por PLD.	42
3.3.1	Preparación de las películas de CdSe/Calix[n]areno.	42
3.4	Caracterización de las películas.	45
CAPÍTULO 4. RESULTADOS		
4.1	Condiciones del baño químico	47
4.1.1	Concentración de NH_4OH en el baño químico	50
4.2	Películas de CdSe	52
4.3	Propiedades Estructurales de las películas de CdSe	52
4.3.1	Difracción de Rayos X	52
4.3.2	Microscopía de Fuerza Atómica	56
4.4	Propiedades Ópticas de las películas de CdSe	61
4.4.1	Espectroscopía de Transmisión UV – VIS	61
4.4.1.2	Efecto del tiempo de reacción en el E_g	65
4.5	Películas de CdSe/Calix[n]areno	68
4.6	Propiedades Estructurales de las películas de CdSe/Calix[n]areno	68
4.6.1	Microscopía de Fuerza Atómica	69
4.6.1.1	Espectroscopía por Infrarrojo	72
4.6.2	Espectroscopía de Transmisión UV – VIS	74
CONCLUSIONES		78
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		79

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1	Representación esquemática de las películas delgadas: (A) Monocapa y (B) Multicapa.	5
Figura 1.2	Esquema representativo de un Quantum Dot.	13
Figura 2.1	Representación esquemática de un enlace iónico entre un átomo de cloro y un átomo de sodio.	16
Figura 2.2	Representación de un enlace covalente entre dos átomos de cloro.	17
Figura 2.3	Representación de un enlace metálico entre varios átomos de sodio.	17
Figura 2.4	Representación bidimensional de un enlace covalente entre átomos con cuatro electrones de valencia.	18
Figura 2.5	Representación esquemática del movimiento de huecos y electrones “libres” bajo la influencia de un potencial aplicado.	19
Figura 2.6	Representación esquemática del diagrama de bandas en un semiconductor.	20
Figura 2.7	Representación de bandas de metales, aislantes y semiconductores.	20
Figura 2.8	Diagrama de bandas entre conductores, aislantes y semiconductores.	21
Figura 2.9	Estructuras cristalinas características de los semiconductores (A) Hexagonal o wurzita (B) Cúbica o Blenda de Zinc	23
Figura 2.10	Exceso de electrones o huecos generados al introducir átomos de Fósforo o de Boro, en un cristal de Silicio.	24
Figura 2.11	Representación esquemática de un CBD.	31
Figura 2.12	Cámara del equipo PLD.	34
Figura 2.13	Representación esquemática de una molécula de calixareno.	37
Figura 3.1	Dispositivo utilizado para realizar el baño químico.	41
Figura 3.2	Equipo PLD utilizado.	43
Figura 3.3	Esquema del Sistema de Ablación Láser.	44
Figura 4.1	Precipitados de Selenio filtrados por experimento.	48

Figura 4.2 Resultados experimentales obtenidos en la preparación de la solución Na_2SeSO_3 .	50
Figura 4.3 Variación del pH de 10 ml de CdCl_2 0.1 M en función del volumen de NH_4OH 4 M.	51
Figura 4.4 Películas de CdSe obtenidas por baño químico	52
Figura 4.5 Difractogramas de Rayos X de las películas de CdSe preparadas a diferentes temperaturas de depósito.	54
Figura 4.6 Difractogramas de Rayos X de las películas de CdSe preparadas a 60°C y a diferentes tiempos de depósito.	55
Figura 4.7 Difractogramas de Rayos X de polvos de CdSe obtenidos de la reacción homogénea durante el crecimiento de las películas a 60°C y a diferentes tiempos de depósito.	57
Figura 4.8 Variación del tamaño de cristal en función del tiempo de depósito de los polvos de CdSe.	58
Figura 4.9 Imágenes de AFM de las películas de CdSe crecidas a 40°C.	59
Figura 4.10 Imágenes de AFM de las películas de CdSe crecidas a 60°C.	60
Figura 4.11 Imágenes de AFM de las películas de CdSe crecidas a 80°C.	60
Figura 4.12 Espectros de transmisión correspondientes a las películas de CdSe crecidas por CBD a 40, 60 y 80°C.	62
Figura 4.13 Gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$.	63
Figura 4.14 Valores de ancho de banda prohibida.	64
Figura 4.15 Espectro de transmisión de películas de CdSe obtenidas a 60°C y distintos tiempos de reacción.	66
Figura 4.16 Valores de ancho de banda prohibida contra tiempo de reacción a 60°C.	67
Figura 4.17 Películas de CdSe/Calix[n]areno.	68
Figura 4.18 Películas de CdSe preparadas a 40°C más Calix[4]areno.	69
Figura 4.19 Películas de CdSe preparadas a 40°C más Calix[6]areno.	69
Figura 4.20 Películas de CdSe preparadas a 40°C más Calix[8]areno.	69

Figura 4.21	Películas de CdSe preparadas a 60°C más Calix[4]areno.	70
Figura 4.22	Películas de CdSe preparadas a 60°C más Calix[6]areno.	70
Figura 4.23	Películas de CdSe preparadas a 60°C más Calix[8]areno.	70
Figura 4.24	Películas de CdSe preparadas a 80°C más Calix[4]areno.	71
Figura 4.25	Películas de CdSe preparadas a 80°C más Calix[6]areno.	71
Figura 4.26	Películas de CdSe preparadas a 80°C más Calix[8]areno.	71
Figura 4.27	Espectro de transmisión Infrarrojo aplicado a las películas de CdSe más Calix[n]areno.	72
Figura 4.28	Espectro de transmisión de las películas de CdSe preparadas a 40°C más una capa de Calix[n]areno.	74
Figura 4.29	Espectros de longitud de onda correspondientes a películas CdSe/Calix[n]areno, la película original de CdSe fue preparada a 60°C.	75
Figura 4.30	Espectro de transmisión de películas bicapa CdSe/Calix[n]areno preparadas sobre Una base de película CdSe obtenida a 80°C	76

LISTADO DE TABLAS

Tabla 2.1	Materiales semiconductores con su Band Gap (E_g) representativo.	19
Tabla 2.2	Clasificación de semiconductores en función de sus componentes.	20
Tabla 2.3	Propiedades del semiconductor CdSe con estructura cúbica (zinc blenda) y hexagonal (wurtzita).	25
Tabla 3.1	Condiciones de crecimiento de las películas de CdSe.	40
Tabla 3.2	Parámetros experimentales para el crecimiento por PLD de películas de Calix[n]arenos.	41
Tabla 4.1	Condiciones de experimentación para la preparación de la solución Na_2SeSO_3 .	46
Tabla 4.2	Valores de Ancho de Banda Prohibida (E_g) obtenidos para las películas de CdSe.	63
Tabla 4.3	Valores de Ancho de Banda Prohibida de películas de CdSe preparadas a 60°C.	65
Tabla 4.4	Valores de Ancho de Banda Prohibida correspondientes a las películas CdSe/Calix[n]areno.	75

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis, fueron estudiadas películas delgadas de Selenuro de Cadmio (CdSe) que se depositaron sobre sustratos de vidrio a temperatura constante de 40, 60 y 80°C con relaciones estequiométricas del cadmio con respecto al selenio (Cd/Se) igual a 1. El crecimiento de las películas delgadas de CdSe se realizó mediante depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés). El CdSe se formó al hacer reaccionar soluciones de Cloruro de Cadmio (CdCl_2) y Selenosulfito de Sodio (Na_2SeSO_3), en presencia de Hidróxido de Amonio (NH_4OH) como agente complejante y regulador de pH.

Las películas de CdSe fueron crecidas a distinto tiempo, con objeto de obtener un espesor suficiente para el análisis de sus propiedades. Las técnicas de caracterización de las películas fueron: Difracción de Rayos "X" (DRX), Microscopia de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) y Espectroscopia UV-VIS. Los análisis por DRX muestran que las películas de CdSe tienen una estructura cristalina cúbica cuando se forman a bajas temperaturas de depósito y mezcla de hexagonal y cúbica cuando se incrementa la temperatura de la reacción. Las imágenes de AFM muestran que las películas obtenidas son de superficie rugosa con partículas de tamaño y arreglo distintos, sin seguir un acomodo en particular, aunque se aprecia que hay un incremento en su tamaño conforme aumenta la temperatura. Los resultados de absorción UV-VIS permitieron calcular el valor del ancho de banda prohibida (E_g) de las películas de CdSe, confirmando que este valor puede controlarse al variar la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción en el baño químico, puesto que disminuye cuando la temperatura aumenta.

Posterior al depósito de las películas de CdSe, se les agregó una capa de Calix[n]areno, ($n=4, 6$ y 8) por medio de Ablación Láser (PLD, por sus siglas en inglés). La caracterización por Infrarrojo realizada a las películas confirma que la estructura química de los Calix[n]arenos no se altera por interacción con el láser. Las imágenes de AFM ratifican que está presente la película de Calix[n]areno. Por medio de absorción UV-VIS se obtuvo el valor de ancho de banda prohibida de las película bicapa, al compararlos con los valores de la película de CdSe se confirma que la capa de los tres Calix[n]arenos provoca el corrimiento del canto de absorción hacia menores longitudes de onda.

ABSTRACT

In this thesis, were studied thin films of cadmium selenide (CdSe) deposited on glass substrates at constant temperatures of 40, 60 and 80 °C with stoichiometric ratios with respect to Selenium and Cadmium (Cd/Se) equal to 1. The growth of CdSe thin films was performed by chemical bath deposition (CBD). The CdSe was formed by reacting solutions of Cadmium Chloride (CdCl₂) and Sodium Selenosulfito (Na₂SeSO₃) in presence of Ammonium Hydroxide (NH₄OH) as complexing agent and pH regulator.

CdSe films were grown at different times, to a thickness sufficient for the analysis of their properties. The techniques of characterization of the films were: "X" Ray Diffraction (XRD), Atomic Force Microscopy (AFM) and UV-VIS spectroscopy. The XRD analysis shows that CdSe films have a cubic crystal structure when formed at low temperatures and mixing hexagonal and cubic crystal structure with increasing reaction temperature. AFM images show that the films obtained are of a rough surface with particles of different size and arrangement, in no particular arrangement, although it is appreciated that there is an increase in size with increasing temperature. The results of UV-VIS absorption allowed to calculate the wide band gap value (E_g) of CdSe films, confirming that it can be controlled by varying the temperature at which the reaction takes place in the chemical bath, since decreases as temperature increases.

After the deposition of CdSe films, it was add a layer of Calix[n]arene (n = 4, 6 and 8) by laser ablation (PLD). Infrared Characterization of films was made to confirm that the chemical structure of Calix[n]arenes is not altered by interaction with laser. AFM images confirm that this film is Calix[n]arene. Using UV-VIS absorption was obtained wide band gap value of the bilayer film, as compared to the values of the CdSe film layer is confirmed that the three Calix[n]arenes causes the shift of the edge of absorption at shorter wavelengths.

INTRODUCCIÓN

Los semiconductores son materiales representativos de las investigaciones más relevantes en el desarrollo tecnológico actual. Debido a sus propiedades físicas y químicas son empleados en la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos con características y funciones específicas; como diodos de emisión de luz, celdas solares, fotodetectores, electrofotografía y láseres. En la actualidad el silicio es el semiconductor más utilizado comercialmente debido a sus propiedades y a su abundancia en la naturaleza, pero existen otros tipos, como los compuestos semiconductores de los grupos II-VI, que son materiales empleados en una gran cantidad de dispositivos. El desarrollo en la preparación y empleo de estos materiales ha permitido, entre gran variedad de aplicaciones, el tamaño cada vez más compacto de las computadoras personales y mejorar la eficiencia de dispositivos con grandes expectativas en el futuro, como las celdas solares.

El CdSe es un compuesto semiconductor del grupo II-VI, ampliamente estudiado debido a sus propiedades ópticas, las cuales lo hacen un material considerablemente usado. El control del tamaño de partícula del CdSe en el orden nanométrico, permite el control de sus propiedades ópticas.

Existen diversos métodos para la preparación de CdSe en forma de películas delgadas, como baño químico, ablación láser, evaporación al vacío, rocío pirolítico, electrodeposición, etc. Está demostrado que tanto las propiedades ópticas como las eléctricas de las películas dependen en gran medida del método de depósito. Dentro de los métodos de preparación, el depósito en Baño Químico ha demostrado ser adecuado para la obtención de las películas de CdSe por su eficiencia, alta reproducibilidad y bajo costo.

Los Calix[n]arenos son oligómeros cíclicos capaces de formar complejos del tipo huésped-anfitrión con diversos tipos de especies químicas como iones, radicales libres, gases, aminoácidos, proteínas, etc. Estos compuestos, en forma de película delgada son

utilizados en sensores químicos y en extracción por solventes para la recuperación de plata.

Recientemente los Calix[n]arenos han sido empleados como recubrimientos de partículas cuánticas de semiconductores II-VI para modificar el valor de ancho de banda prohibida y la intensidad de fotoluminiscencia de los semiconductores.

En este trabajo se hace un estudio del efecto de la temperatura sobre las propiedades ópticas y estructurales de películas monocapa de CdSe y películas bicapa, al agregarle una segunda película de Calix[n]arenos.

Objetivo General

- Preparar películas bicapa CdSe/Calix[n]areno y estudiar el efecto del Calix[n]areno en las propiedades ópticas de las películas de CdSe.

Objetivos Específicos

- Preparar películas de CdSe por la técnica de depósito en baño químico a diferentes temperaturas.
- Obtener películas bicapa CdSe/Calix[n]areno por medio de la técnica de ablación láser.
- Analizar las propiedades estructurales de las películas de CdSe y de las películas CdSe/Calix[n]areno por Difracción de Rayos "X" (DRX) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).
- Analizar el Valor de Ancho de Banda Prohibida de las películas de CdSe y de CdSe/Calix[n]areno.

1. ESTADO DEL ARTE

1.1 PELÍCULAS DELGADAS

Las películas delgadas de materiales semiconductores son estructuras sólidas utilizadas como recubrimiento cuyo espesor es inferior a 1 micrómetro. Las películas delgadas pueden estar compuestas por una o varias capas. Las películas simples están formadas por un solo material y las compuestas por dos o más capas del mismo material, de distintos materiales o de diferentes fases de un mismo material.

Las películas compuestas usualmente son llamadas multicapa y/o multicomponente. La **figura 1.1** modela el esquema de una película delgada monocapa y una película compuesta [1-3].

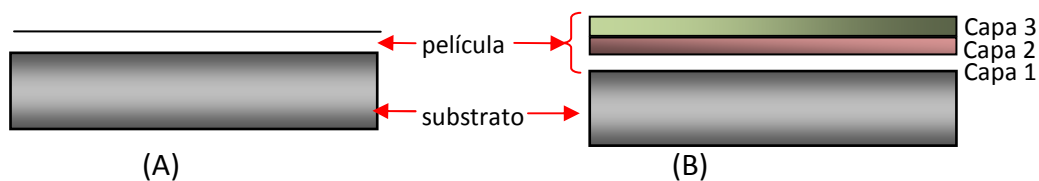


Figura 1.1 Representación esquemática de las películas delgadas:
(A) Monocapa y (B) Multicapa

Las películas compuestas tienen múltiples aplicaciones, entre otras, han sido investigadas para microscopía de escaneo de electrones, espectroscopía de impedancia electroquímica y voltimetría cíclica. [4]

En la actualidad, las películas delgadas de diversos materiales semiconductores son objeto de investigación en diversos campos debido a sus propiedades físicas y químicas. Tales propiedades dependen del tamaño de la partícula presente en el material y del grosor de las películas. El control del tamaño de partícula, en el orden nanométrico, permite manipular sus propiedades y abre un campo de acción importante en la fabricación de dispositivos con características y funciones específicas, como diodos de emisión de luz,

celdas solares, fotodetectores, electrofotografía y láseres, así como para la utilización potencial en dispositivos sensores para el medio ambiente. [5, 6]

La preparación de películas compuestas, ha permitido mejorar las características de las monocapas y potencializar sus propiedades, mejorando la calidad y eficiencia de los dispositivos. Algunos ejemplos de películas multicapas son: CdTe/CdS empleadas en celdas solares comerciales y CdSe/ZnS usado en dispositivos optoelectrónicos de alta calidad [7,8]. En éstas combinaciones es posible el control del valor de ancho de banda prohibida (E_g), dependiendo de la composición [9].

Las películas de semiconductores binarios del grupo II-VI pertenecientes a la familia de los calcogenuros de cadmio (CdS, CdSe y CdTe) son apreciados por ser materiales tecnológicamente importantes por sus aplicaciones en optoelectrónica y en celdas solares, porque poseen propiedades físicas específicas tales como valor de ancho de banda prohibida relativamente bajo, alto coeficiente de absorción en la parte visible e infrarroja del espectro solar, buenas propiedades eléctricas, y es posible doparlos para modificar su carga [10-11]. Particularmente, los selenuros y telururos de cadmio poseen un valor de ancho de banda prohibida de 1.7 y 1.4 eV respectivamente, por lo que se consideran para su uso en la conversión de luz de baja energía en electricidad [12].

1.2 PELÍCULAS DE CdSe

El selenuro de cadmio es un compuesto semiconductor II-VI, (elemento del grupo IIB y elemento del grupo VIB) ha sido ampliamente estudiado durante los años recientes debido a sus propiedades ópticas y fotovoltaicas [13-15], las cuales lo convierten en un material atractivo para aplicaciones en celdas solares, transistores, diodos emisores de luz, láseres y dispositivos electroluminiscentes, entre otras [16-17].

Existen gran variedad de métodos para preparar y obtener películas de CdSe, como depósito por baño químico (CBD) [18], evaporación térmica al vacío [19], rocío pirolítico [20] y ablación láser (PLD) [21].

El CdSe es un semiconductor tipo-**n** que en forma de película delgada, puede trabajar como un semiconductor tipo-**p** si una capa de Cd(OH)₂ es adsorbida en el substrato [22]. Estas películas delgadas pueden depositarse por cualquiera de las técnicas antes mencionadas, pero al requerir de una morfología rugosa, con defectos y policristalina, para el crecimiento posterior de una segunda capa sobre su superficie, el CBD es una técnica adecuada, además permite controlar las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales [23].

A continuación se mencionan algunos datos relevantes sobre la preparación y caracterización de películas de CdSe.

M. A. Hernández y colaboradores reportan la preparación de películas de CdSe por baño químico (CBD) y por ablación láser (PLD) [21]. Los resultados indican que el material es policristalino y que la estructura cristalina es de mayor calidad en las películas crecidas por PLD. Ambas técnicas generan una mezcla de las fases cristalinas cúbica y hexagonal, sin embargo, el CBD permite controlar mejor la estructura; a bajas temperaturas la fase principal es la cúbica y a altas temperaturas se promueve la formación de la fase hexagonal. Se requiere tratamiento térmico a temperaturas de 400 °C o superiores para asegurar la transformación completa de la fase cúbica a la hexagonal. El Band Gap, o valor de ancho de banda prohibida (E_g) puede controlarse fácilmente entre 1.7 y 2.1 eV al regular la temperatura del baño químico, sin embargo, por PLD el E_g es muy cercano al valor del material masivo (1.7 eV). La superficie de las películas crecidas por PLD es plana y muy poco rugosa comparada con la generada por CBD.

Un estudio realizado por P. P. Hankare y colaboradores sobre el tratamiento térmico de películas de CdSe preparadas por CBD [5], demuestra que la temperatura favorece la obtención de la fase más estable en el material, que es la hexagonal. La temperatura de transición de fase cúbica a hexagonal se da a 400 °C, modificándose el valor de ancho de banda prohibida (E_g) de 2.3 eV para la fase cúbica hasta 1.7 eV para la fase hexagonal. Tras un tratamiento térmico, el tamaño de los cristales aumenta de 4.5 a 18 nm, lo que se traduce en una disminución de la resistividad eléctrica.

Se han preparado películas de CdSe por baño químico a partir de la reacción entre Na_2SeSO_3 y CdCl_2 en medio alcalino [24]. La relación molar de las sales $\text{Na}_2\text{SeSO}_3/\text{CdCl}_2$ empleada es igual a 1. El pH del baño es de 11 y se obtiene utilizando una solución de NH_4OH . La caracterización confirma que el incremento de la temperatura en el proceso de depósito mejora la cristalinidad del material, reduce la resistividad eléctrica y el valor de ancho de banda prohibida.

Con base a otro estudio, la mejor relación de sales $\text{Na}_2\text{SeSO}_3/\text{CdSO}_4$ para obtener películas de CdSe con pocas vacancias de Cadmio o Selenio, por la técnica CBD es igual a 1. El incremento en la temperatura de depósito aumenta el grosor de la película y la transmitancia del material, generando una reducción en los parámetros ópticos [25].

R. Venugopal y colaboradores reportan el crecimiento de nanocintas de CdSe por depósito químico en fase vapor (CVD) asistido por ablación laser (PLD) a temperaturas entre 500 y 600 °C [26]. Por medio de un análisis de difracción de rayos X se determinó que la estructura cristalina presente es la hexagonal. Se observa orientación preferencial en los planos (100), (002) y (101) y existe una contracción de la red cristalina. El valor del ancho de banda prohibida es de 1.74 eV.

Por otra parte, se han preparado películas de CdSe utilizando la técnica de depósito físico en fase vapor (PVD) por evaporación alternada de Cadmio y Selenio sobre sustratos de vidrio situados en una cámara de vacío cercano a 10^{-4} Torr [27]. Los resultados alcanzados mediante difracción de rayos X revelan que la fase cristalina presente es la cúbica, donde el tamaño del cristal depende de la relación molar Cd/Se, siendo 0.67 la reportada como óptima, en comparación con las relaciones 0.24 y 0.33 que también fueron estudiadas. El valor del ancho de banda prohibida calculado por un método gráfico, varía desde 1.77 hasta 2.41 eV debido a la disminución del espesor de las películas.

K. R. Murali y colaboradores, sintetizaron CdSe a partir de óxido de cadmio y selenio en polvo en presencia de ácido oxálico [28]. A partir del CdSe obtenido en polvo, prepararon películas mediante la técnica de evaporación al vacío sobre sustratos de vidrio y de

titanio a temperaturas de 30, 100, 150 y 200 °C. El espesor de las películas reportado varía entre 2 y 2.5 micrómetros. Las películas cristalinas tienen estructura hexagonal con orientación preferencial en el plano (002), la orientación se favorece al aumentar la temperatura del sustrato. Las películas depositadas a 200 °C tienen un valor de ancho de banda prohibida igual a 1.68 eV, determinado mediante un procedimiento gráfico.

La técnica de depósito utilizando baño químico, también se ha reportado para la preparación de películas de CdSe a 65 °C utilizando sulfato de cadmio 0.02 M como precursor, una solución fresca de Selenosulfito de sodio y citrato de sodio 1 M como agente complejante y regulador del pH, en lugar del uso tradicional de amoníaco [29]. El pH del baño químico fluctuó entre 7 y 9. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de titanio, níquel y vidrio, completándose en alrededor de 120 minutos su proceso de depósito. Las películas presentaron una estructura cristalina hexagonal y un espesor de 0.5 a 0.7 µm. El valor de ancho de banda prohibida que se determinó fue de 1.80 eV.

K. Girija y colaboradores, también han depositado películas de selenuro de cadmio con diferentes tamaños de partícula empleando la técnica de baño químico a temperaturas de 40, 60 y 80 °C utilizando acetato de cadmio como precursor, selenio en polvo y sulfito de sodio [30]. La reacción se lleva a cabo adicionando amoníaco a una solución 0.1 M de acetato de cadmio hasta obtener un pH de 11, después se agrega una solución fresca de Selenosulfito de sodio que se prepara mezclando selenio en polvo en una solución de sulfito de sodio durante 4 horas a 80 °C. La caracterización por difracción de rayos X confirma la estructura cúbica del CdSe en las películas, se determinó un tamaño de partícula entre 7.2 y 8 nm y un valor de ancho de banda prohibida desde 1.52 hasta 2.12 eV.

Con base a los datos reportados en la literatura disponible, se eligió preparar la película de CdSe utilizando la técnica de baño químico (CBD), puesto que con esta técnica es posible controlar la estructura y el valor del ancho de banda prohibida (E_g) en condiciones fácilmente reproducibles [21], a partir de la reacción entre Na_2SeSO_3 y CdCl_2

en medio alcalino [24] y utilizando una relación molar de $\text{Na}_2\text{SeSO}_3/\text{CdCl}_2$ igual a uno [25].

1.3 MATERIALES SEMICONDUCTORES MULTICAPAS

Se han desarrollado trabajos de investigación [4, 31, 32, 36-40] dedicados al crecimiento, caracterización y evaluación de películas delgadas, así como compuestos tipo Quantum Dots (QD's), estos incluyen multicapas de materiales semiconductores y compuestos orgánicos.

Como se ha mencionado, las películas compuestas de capas de diferentes semiconductores tienen aplicaciones optoelectrónicas, fotovoltaicas y eléctricas importantes. El hecho de combinar dos o más materiales diferentes formando multicapas, permite combinar las propiedades de ambos y así obtener una mejor respuesta del material en aplicaciones específicas. El ejemplo típico de sistema bicapa son las celdas solares donde una capa contiene un exceso de cargas positivas o la otra capa un exceso de cargas negativas. La interfase se conoce como unión p-n y es la región donde se efectúa el proceso fotovoltaico.

Vigil y colaboradores [31] reportaron la fabricación de una celda solar de película bicapa CdS/CdTe. La película de CdTe se depositó por evaporación térmica, mientras que la película de CdS fue crecida por CBD empleando diferentes relaciones molares de los reactivos precursores S/Cd. Los autores encontraron que la variación de la relación S/Cd afecta las características en la interfase entre ambas películas semiconductoras y modifica las propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas de la celda. Las celdas fabricadas con una relación S/Cd igual a 5 presentaron una mejor respuesta a bajas longitudes de onda en el espectro de eficiencia cuántica interna y un mayor coeficiente de absorción.

Existen reportes de X. Wu y colaboradores acerca de la preparación de películas de estanato de cadmio (Cd_2SnO_4) y estanato de zinc (Zn_2SnO_4) con espesor de 100 a 300 nm obtenidas por sputtering. Las películas fueron posteriormente tratadas por CBD para agregar una capa de CdS y después por sublimación (570 y 625 °C) para adicionar CdTe y

finalizar con un tratamiento de vapor de cloruro de cadmio. La película delgada del material policristalino fue utilizada para la fabricación de celdas solares que alcanzan una eficiencia del 16.5% [32].

Hong Zhu y Guang-Chao Zhao reportaron la obtención de una película multicapa de CdSe y azul de metileno utilizando la técnica del baño químico [4]. La película obtenida se usa en electrodos para la determinación cuantitativa de adenina y guanina en ADN.

1. 4 PELÍCULAS DE CALIX[n]ARENO

Investigaciones recientes en el área de sensores químicos incluyen la búsqueda de sustancias alternativas y el descubrimiento de nuevas técnicas. Los **calixarenos** son materiales orgánicos empleados en sensores debido a su estructura, capacidad de absorción y selectividad, alta estabilidad química, térmica y factibilidad tecnológica para producirlos [33].

Algunos compuestos como las porfirinas, ciclodextrinas y los calixarenos son capaces de atraer otro tipo de moléculas (selectividad predefinida) y formar complejos llamados anfitrión-huésped (host-guest). Moléculas huésped pueden ser capturadas en la cavidad del calixareno, lo que genera una interacción (enlace) particular que puede emplearse para sensor o detectar a la molécula. La interacción host-guest se puede identificar por diversos tipos de análisis como colorimetría, fluorescencia, respuesta electroquímica o por cambios en fenómenos físicos como conductividad, propiedades ópticas y frecuencia o umbral de voltaje; todas las clases de sensores tienen en común la presencia de un área sensible donde ocurre la absorción de las moléculas de interés.

Las películas de calixarenos depositadas por diversas técnicas han sido empleadas como sensores de diversos tipos de especies químicas orgánicas e inorgánicas.

Se ha reportado la utilización de evaporación térmica al vacío para preparar sensores con tres tamaños de moléculas de Calixareno para el desarrollo de un sensor de gases

aromáticos, cloro-orgánicos, cetonas, ésteres y alcoholes [34]. Los Calix[n]arenos empleados contenían 4, 6 y 8 unidades fenólicas, por lo que la cavidad del Calix[4]areno es menor que la del Calix[8]areno. La sensibilidad y selectividad del sensor dependen del calix[n]areno utilizado. La especificidad de la interacción es acorde con la estructura molecular de la sustancia a detectar, así como del grupo funcional presente en el borde superior e inferior de la molécula de calixareno.

Por otra parte, se ha determinado el desarrollo de microsensores en medio líquido ISFET (Ion-Selective Field Effect Transistor) por medio de evaporación térmica para identificar iones de metales alcalinos y metales pesados [35]. Al variar el tamaño y el grupo funcional contenido en el Calix[n]areno, se cambia el tipo de ion que identifica el sensor.

Por medio de la técnica de PLD se depositaron películas de Calix[n]arenos sobre sustratos de sílice a una distancia de 4 cm y temperatura ambiente [36]. Los resultados revelan que la molécula conserva su composición y estructura si se controlan los parámetros como presión de vacío, la distancia entre el blanco y el sustrato, así como el tiempo de crecimiento. Lo anterior fue comprobado por medio de espectroscopía infrarroja a Transformada de Fourier (FTIR).

Se eligió como una segunda capa sobre la película de CdSe, depositar Calix[n]arenos utilizando la técnica de Ablación Láser (PLD), puesto que la estructura de película conserva su composición si se controlan los parámetros de operación [36].

1.5 QUANTUM DOTS (QD's) multicapa de semiconductores.

Nanocristales de semiconductores o puntos cuánticos semiconductores son también llamados "quantum dots" (QD's) cuyo tamaño de partículas es menor a 10 nm. Han sido investigados intensivamente porque del tamaño dependen sus propiedades ópticas y eléctricas. [37]

Los QD's son ampliamente utilizados como nuevas aplicaciones ópticas en diodos emisores de luz blanca, en el desarrollo de celdas solares de nueva generación, en aplicaciones biológicas y químicas, como detectores de células cancerígenas, o como una alternativa a los tintes orgánicos para el etiquetado de moléculas biológicas. Beneficios potenciales en el uso de sondas utilizando puntos cuánticos para monitorear funciones a nivel celular, ha conducido a desarrollar métodos para sintetizar puntos cuánticos bio-compatibles que puedan ser utilizados en lámparas fluorescentes. [38]

Los QD's de semiconductores pueden ser simples, es decir, de un solo material o multicapa. Los QD's compuestos de dos materiales se denominan "CORE-SHELL" (núcleo-coraza) ya que un material forma el núcleo y el otro forma la coraza. Este arreglo está representado en la **figura 1.2**.

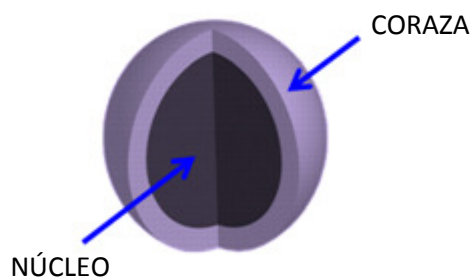


Figura 1.2 Esquema representativo de un Quantum Dot

La interacción del núcleo y la coraza así como la diferencia en las propiedades de los dos semiconductores utilizados como tal, generan nuevas propiedades ópticas y efectos de campo locales en el material compuesto, provocando un incremento en las propiedades ópticas del QD, por lo que son usados en pantallas planas, láseres e interruptores ópticos [39].

El desarrollo de tecnología con QD's semiconductores aún es limitado porque estas sustancias están en solución y su manipulación para el diseño de dispositivos es difícil, requiriendo además un recubrimiento de óxido de trioctilfosfina (TOPO), para que los QD's sean solubles y permitan la adherencia de nuevas sustancias [40].

1.6 Quantum Dots y calix[n]arenos

Los quantum dots (QD's), nanopartículas especiales de semiconductores, han llamado mucho la atención debido a sus propiedades. Desde los primeros reportes que describen el uso de QD's modificados como etiquetadores de muestras biológicas, han atraído el interés en el desarrollo de investigaciones para utilizarlos como nuevos indicadores luminiscentes en diferentes procesos biológicos.

Los primeros usos prácticos de QD's de CdS recubiertos con diferentes compuestos orgánicos fueron usados como sensores químicos para determinar iones de cobre y zinc en soluciones acuosas, así como para determinar iones de plata mediante QD's recubiertos con péptidos.

Los calixarenos han demostrado ser alternativas prácticas para usarse en la detección de iones y moléculas neutras entre otras, y son considerados las terceras mejores moléculas "host" después de las ciclodextrinas y los éteres. De esta forma, T. Jin y colaboradores [40] prepararon p-sulfonato-calix[4]areno como cubierta de CdSe/ZnS para la detección óptica de biomoléculas.

También, H. Li y colaboradores reportan la síntesis de QD's CdSe/ZnS modificados con sulfuro de calixareno mediante la adición de acetonitrilo a temperatura ambiente y su aplicación potencial como prueba selectiva en la determinación de iones de mercurio. [7]

A. V. Nabok y colaboradores, estudiaron el comportamiento de nanopartículas de sulfuro de cadmio adicionadas sobre películas de Calix[n]areno con $n= 4$ y 8 sobre sales de Cadmio después de exponerlos a H_2S . La difracción de rayos X y el espectro de absorción UV-Vis medido a temperatura ambiente, revelan la presencia de pequeñas partículas de CdS sobre las películas de Calix[n]areno sin que se vea afectada la estructura bicapa de la película. El tamaño de las partículas del CdS obtenido mediante ajuste Gaussiano es 1.5 ± 0.3 nm. [41]

T. Jin y colaboradores, reportan que la superficie de QD's de CdSe/ZnS puede ser modificada con derivados de calixarenos. Las propiedades ópticas de las películas, recubiertas con un tratamiento de óxido de trioctilfosfina (TOPO) se ven afectadas al variar del tamaño de la capa agregada de calixareno. Los QD's obtenidos son altamente fluorescentes y estables por más de un mes en solución acuosa. [42]

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES

2.1.1 Tipos de enlaces

Los átomos elementales son diferentes por el número de protones y electrones que los forman. Los electrones se mueven alrededor del núcleo formando capas energéticas y acomodándose en distintos niveles. El último nivel de energía, llamado capa o banda de valencia no contiene más de 8 electrones.

Los átomos pueden completar su capa de valencia al enlazarse químicamente con otros mediante alguno de los siguientes mecanismos:

- Formando un **enlace de tipo iónico (Figura 2.1)**, donde uno o más átomos al estar cerca de otro ceden los electrones de su última capa, así, los átomos quedan ionizados positivamente y los que reciben los electrones adquieren carga negativa. En consecuencia se atraen eléctricamente formando una molécula compuesta.

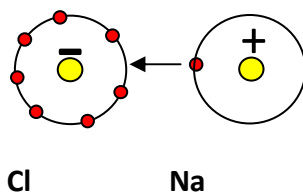


Figura 2.1 Representación esquemática de un enlace iónico entre un átomo de cloro y un átomo de sodio.

- Con un tipo de **enlace covalente**, donde ninguno de los átomos cede electrones, sino que los comparte. Por ejemplo, los átomos con cuatro electrones en su última capa tienen la misma posibilidad de ceder o quedarse con sus respectivos electrones, tendiendo a formar enlaces covalentes entre sí (**Figura 2.2**).

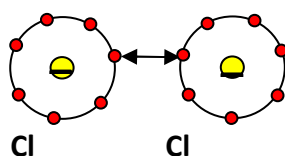


Figura 2.2 Representación de un enlace covalente entre dos átomos de cloro.

- Formando un **enlace metálico (Figura 2.3)**. Los átomos de los metales tienen pocos electrones en su última capa, por lo general 1, 2 o 3. Estos átomos pierden fácilmente esos electrones de valencia y se convierten en iones positivos, por ejemplo Na^+ , Cu^{2+} , Mg^{2+} . Los iones positivos resultantes se ordenan en el espacio formando una red metálica. Los electrones de valencia desprendidos de los átomos forman una nube de electrones que puede desplazarse a través de toda la red. De este modo el conjunto de los iones positivos del metal queda unido mediante la nube de electrones con carga negativa que los envuelve.

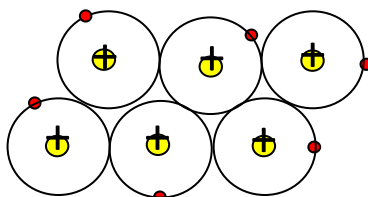


Figura 2.3 Representación de un enlace metálico entre varios átomos de sodio.

2.1.2 Conductores, semiconductores y aislantes

A diferencia de las sustancias químicas comunes como el agua, o incluso algunos compuestos orgánicos complejos, donde se enlazan unos cuantos átomos entre sí para formar moléculas con muy poca interacción entre ellas, un cristal está formado por cadenas de átomos, todos enlazados entre sí como si fueran una molécula gigantesca y colocados de manera regular en el interior del material. La estructura de diversos semiconductores es la de cristales que se repiten uno tras otro en forma periódica.

A **bajas temperaturas** se tienen dos tipos de materiales cristalinos: los **conductores** y los **aislantes**. Los conductores se caracterizan porque sus electrones de valencia, al sentir la

influencia de los núcleos atómicos cargados positivamente, se liberan de su propio átomo y pueden moverse casi sin dificultad en el material, manteniendo con ello unidos a los átomos que los conforman. Si se aplica un voltaje externo, estos electrones pueden ser arrastrados por la influencia de un campo eléctrico y producir corrientes eléctricas que fluyen a través del material.

Los aislantes no ceden sus electrones de valencia, los comparten mediante enlaces covalentes que se extienden por todo el material. Al aplicar un voltaje no habría electrones que puedan moverse libremente bajo su influencia, por lo tanto no circularía corriente eléctrica alguna (**Figura 2.4**). El comportamiento de un aislante ocurre en materiales semiconductores como el silicio y el germanio a bajas temperaturas.

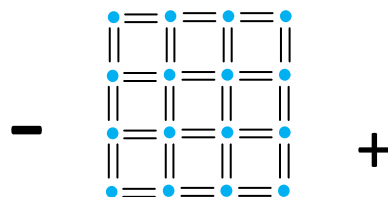


Figura 2.4 Representación bidimensional de un enlace covalente entre átomos con cuatro electrones de valencia. Por ejemplo, de silicio.

A **altas temperaturas** los átomos aumentan su energía térmica y vibran con mayor intensidad dentro del material, causando ocasionalmente que algunos electrones se dispersen debido a las vibraciones y se separen de los átomos a los que están ligados. La cantidad de electrones por unidad de volumen que se libera debido a efectos térmicos es pequeña, pero es suficiente para que comience a observarse una corriente al aplicar directamente un voltaje al material.

Cuando un enlace covalente se “rompe” debido a la absorción de energía y un electrón se libera, queda un “hueco” en el lugar correspondiente, éste también podrá moverse.

Si se aplica un voltaje con la polarización que se ilustra en la **figura 2.5**, debido a la presencia de los huecos mencionados, los electrones de valencia que permanecen ligados y vecinos al hueco al sentir la influencia de la polarización podrán moverse hacia el polo positivo, dejando a la vez un hueco en una nueva posición. El hueco se moverá en sentido opuesto al que se movió el electrón por efecto del campo eléctrico. En un semiconductor, además de los electrones “libres” también habrá huecos “libres”, con carga eléctrica positiva y de la misma magnitud que la de los electrones, que se mueven en sentido opuesto al aplicar voltajes externos.

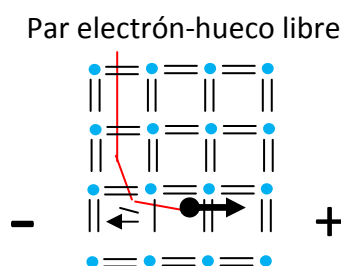


Figura 2.5 Representación esquemática del movimiento de huecos y electrones “libres” bajo la influencia de un potencial aplicado. Los electrones serán atraídos hacia el borde positivo y los huecos hacia el negativo. La corriente es debida a electrones libres y a través de electrones ligados que se desplazan por la influencia de un campo eléctrico aplicado.

Los electrones en un semiconductor poseen bandas de energía permitidas asociadas ya sea con su estado ligado o libre dentro del semiconductor. Los electrones ligados tienen un rango de energías dentro de lo que conocemos como banda de valencia. Para poder liberar un electrón es necesario proporcionarle energía que puede ser causada por las vibraciones térmicas de los átomos del cristal, por fotones o voltajes externos. Cuando un electrón absorbe cierta cantidad mínima de energía, llamada band gap (E_g), pasa a ser un electrón “libre”, es decir, no ligado, y puede moverse con un rango de energías dentro de la banda de conducción. Lo anterior provoca la aparición de huecos en la banda de valencia con carga positiva que también pueden moverse internamente.

La energía que se requiere para que un electrón pase desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, se llama **ancho de banda prohibida (Figura 2.6)**.

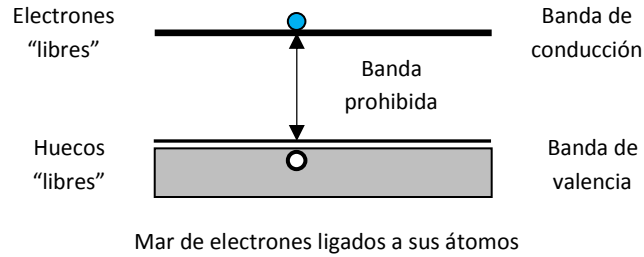


Figura 2.6 Representación esquemática del diagrama de bandas en un semiconductor.

Idealmente, los electrones no pueden tener energías entre la banda de valencia y la banda de conducción. **Por eso se dice que existe una banda de energías prohibidas.** Las bandas de energía permitidas y prohibidas provienen del hecho de que los átomos de un cristal al interactuar con los electrones dan origen a bandas, en lugar de los niveles discretos que los electrones tienen en los átomos libres. En los metales la banda de valencia y de conducción se traslapan, en consecuencia, el ancho de banda prohibida es cero. En un aislante el ancho de banda prohibida es muy grande comparada con la de un semiconductor.

Con base a los diagramas de bandas, se puede visualizar la existencia de conductores, semiconductores y aislantes (**Figura 2.7 y Figura 2.8**).

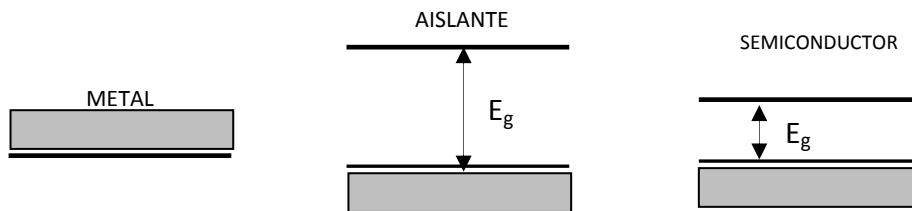


Figura 2.7 Representación de bandas de metales, aislantes y semiconductores.

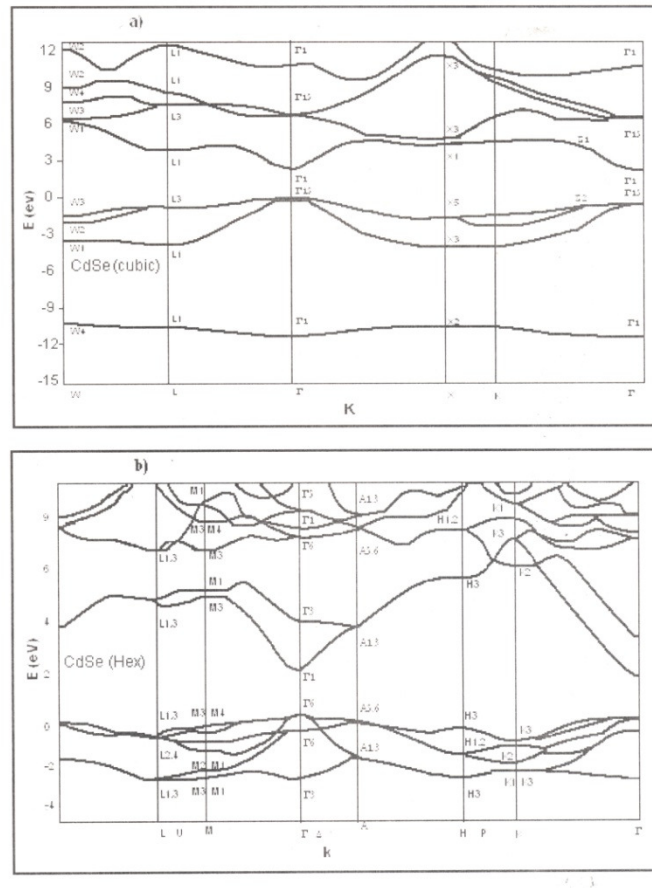


Figura 2.8 Diagrama de Bandas entre conductores, aislantes y semiconductores

La conductividad eléctrica de los semiconductores está entre la de los conductores y los aislantes. De la misma forma, su valor de ancho de banda prohibida (Band Gap, E_g) es intermedia. La **tabla 2.1** expone algunos ejemplos de semiconductores y su valor de ancho de banda prohibida.

Tabla 2.1 Materiales semiconductores con su Band Gap (E_g) representativo.

Semiconductor	E_g (eV)
Si	1.11
Ge	0.67
ZnSe	2.7
CdS	2.42
GaAs	1.41

La conductividad en estos materiales se da a temperaturas mayores al cero absoluto (0 K) debido a la excitación de los electrones presentes en el material, esta puede producirse por temperatura, excitación óptica, campos eléctricos o impurezas.

De manera general, los semiconductores pueden clasificarse en función del número de elementos que lo componen. Esta clasificación se presenta en la **Tabla 2.2** [43].

Tabla 2.2 Clasificación de semiconductores en función de sus componentes.

CLASIFICACIÓN	COMPONENTES	UBICACIÓN EN TABLA PERIÓDICA
Elementales	Ge, Si	Grupo IVA
Compuestos	SiC , SiGe	Grupo IVA
Compuestos II-VI	ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe y CdTe	Grupo IIB y VIA
Compuestos III-V	<i>Binarios: GaAs, GaP, GaSb, AlAs, AlP, AlSb, InAs, InP, InSb</i> <i>Ternarios: GaAsP, AlGaAs</i> <i>Cuaternarios: InGaAsP</i>	Grupo IIIA y VA

Las estructuras cristalinas características en los semiconductores II-VI son dos, la Wurtzita (hexagonal) y la Blenda de Zinc (cúbica), **figura 2.9**.

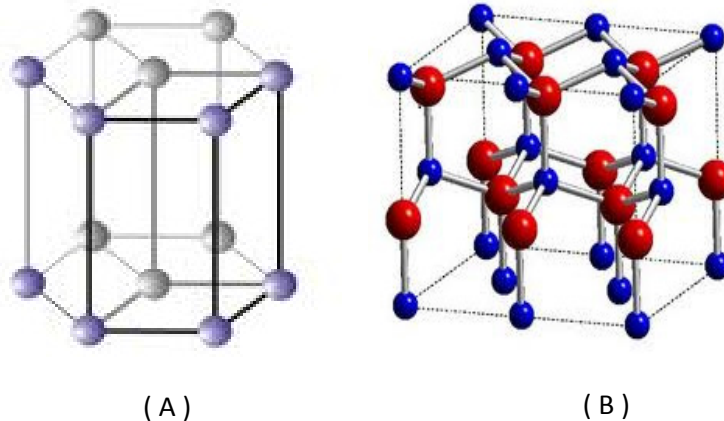


Figura 2.9 Estructuras cristalinas características de los semiconductores.

(A) Hexagonal o wurtzita (B) Cúbica o Blenda de Zinc

El comportamiento eléctrico de los materiales semiconductores (resistividad y movilidad) y su funcionamiento depende de la estructura cristalina del material de base, siendo imprescindible una alta cristalinidad para la fabricación de circuitos integrados y dispositivos optoelectrónicos como láseres, leds y celdas solares. [44, 45].

2.1.3 Semiconductores

En un semiconductor pueden generarse tanto electrones en la banda de conducción, como huecos en la banda de valencia, y la cantidad relativa de estos portadores de carga eléctrica puede modificarse y controlarse (**Figura 2.10**).

Por ejemplo, el Silicio tiene un ancho de banda prohibida de 1.1 eV a temperatura ambiente. Un electrón-Volt (eV) es la cantidad de energía que adquiere un electrón cuando es acelerado por una diferencia de potencial de 1 Volt. Este valor de (E_g) permite que una parte de los fotones provenientes de la radiación solar generen pares electrón-hueco en el silicio, por lo que es factible convertir la energía luminosa en eléctrica.

A **temperatura ambiente**, en el Silicio, los electrones y huecos generados por transiciones térmicas desde la banda de valencia a la de conducción, son del orden de 1×10^{10} por cada cm^3 .

Si se introducen átomos de fósforo (que posee cinco electrones de valencia) necesarios para producir 1×10^{17} electrones adicionales a la banda de conducción en un cristal de silicio ideal, la mayoría de los átomos de fósforo se colocarán uniformemente en lugares que estarían ocupados por átomos de silicio, en consecuencia, habrá una mayor cantidad de electrones que de huecos en la banda de valencia y cualquier cantidad de corriente eléctrica debida a un potencial externo será prácticamente conducida sólo por los electrones en la banda de conducción. Como la carga eléctrica de los electrones es negativa, se dice que el material es un semiconductor impurificado o **extrínseco tipo negativo (n)**.

Si en lugar de introducir átomos de fósforo a un cristal de silicio se introducen átomos de boro, que tiene tres electrones en su capa de valencia, éstos no tendrán suficientes electrones para compartir con los átomos de silicio de su alrededor, dejando enlaces sin completar (electrones no apareados). La ausencia de electrones en uno de los enlaces es equivalente a un hueco en la banda de valencia. En consecuencia, la cantidad de huecos en la banda de valencia es mucho mayor que la cantidad de electrones en la banda de conducción, y como se asocia una carga positiva a cada hueco generado, se dice que es un **semiconductor extrínseco tipo positivo (p)**.

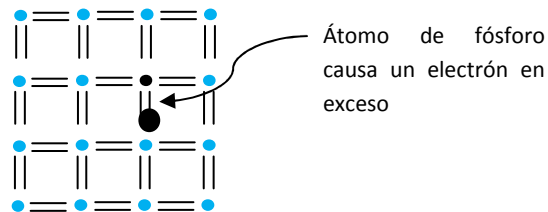
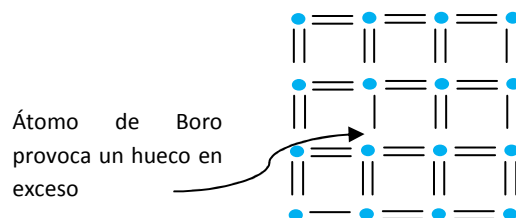


Figura 2.10 Exceso de electrones o huecos generados al introducir átomos de Fósforo o de Boro, en un cristal de Silicio.



2.1.4 Defectos en los semiconductores

La presencia de átomos extraños en un semiconductor origina una perturbación del arreglo cristalino debido a diversos factores. Por ejemplo, un átomo de fósforo no tiene el mismo tamaño que uno de silicio, por lo que la estructura cristalina del semiconductor se verá afectada localmente, e incluso podría dejar de ser cúbica. Esta se manifestará como una irregularidad o defecto alrededor del átomo de fósforo.

Al fabricar los cristales semiconductores o procesarlos para fabricar dispositivos, es imposible evitar que se introduzcan otros átomos presentes en el ambiente, como Oxígeno, Sodio, Cobre, etc. que producen defectos. En general, en la mayoría de los cristales existen impurezas que modifican ligeramente sus propiedades semiconductoras.

Los defectos en una red cristalina traen como consecuencia dos tipos de problemas en el transporte de los electrones y huecos con respecto a lo que sería un cristal ideal. Uno tiene que ver con los tiempos promedio que tanto un electrón como un hueco tardan para que, después de haber sido generados por los fotones, se pierdan al recombinarse, esto es, una vez que se ha provocado la aparición de pares electrón-hueco, cada uno de ellos tendrá una tendencia natural a regresar al estado normal (electrones en la banda de valencia) cediendo energía en forma de radiación (fotones) o en forma de vibración de la red cristalina (fonones). Este tiempo promedio se llama tiempo de vida media de los portadores.

Los defectos o perturbaciones en la red causan una reducción del tiempo de vida puesto que actúan como trampas para ambos tipos de portadores, por lo tanto, la probabilidad de que un electrón se recombine con un hueco es mayor. Los defectos causan niveles dentro de la banda prohibida e interactúan fácilmente tanto en la banda de conducción como en la banda de valencia.

Adicionalmente, las impurezas donadoras que ceden sus electrones a la banda de conducción quedan ionizadas, puesto que la carga del núcleo no está compensada por la

carga electrónica correspondiente, por lo tanto, cuando un electrón pase cerca será desviado de su trayectoria por efecto de la carga eléctrica de los átomos ionizados.

La dispersión electrónica origina que los portadores tengan menores velocidades promedio (en la dirección del campo eléctrico) al aplicar un potencial eléctrico, ya que tendrán mayor cantidad de choques internos; esto es, la movilidad de los portadores será menor mientras sea mayor la cantidad de impurezas. La movilidad mide la facilidad con la que un electrón o hueco se mueve dentro de un material, y depende tanto de la presencia de impurezas extrañas, como de defectos estructurales o de choques elásticos que tienen los portadores de los fonones.

2.2 SEMICONDUCTOR SELENURO DE CADMIO

El **CdSe** es un sólido binario compuesto de cadmio y selenio. En polvo, su color varía del marrón verdoso hasta el negro y es invisible a los rayos infrarrojos. Los nombres comunes para este compuesto son seleniuro de cadmio (II) y selenuro de cadmio.

El CdSe ha sido ampliamente estudiado en los últimos años, su valor de ancho de banda prohibida de 1.70 eV y sus propiedades ópticas, lo convierten en un material interesante para fabricar celdas solares, transistores, diodos emisores de luz, dispositivos electroluminiscentes, etc., [13-17]. Este material semiconductor presenta dos tipos de estructuras cristalinas, hexagonal (wurtzita) y cúbica (zinc Blenda). La **tabla 2.3** contiene algunas propiedades de estas estructuras [46].

Tabla 2.3 Propiedades del semiconductor CdSe con estructura cúbica (zinc blenda) y hexagonal (wurtzita)

Propiedad/característica	CdSe Zinc Blenda (cúbica)	CdSe Wurtzita (hexagonal)
Tipo de semiconductor	n	n
Band Gap (eV)	1.7	1.74
Peso molecular (uma)	191.37	191.37
Constante de red a & c (Å)	6.077	4.2999 y 7.0109
Densidad (g/cm³)	5.666	5.6615
Cambio de fase con incremento de Presión y temperatura	Zinc Blenda ⇌ Wurtzita	Wurtzita ⇌ rocksalt (NaCl)
Temperatura de ebullición (K)	1531	1531

La fase cúbica es la más estable a bajas temperaturas, además se puede convertir en hexagonal aplicando un proceso de calentamiento por debajo de los 400°C que culmina en 24 horas. [5]

Existen varios métodos para la preparación y obtención en películas delgadas de CdSe, como evaporación al vacío, pulverización catódica, electrodeposición, rocío pirolítico, baño químico (CBD), etc. [18-21].

Diversas investigaciones reportan que tanto las propiedades electrónicas y optoelectrónicas del CdSe dependen fuertemente del método de depósito [6, 47, 48]. De estos métodos, el CBD presenta algunas ventajas pues su implementación es relativamente simple.

Actualmente existe un gran auge en la preparación y estudio de nanopartículas de CdSe, es decir, partículas con tamaños inferiores a 100 nm, ya que exponen una propiedad conocida como confinamiento cuántico. Esto permite modular las propiedades del material al controlar el tamaño de partícula en el intervalo nanométrico [49].

2.3 DEPOSITO DE PELICULAS DE CdSe POR BAÑO QUÍMICO (CBD)

La técnica **CBD** (Chemical Bath Deposition) también es conocida como depósito químico en solución o simplemente depósito químico.

El CBD ha demostrado ser un método apropiado para la obtención de películas de materiales semiconductores por su eficiencia, su bajo costo y por la posibilidad de uso a gran escala; no requiere de atmósfera especial y la temperatura de depósito es baja [47, 48] además de que los resultados son altamente reproducibles [21]. La mayoría de los estudios realizados reportan caracterizaciones estructurales y ópticas de películas a partir del análisis de diferentes factores que afectan el proceso, como la temperatura, la relación molar Cd/Se, el pH y el recocido [6, 47, 50].

El depósito por baño químico no es una técnica nueva. Liebig reportó hacia 1835 el primer depósito de plata usando una técnica química de deposición [51].

El primer reporte de un baño químico para obtener la película de un compuesto semiconductor apareció con la formación de “lusterfarben” (colores lustrosos) sobre varios metales a partir de soluciones de tiosulfato con acetatos o sulfatos de plomo o cobre, obteniendo películas de sulfuros de plomo o cobre, los cuales tenían “esplendidos” colores [52].

La técnica consiste en el depósito de películas delgadas sólidas sobre sustratos inmersos o en contacto con soluciones a través de una reacción que ocurre en la solución. La reacción toma lugar entre los compuestos disueltos generalmente en solución acuosa a temperaturas cercanas a los 10-80°C.

Aún cuando el baño químico puede realizarse en soluciones ácidas o básicas, la mayor cantidad de reacciones se lleva a cabo en soluciones alcalinas.

Esta técnica puede ser usada para depositar cualquier compuesto que satisfaga los siguientes requerimientos básicos [24]:

- El compuesto debe ser obtenido por simple precipitación. Esto se refiere a la formación estequiométrica de un compuesto por reacción iónica.
- El compuesto debe ser relativamente insoluble en la solución usada.
- El compuesto debe ser químicamente estable en la solución.
- Si la reacción procede vía el anión libre, entonces este anión es generado en forma relativamente lenta para prevenir una rápida precipitación. Si la reacción es del tipo descomposición compleja, entonces la descomposición del metal complejo debe ocurrir de forma lenta.

Se toman en cuenta otros factores, particularmente si el compuesto forma o no una película adherente sobre el sustrato.

Los parámetros experimentales más importantes en la técnica **CBD** son los siguientes:

- **Temperatura.** Se requiere de un termopar que controle y regule la temperatura durante el procedimiento experimental para la obtención de las películas. La cinética de la reacción depende de la temperatura.
- **Tiempo.** Debe especificarse un tiempo durante el cual se llevará a cabo el depósito, este depende de la temperatura a la que se trabaja. A mayores temperaturas, menores tiempos de depósito.
- **pH.** El medio alcalino permite la liberación de los iones metálicos en solución. Debe usarse un potenciómetro para medir el pH de la solución al inicio de la reacción y con ello establecer si se encuentra en el medio alcalino deseado para favorecer la cinética de la reacción.

- **Agitación.** La velocidad de agitación influye en la cinética de la reacción heterogénea que tiene lugar en la superficie del sustrato.
- **Relación y concentración de las soluciones.** Es importante considerar la concentración de los precursores en el proceso de crecimiento, así como la relación de sales que reaccionarán y producirán el material a depositar en la superficie del sustrato, porque de ello depende que se obtenga una alta eficiencia en la reacción que ocurre.

La técnica de CBD no había sido realmente explotada hasta que se depositaron películas de materiales como el Sulfuro de Cadmio (CdS) usado en la construcción de celdas solares. Algunas de las principales ventajas son [24]:

- No requiere de atmósfera especial.
- Es de bajo costo.
- Es posible obtener grandes áreas de película.
- La temperatura de deposición es baja.
- Se puede controlar la velocidad de la reacción y el tamaño del cristal.
- Se pueden controlar las propiedades de los materiales.

En la **figura 2.11** se ilustra un esquema representativo del dispositivo usado para realizar depósitos por CBD. El procedimiento consiste en colocar en un vaso de precipitados las soluciones que contienen a los reactivos que formarán un producto sólido a manera de película en la superficie de un sustrato.

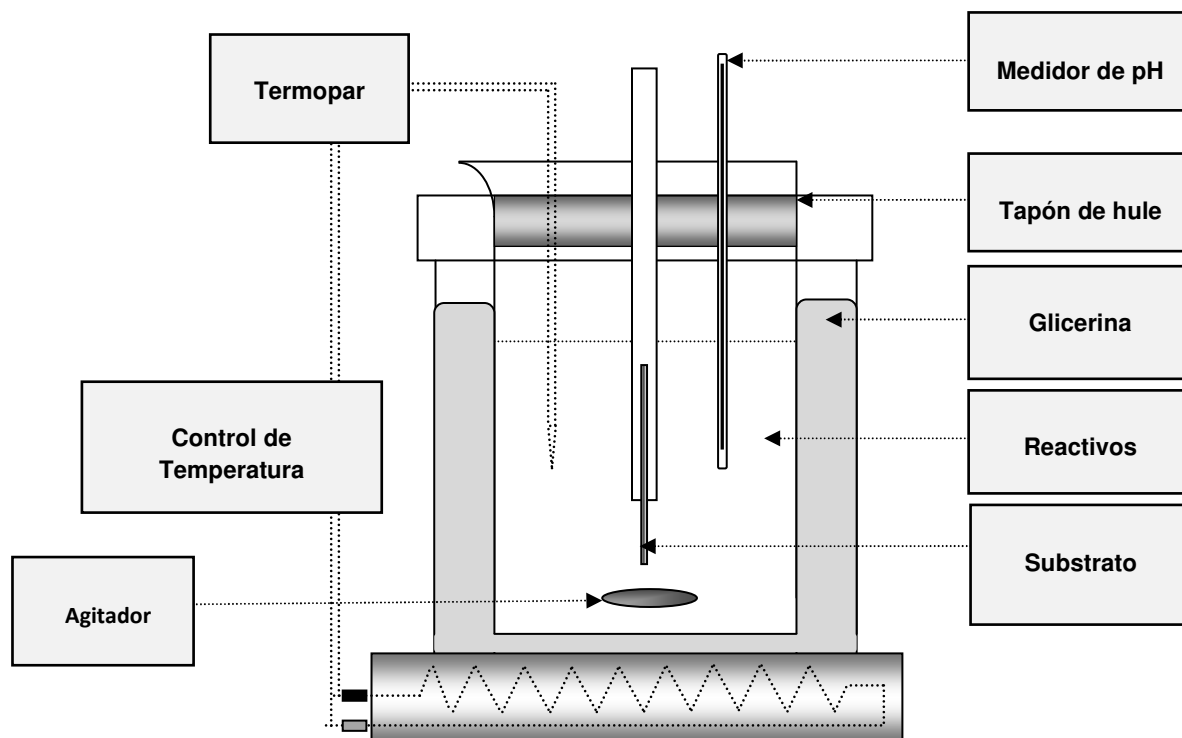


Figura 2.11 Representación esquemática de un CBD

Si bien el CBD puede efectuarse en un medio ácido o alcalino, la reacción de baño químico para obtener películas de CdSe se desarrolla en medio básico. Si se utiliza hidróxido de amonio (NH_4OH) como agente alcalino debe evitarse la formación de hidróxido de cadmio, que es insoluble; para ello se emplea un exceso de la base, lo que genera un complejo amoniacal de cadmio. Este complejo reacciona con los iones Se^{2-} como se observa en el mecanismo de reacción descrito en la sección 2.3.2.

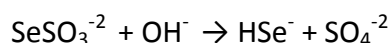
2.3.1 Formación de calcogenuros

Uno de los requisitos para el depósito químico es la liberación lenta del anión, en muchos casos un calcogenuro o la descomposición lenta de un complejo adecuado que contiene al átomo del calcogenuro. Los precursores más comúnmente usados actualmente incluyen óxidos, sulfuros, selenuros, telururos y haluros. En nuestro caso, describiremos brevemente los selenuros.

El precursor más común del ión Se^{2-} usado actualmente es el selenosulfito de sodio, que es mucho más estable y económico que la selenourea, que también se hidroliza para servir como fuente de iones Se^{2-} .

El selenosulfito de sodio solo puede ser usado en solución alcalina, ya que se descompone a valores de pH menores de 7 para precipitar selenio elemental en color rojo.

Esta hidrólisis alcalina está usualmente dada como:

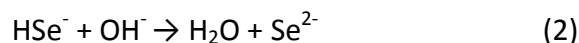
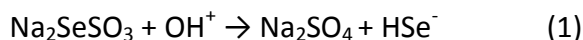


Sin embargo, es muy probable que los sulfatos sean los productos finales de una reacción mucho más complicada.

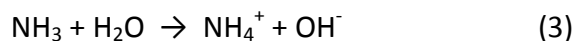
2.3.2 Mecanismo de Reacción

Kale y Lokhande proponen el siguiente mecanismo de reacción [6,24]. En éste se liberan los iones Se^{2-} y Cd^{2+} en medio básico:

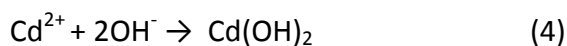
a) Liberación del ión Se^{2-} por efecto de los iones OH^-



b) Hidrólisis del amonio en agua

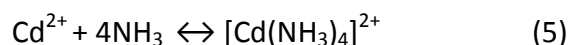


c) Cuando la solución de amoníaco es adicionada a la solución de la sal que contiene al Cd^{2+} , precipita $\text{Cd}(\text{OH})_2$ cuando la solubilidad de los productos de la reacción de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ se excede.

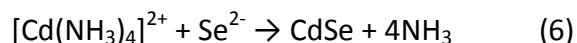


$$\text{Con Producto de solubilidad} = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 2.2 \times 10^{-14}$$

d) El $\text{Cd}(\text{OH})_2$ precipitado se disuelve con un exceso de solución de amoníaco para formar el complejo iónico Cadmio tetraamino $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



Finalmente, se obtiene una película delgada de CdSe:



A pesar de la sencillez experimental del CBD, el entendimiento de los mecanismos involucrados en la formación, crecimiento y propiedades del depósito no es tan simple. Los parámetros experimentales más importantes y que se han mencionado son la concentración de los reactivos que contienen al precursor, el pH, la temperatura, la agitación y el tiempo de depósito. Para poder controlar el crecimiento y las propiedades ópticas y estructurales de los materiales semiconductores depositados se requiere además un control estricto de la agitación, la temperatura y el pH.

2.4 ABLACIÓN LÁSER (PLD)

La Ablación Láser (**PLD** por sus siglas en inglés) es una técnica de depósito de películas delgadas que utiliza una cámara que opera al vacío, para eliminar la desaceleración de partículas vaporizadas por moléculas de aire, así como para asegurar un estricto control sobre la composición y la presión de la mezcla de gases involucrados en el proceso de deposición [53]. Se introduce un blanco (pastilla del material que se desea depositar) y frente al mismo se coloca el sustrato. PLD emplea un láser pulsado hacia un objetivo para producir el depósito del flujo [54, 55] al irradiar el blanco y evaporar el material; esto forma una pluma de plasma que se deposita en el sustrato [2]. En la **figura 2.12** se ilustra el esquema de una cámara de PLD.

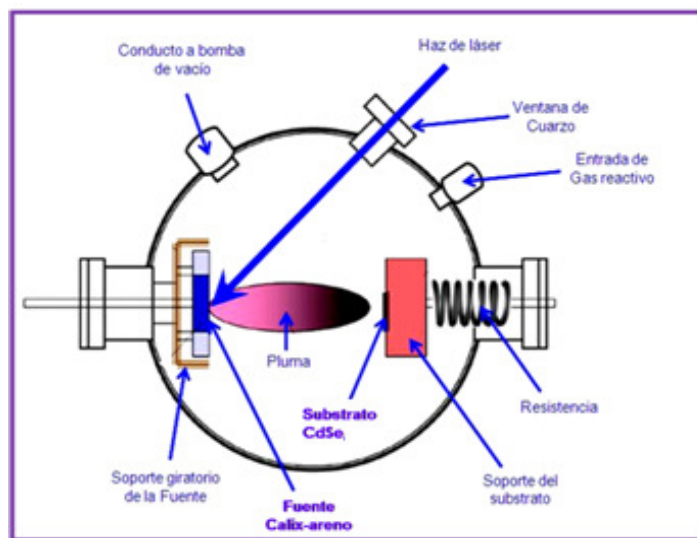


Figura 2.12 Cámara del equipo PLD

La deposición de un nuevo material en la superficie de un sustrato por medio del plasma generado por un láser es un fenómeno bien conocido [56]. La deposición de materiales inorgánicos por PLD comenzó a ser estudiada un poco después el desarrollo del láser pulsado de rubíes, y hacia 1970, un complemento de películas de semiconductores III-V y II-VI habían sido crecidas. Aunque estas películas fueron uniformes y tenían la misma composición que el material objetivo, estas fueron crecidas sobre sustratos de cuarzo y de cristal, así eran poli cristalinas y no satisfacían las propiedades de un semiconductor. Durante el mismo período de tiempo, el empleo de láseres CW (p.ej. CO₂) así como la calefacción de la fuente también fue investigada, pero se encontró en esto la evaporación de objetivos multicomponentes que usan el láser CW.

La flexibilidad de la técnica PLD quedó demostrada en 1976 cuando múltiples objetivos eran usados en el crecimiento de súper enrejados *–superlattices–*; sin embargo, otra vez la opción de sustratos era menos que el ideal, y resultaron películas amorfas policristalinas.

Durante principios de los años 1980 el desarrollo de UV pulsado había progresado al punto que del corto pulsado (pocas decenas de ns), pasó al alto poder (decenas de MW) y los láseres se hicieron disponibles comercialmente. Durante mediados de los años 1980 estos láseres estuvieron "casados" con la deposición al emplear tecnologías desarrolladas

para procesos de Epitaxia de Rayo Molecular (MBE) y crecimiento CVD, como resultado de esto, el PLD surgió como un proceso de deposición alternativa. PLD se hizo popular cuando era muy satisfactorio el crecimiento de películas delgadas, estequiométricas, películas epitaxiales de alta temperatura (HTC) superconductoras de óxidos, etc.

Actualmente, PLD es usado extensamente para la deposición de películas HTC, así como para el crecimiento de dieléctricos, ferroeléctricos y otros materiales de composición compleja. [57]

Estudios sobre los fundamentos de la evolución de la morfología de crecimiento en Deposición por Rayo Láser (PLD), expresan lo siguiente [55]:

- Utilizando la técnica PLD la especie de depósito llega a explosiones cortas, sobre el orden de 10-100 μ s.
- En PLD la especie de depósito tiene una energía cinética del orden de 10-100 eV - algunos dos órdenes de magnitud mayor que en Deposición de Vapor Física (PVD), por ejemplo.

Una diferencia significativa entre el crecimiento de cristal en PVD y en PLD es el rango instantáneo de deposición. En PVD un índice de crecimiento típico podría ser de sólo 1 monocapa por segundo [54]. En PLD, se pueden obtener películas en estos rangos, pero comúnmente el rango medio es de unos 3-5 órdenes de magnitud más rápido. La velocidad de crecimiento media es limitada sólo por el rango de repetición del láser, que puede ser cambiado bruscamente sin desfases significativos. De ahí, el crecimiento por PLD es un área de oportunidad para una variedad de estudios cinéticos que son difíciles en el crecimiento PVD.

Otras características que también hacen interesante el procedimiento son [55]:

- PLD consiste en las explosiones periódicas de crecimiento sumamente conducido seguido de los períodos relativamente largos relajación ininterrumpida de la superficie,

permitiendo a estos dos procesos que compiten ser aislados y estudiados separadamente.

- En un régimen apropiado, la ablación de productos que tienen energías cinéticas muy bajas, en la gama de 1-100 eV, pueden ser producidos. La energía cinética variable puede ser usada para estudiar una variedad de fenómenos como la epitaxia realizada de baja temperatura y reacciones de segregación/incorporación superficiales.
- El flujo instantáneo de deposición puede ser variado cualquiera que sea la energía cinética de la especie producida, el índice de crecimiento medio, o la movilidad media atómica sobre la superficie.

Además, hay un número de ventajas prácticas de PLD, incluyendo una " transferencia congruente " del objetivo bajo algunas circunstancias [58]; control capa por capa usando múltiples objetivos *-target-* secuencialmente; la capacidad para aplicar la ablación prácticamente a cualquier objetivo; y el potencial de depositar en atmósferas reactivas para dopaje, aleaciones o formación de compuestos.

Las variables más importantes a considerar en esta técnica son: energía del láser, tiempo del depósito, presión de vacío y distancia fuente-substrato, de la buena manipulación de estos parámetros depende la calidad de la película obtenida [54].

2.5 CALIX[n]ARENOS

El término **Calixareno** se debe a David Gutsche y se deriva de las palabras *cáliz* o *copa*, porque son moléculas que asemejan a un florero, y de la palabra *areno*, que se refiere a un componente aromático (**figura 2.13**).

Los Calixarenos son oligómeros cíclicos o macrocíclicos basados en una hidroxil-alquilación producida por fenoles y aldehídos en condiciones que favorecen la ciclización en lugar de una polimerización, son cavidades hidrofóbicas capaces de generar complejos de inclusión con una gran variedad de moléculas.[59]

Los métodos de modificación química posterior de calixarenos están muy desarrollados. [60]



Figura 2.13 Representación esquemática y tridimensional de una molécula de calixareno

Los calixarenos pueden ser usados como electrodos de iones sensibles [61], sensores ópticos [62], membranas selectivas, así como en nanotecnología se utilizan como negativo para resistir altas resoluciones de litografía por haz de electrones [63],

El punto de fusión de un calixareno es alto, como resultado de los puentes que se generan entre los grupos hidroxilos. Por ejemplo, el p-tert-butyl-calix-[4]-areno se funde de 342 a 344 °C [59].

Los sustituyentes ejercen una fuerte influencia en las propiedades, así el punto de fusión del p-fenil-calix-[4]-areno es de 407-409°C, mientras que el del p-tert-butyl-calix-[4]-areno tetrametil es 226-228°C [64].

Los calixarenos son insolubles en soluciones acuosas y muy poco solubles en solventes orgánicos. Es necesario funcionalizar las ramas superiores e inferiores para mejorar la solubilidad. Por ejemplo, con la introducción de grupos sulfonatos, ácidos y aminas, las moléculas resultantes se vuelven solubles en el agua [59]. La baja solubilidad de la mayoría de los calixarenos retrasa su desarrollo en las aplicaciones como captadores, de ahí el interés de un método como PLD, alternativa al depósito a partir de soluciones o por sublimación al vacío.

Los calixarenos son susceptibles de formar complejos selectivos con un gran número de moléculas orgánicas o inorgánicas volátiles [65, 66], aminoácidos [67, 68], proteínas [69], y iones metálicos y de las tierras raras [70].

Las propiedades de formar complejos de los calixarenos varían según su forma, su tamaño y la naturaleza de sus sustituyentes. Pueden también fijarse químicamente en superficies y modificar sus propiedades.

Por eso se usan actualmente como sensores químicos o bioquímicos: se han elaborado películas de distintos p-tert-butyl-calix-[n]-arenos por sublimación al vacío, han sido empleados como sensores de iones (transistores a efecto de campo selectivo de ion (ISFET) o electrodos selectivos de ion (ISE)) [34]. Los captos mostraron una buena sensibilidad y selectividad para algunos iones, por ejemplo: el p-tert-butyl-calix[4]areno para el ion Na^+ [70], el p-tert-butyl-calix[8]areno para el ion Ca^{2+} [71]. También se han probado como complejantes de compuestos orgánicos volátiles [72, 73] como el tolueno y el cloroformo [74].

Los Calix[n]arenos que se utilizaron en este proyecto son p-tert-butyl-calix[4, 6 y 8]areno, son insolubles en agua y ligeramente solubles en solventes orgánicos como tolueno, cloroformo y piridina.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las películas de CdSe fueron depositadas sobre portaobjetos de vidrio de 1 mm de espesor; se decidió trabajar con vidrio porque este material es inerte y amorfo, por lo que durante el proceso de depósito de las películas no se genera contaminación por reacción, ni afecta la medición de las propiedades ópticas y estructurales de las películas crecidas.

Como fuente de iones Cd^{2+} se usó una solución de Cloruro de Cadmio (CdCl_2) y como fuente de iones Se^{2-} , se utilizó una solución de Selenosulfito de Sodio (Na_2SeSO_3).

Las películas de CdSe han sido obtenidas a partir de una solución amoniacal de Cd^{+2} en situaciones donde el Cd^{2+} está presente en la solución y con un $\text{pH} > 11.75$, que es el valor mínimo requerido para convertir iones Cd^{2+} en CdSe. A valores más altos de pH , la conversión de CdSe disminuye, aunque hay una precipitación homogénea que da como resultado que las películas sean más delgadas. [24]

Para tener un control adecuado del pH en la reacción, se utilizó una solución de Hidróxido de Amonio (NH_4OH). El tiempo de crecimiento de las películas fue diferente para cada temperatura puesto que la cinética de la reacción aumenta en función de la temperatura. El depósito en el baño químico se interrumpe en el momento que la película alcanza un espesor visiblemente adecuado para el análisis por rayos X.

3.1. Preparación de las soluciones

Las soluciones de cadmio y selenio se prepararon con una concentración de 0.1 M, se seleccionó esta concentración ya que la relación estequiométrica teórica del CdSe es 1, de esta manera se pueden mezclar los volúmenes de las soluciones proporcionales a la relación deseada. El pH se mantuvo en valores cercanos a 12 utilizando una solución de NH_4OH 4M.

Solución de Cloruro de Cadmio (CdCl_2) 0.1M: Se preparó con cristales de cloruro de cadmio hidratado ($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$), grado analítico, Fermont, pureza de 79.7%.

Solución de Hidróxido de Amonio (NH₄OH) 4M: Se preparó con NH₄OH grado analítico, Aylt, pureza del 29.69%.

Solución de Selenosulfito de Sodio (Na₂SeSO₃) 0.1M

Fue preparada disolviendo selenio metálico (Se) grado analítico en polvo (100 mallas) marca Merck con 99% de pureza en sulfito de sodio anhidro (Na₂SO₃) grado analítico marca Reasol con pureza de 78.96%.

La reacción se efectuó en un baño de glicerina utilizando una parrilla *Thermo scientific, Super Nova* con control de temperatura automatizado y con agitación a 500 rpm.

3.1.1. Limpieza de los substratos de vidrio

Se usaron portaobjetos de 25 x 25 mm como substratos; su limpieza se llevó a cabo utilizando un ultrasonido *Branson 1510R-DTA* de acuerdo al procedimiento siguiente:

1. Lavar perfectamente los portaobjetos con agua corriente y jabón.
2. Enjuagarlos con agua destilada y dejarlos secar.
3. Colocar el substrato en un vaso de precipitados que contenga 10 ml de tricloroetileno grado analítico y sumergirlo en el ultrasonido durante cinco minutos.
4. Colocar el mismo substrato en otro vaso que contenga 10 ml de acetona grado analítico y aplicar otros cinco minutos de ultrasonido.
5. Terminado lo anterior, introducir el substrato en un vaso que contenga 10 ml de metanol grado analítico, aplicar cinco minutos más de ultrasonido.
6. Secar el substrato con papel óptico.

El tricloroetileno y la acetona actúan como desengrasantes y el metanol genera una limpieza más profunda y sin dejar marcas al secarse.

3.2 Preparación de las películas de CdSe por medio del CBD

Las reacciones se realizaron a la presión atmosférica de la ciudad de México y a temperatura constante en un baño de glicerina. El baño de glicerina permite mantener constante la temperatura de crecimiento de las películas. Además, se empleó una parrilla con control de temperatura, lo que permitió evitar variaciones en la temperatura.

La **figura 3.1** muestra el dispositivo utilizado para realizar el baño químico.



Figura 3.1 Dispositivo utilizado para realizar el baño químico

Las temperaturas de crecimiento para las películas se establecieron en: 40, 60 y 80 °C. Las condiciones experimentales se detallan en la **tabla 3.1**.

Tabla 3.1. Condiciones de crecimiento de las películas de CdSe.

T [°C]	Volumen de CdCl ₂ 0.1M (mL)	Volumen de Na ₂ SeSO ₃ 0.1M (mL)	Volumen de NH ₄ OH 4M (mL)	pH	Tiempo de reacción (h)
40	15	15	4	11.85	84
60	15	15	4	11.98	7
80	15	15	4	11.92	1

Después del depósito las películas se enjuagaron con agua destilada y se secaron con aire comprimido para evitar la formación de manchas producidas por la evaporación de agua.

3.3 CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE CdSe/CALIX[n]ARENO POR PLD

3.3.1 Preparación de las películas CdSe/Calix[n]Areno

Para obtener la segunda capa de la película semiconductor, es decir, el Calix-[n]-Areno sobre las películas de CdSe, se utilizó la técnica de Ablación Láser (**PLD**). Los blancos utilizados fueron pastillas de Calix[n]Areno con n = 4, 6 y 8 elaboradas por compresión de polvo a una presión aproximada de 1.2 ton/cm².

El equipo de ablación utilizado se muestra en la **figura 3.2**.



Figura 3.2 Equipo de Ablación Láser utilizado

En la **tabla 3.2** se presenta un resumen de los parámetros experimentales establecidos. Para el depósito se utilizó la cámara del equipo a temperatura ambiente y sujeta a vacío dinámico (10^{-6} Torr). El láser empleado es un Nd:YAG que emite 355nm con un tamaño de spot de aproximadamente 0.2 mm^2 .

Tabla 3.2 Parámetros experimentales para el crecimiento por PLD de películas de Calix-[n]-arenos.

CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LA ABLACIÓN LÁSER	
Presión de Vacío	1×10^{-6} torr
Tiempo	1.5 hrs
Energía del Láser	0.2 mJ/cm^2
Distancia blanco-sustrato	3 cm

El proceso de producción de las películas en el sistema de ablación láser consiste de las siguientes etapas:

- **Generación de vacío.** La calidad de las películas depende en gran medida del vacío que se genere en la cámara de crecimiento. A mayor vacío el camino libre medio de las partículas aumenta y el número de impurezas no deseadas disminuye. Una bomba mecánica conectada en serie con una bomba turbomolecular a la cámara de crecimiento (**figura 3.3**) genera un vacío previo de aproximadamente 3 mTorr dentro de la cámara. La bomba turbomolecular de alto vacío opera en un nivel de $10^{-3} - 10^{-9}$ Torr. El valor alcanzado durante el crecimiento de las películas fue $\sim 10^{-6}$ Torr. El sistema de alto vacío se mantiene en operación durante todo el proceso de crecimiento.
- **Depósito.** El blanco es ablacionado utilizando un láser pulsado del tipo *Nd:YAG* que emite una longitud de onda de 355 nm de intensidad controlada y enfocado mediante un arreglo óptico de lentes. El tiempo de duración del depósito fue de 90 minutos y la distancia blanco-sustrato se mantuvo en 3 cm.
- La bomba turbomolecular y el láser están conectados a un sistema de enfriamiento de agua que se recircula durante todo el proceso.

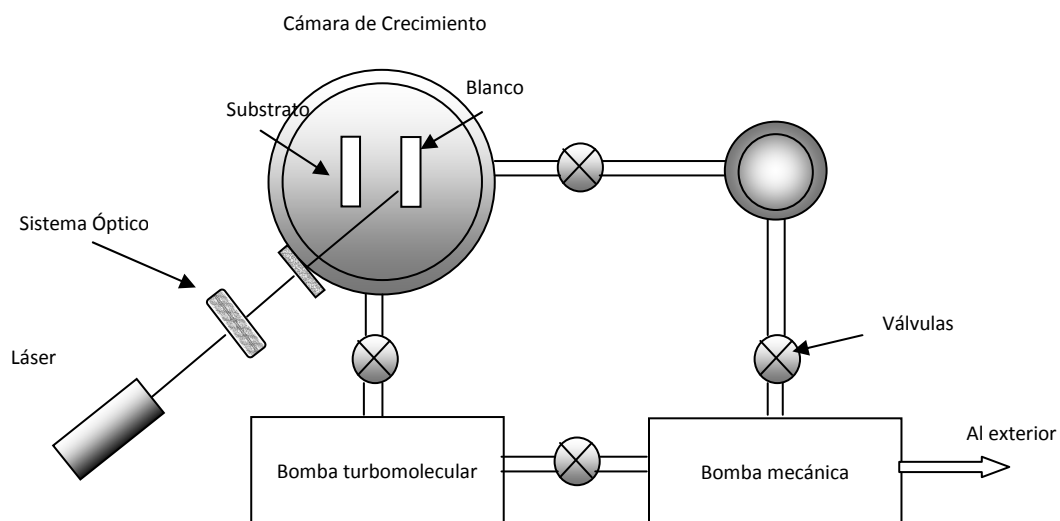


Figura 4.3 Esquema del Sistema de Ablación Láser

Se obtuvieron tres conjuntos de películas bicapa de CdSe/Calix-[n]-Areno:

- Con Calix-[4]-Areno
- Con Calix-[6]-Areno
- Con Calix-[8]-Areno

Cada conjunto contiene cuatro muestras cada uno de los siguientes tipos:

- Una película de CdSe obtenida a 40°C
- Una película de CdSe obtenida a 60°C
- Una película de CdSe obtenida a 80°C
- Un substrato sin película de CdSe

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELICULAS

Las películas de CdSe crecidas por CBD fueron analizadas por diferentes técnicas instrumentales, estas técnicas permiten conocer la estructura, morfología, composición y las propiedades ópticas de las películas.

- **Difracción de Rayos X (DRX)**

La determinación de la estructura cristalográfica se llevó a cabo utilizando un equipo de difracción de rayos X Bruker D8 Focus; a una configuración $\theta/2\theta$. Se empleó la línea del K_{α} del cobre que tiene una longitud de onda de 1.5402Å, debido al bajo espesor de las películas los tiempos de barrido empleados van de 12 a 16 horas.

- **Espectrofotometría UV –VIS**

Las propiedades ópticas de las películas fueron analizadas, mediante los espectros de absorción registrados en un intervalo de longitud de onda de 270 a 1200 nm utilizando un espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer modelo *Precisely Lambda 35*, con un intervalo de lectura de 1 nm. La caracterización de las películas por esta técnica nos permitió calcular el valor de ancho de banda prohibida (E_g) de las mismas.

- **Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)**

Se utilizó la microscopia de fuerza atómica (AFM) para estudiar la morfología superficial y la rugosidad de las películas. El análisis se realizó en un Microscopio de fuerza atómica (AFM) marca *Nanosurf* modelo *EasyScan 2* en modo contacto. Las puntas empleadas son de Silicio con un radio de curvatura de 10 nm. La velocidad de barrido fue de 1 línea/5 seg.

- **Infrarrojo**

Esta técnica permite analizar las películas de calix[n]arenos y de CdSe para determinar si la estructura química de las moléculas de calix[n]arenos se mantiene después de la irradiación con el láser y si existen compuestos secundarios o contaminantes en las películas crecidas de CdSe.

El equipo empleado es un modelo Perkin Elmer 2000 equipado con un dispositivo ATR con cristal de diamante, el intervalo explorado va de 4000 a 400 cm^{-1} .

4. RESULTADOS

En este capítulo se presenta un análisis de los resultados obtenidos durante el desarrollo del proyecto. Inicialmente se describe la preparación de la solución de Na_2SeSO_3 y la determinación del volumen de la solución de NH_4OH necesario para la disolución del $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Posteriormente, se analizan las propiedades estructurales (estructura cristalina y morfología superficial) y de las propiedades ópticas el ancho de banda prohibida $-\text{E}_g-$, de las películas de CdSe. Finalmente se analizaron las películas bicapa de CdSe/Calix[n]areno para determinar la influencia del Calix[n]areno en el ancho de banda prohibida.

4.1 Condiciones del Baño Químico

Para este proyecto se utilizaron Cloruro de Cadmio (CdCl_2) y Selenosulfito de Sodio (Na_2SeSO_3) como reactivos para la obtención del CdSe. El pH del baño se reguló empleando una solución de Hidróxido de amonio (NH_4OH) 4M.

En cuanto a la solución de Na_2SeSO_3 , no existen datos precisos sobre las condiciones de preparación de la misma. Sin embargo, sí se reporta en la bibliografía que para utilizar la solución en el baño químico, ésta debe estar recientemente preparada ya que se degrada con el tiempo y el Selenio puede precipitarse. La degradación de la solución afecta la velocidad de depósito y la calidad de las películas [24, 29, 30]. Por estas razones se realizó un estudio para determinar las condiciones experimentales de la preparación de la solución a partir de Selenio elemental y Sulfito de Sodio. Los parámetros a evaluar fueron la relación de reactivos $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Se}$ y el tiempo, manteniendo constante la temperatura de la reacción en 80°C

Como base de cálculo se tomó una concentración de la solución de Na_2SeSO_3 0.1 M. De acuerdo a la literatura disponible, el tiempo de reacción se varió de 2 a 6 horas y la relación molar $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Se}$ de 1 a 16 manteniendo la temperatura constante en 80°C [29, 30, 76]. También se probó el efecto del Hidróxido de Amonio en la disolución del Selenio ya que el

medio alcalino la favorece [77]. El resumen de los experimentos realizados se presenta en la **tabla 4.1**.

Tabla 4.1 Condiciones de experimentación para la preparación de la solución Na_2SeSO_3

EXPERIMENTO	TIEMPO DE REACCION (hrs.)	RELACION $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Se}$
1	2	1
2	2	16
3	6	1
4	6	16
5	4	8
6	4	8
7	4	8, + NH_4OH

El criterio para establecer las condiciones óptimas de preparación fue determinar cualitativamente si el Selenio se disuelve completamente en la solución de Na_2SO_3 . Esto se realizó filtrando la solución final y observando los residuos de selenio no disueltos. La **figura 4.1** muestra las fotografías del precipitado retenido en el papel filtro.

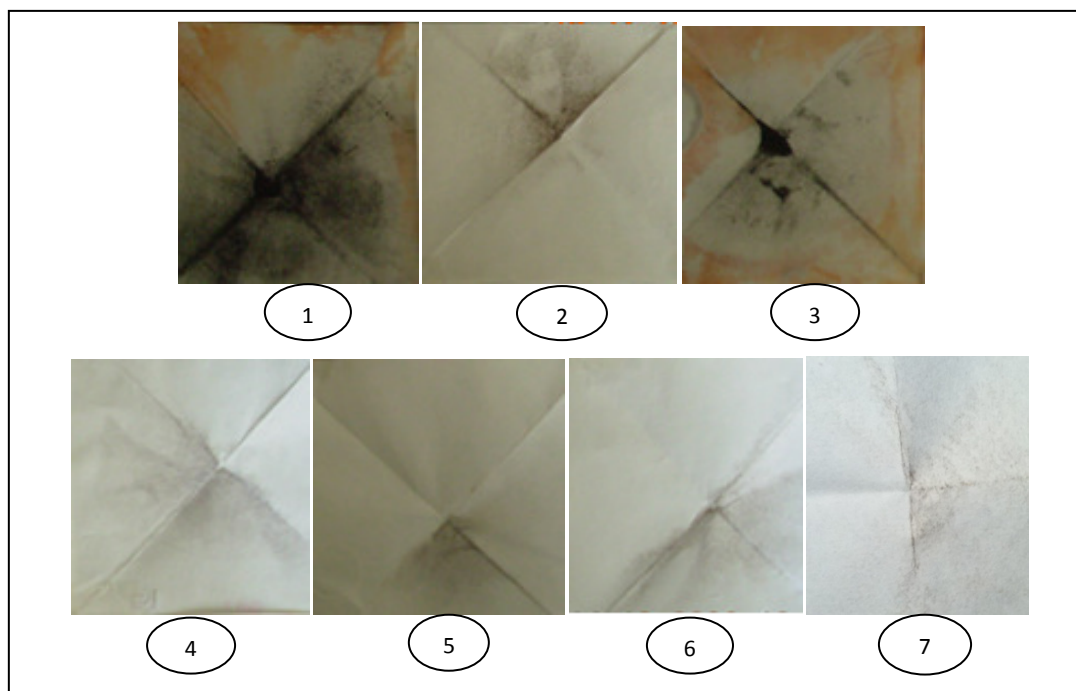


Figura 4.1 Precipitados de Selenio filtrados por experimento.

Como se aprecia en la **figura 4.1**, la cantidad de Selenio no disuelto cuando se emplea la relación molar $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Se} = 1$ (relación estequiométrica) es mucho mayor que la obtenida a relaciones de 8 y 16, por lo tanto, un exceso de la solución de Na_2SO_3 garantiza la solubilidad del Selenio en la mezcla. La cantidad de Selenio precipitado en la solución, manipulando las relaciones 8 y 16 es muy similar y, aunque no se cuantificó, es muy pequeña, por consiguiente, la relación $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Se} = 8$ se consideró como óptima.

En cuanto al tiempo de reacción se presenta una mayor disolución de Selenio conforme este aumenta, pero la cantidad de Selenio retenido en el papel filtro en tiempos de reacción de 4 y 6 horas son similares, por lo que para fines prácticos un tiempo de 4 horas se considera adecuado.

El experimento No. 7 se realizó a las condiciones experimentales consideradas adecuadas, pero se adicionó NH_4OH 4M para incrementar la disolución del Selenio, con base a la bibliografía [76]. Bajo estos términos se preparó la solución que se empleó durante el desarrollo del proyecto.

Para comparar la estabilidad de las soluciones preparadas, fueron filtradas, conservadas en tubos de ensayo e inspeccionadas durante treinta días. La **figura 4.2** muestra una imagen de las soluciones un mes después de la preparación. Las soluciones elaboradas con una relación molar $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Se} = 1$ (tubos 1 y 3 de la figura 4.2) exponen un precipitado abundante de Selenio, mientras que en las preparadas a mayor relación el precipitado es apenas perceptible. Por otro lado, las soluciones producidas a 2 h exhiben más cantidad de Selenio que las preparadas a mayor tiempo.

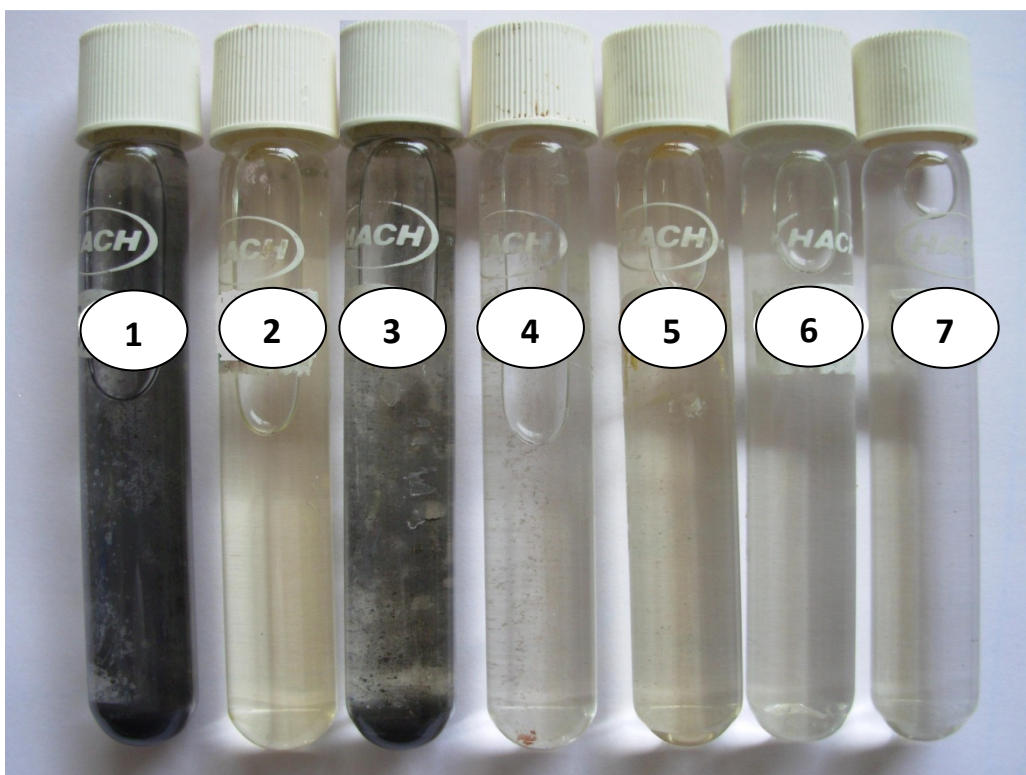


Figura 4.2 Resultados experimentales obtenidos en la preparación de la solución Na_2SeSO_3

4.1.1 Concentración de NH_4OH en el baño químico

Para obtener el depósito de CdSe en el baño químico, debe garantizarse la formación del complejo amoniacal de Cd^{2+} (Sección 3.3.2), y evitar la presencia del precipitado de $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Con base a la bibliografía, esto se logra con valores de $\text{pH} > 11.75$ que es el valor mínimo cuando se emplea NH_4OH como regulador del medio alcalino. A valores mayores de pH la formación de CdSe disminuye, dando como resultado que las películas sean más delgadas [24].

Para determinar la cantidad exacta de NH_4OH que debe agregarse al baño químico se cuantificó el volumen necesario de la misma para que el pH de 10ml de CdCl_2 0.1 M alcance el valor de 11.75. Los resultados se exponen en la **figura 4.3**.

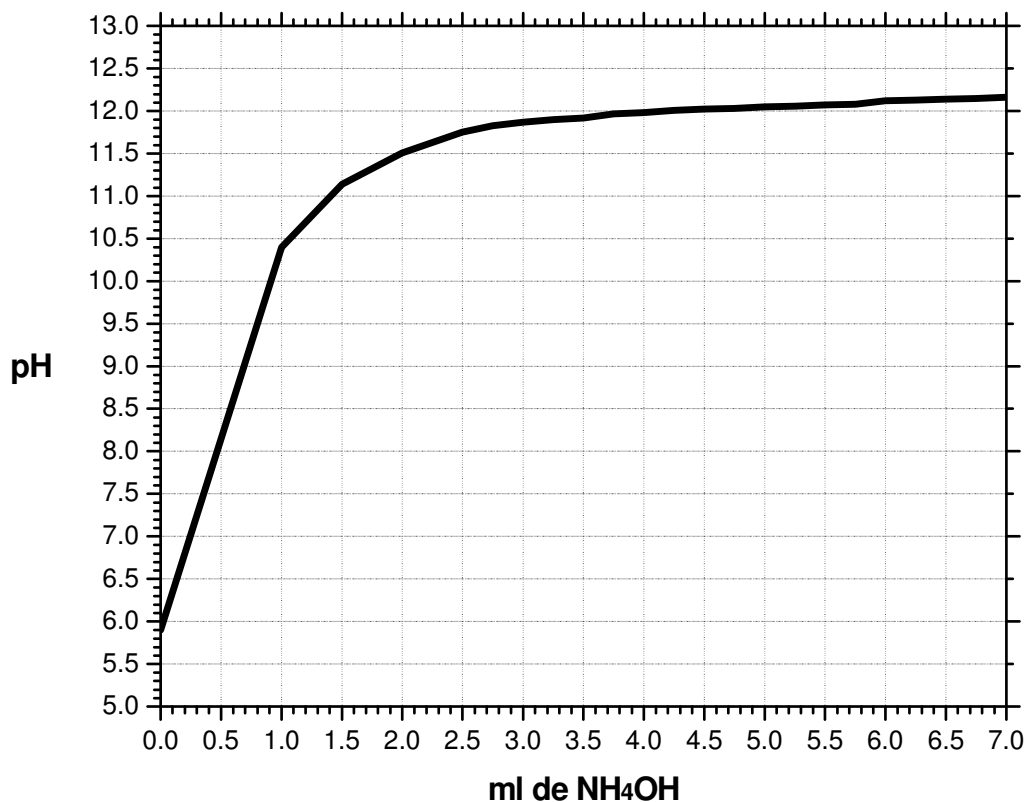


Figura 4.3 Variación del pH de 10 ml de CdCl₂ 0.1 M en función del volumen de NH₄OH 4M

Un análisis de la gráfica, prueba que un volumen de 2.5 ml de NH₄OH 4 M es suficiente para alcanzar el pH requerido para 10 ml de la solución CdCl₂ 0.1 M. Durante el desarrollo del experimento, se advierte que en la solución de CdCl₂ se produce un precipitado de color blanco de aspecto lechoso que corresponde a la formación de Cd(OH)₂. Cuando la solución alcanza el pH de 11.75 el precipitado se disuelve completamente y la solución toma, nuevamente, un aspecto cristalino.

4.2 Películas de CdSe

Las películas de CdSe obtenidas son de color rojizo claro cuya intensidad aumenta con la temperatura y el tiempo de depósito. Son de aspecto lustroso, liso, uniforme y con buena adherencia al sustrato. En la **figura 4.4** se exponen las películas obtenidas a 40, 60 y 80 °C.

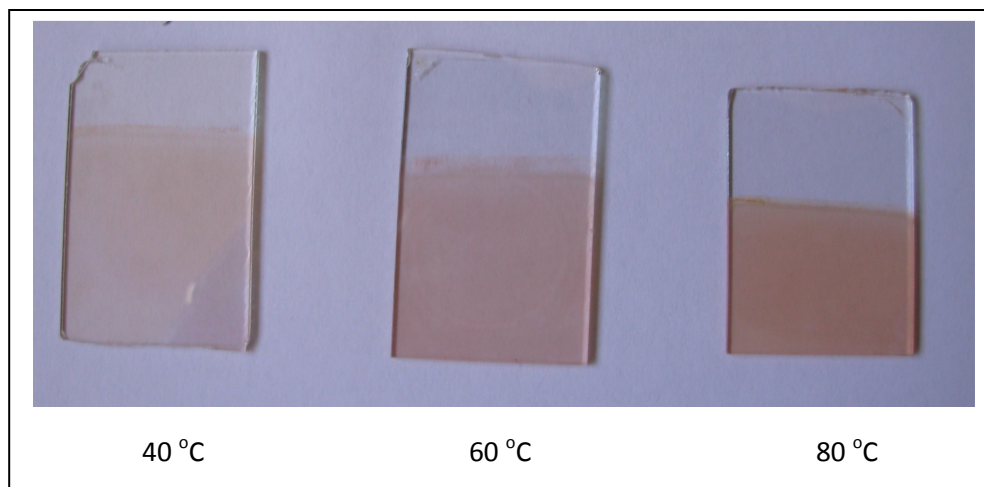


Figura 4.4 Películas de CdSe obtenidas por baño químico.

4.3 Propiedades Estructurales de las películas de CdSe

En este apartado, se presentan las características correspondientes a la estructura cristalina de las películas de CdSe preparadas a las temperaturas de reacción previamente establecidas. Se hace referencia a los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización de Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

4.3.1 Difracción de Rayos X

En la **figura 4.5** se presenta el espectro de difracción de Rayos X de las películas de CdSe obtenidas a las temperaturas de experimentación: 40, 60 y 80 °C. Se visualizan picos bien definidos y una contribución del amorfo que proviene del sustrato del vidrio. Los difractogramas se obtuvieron a velocidades de barrido muy lentas debido al espesor de las películas, que varía entre 240 y 660 nm.

Las películas crecidas a 40 °C revelan tres picos de difracción a 26.05°, 42.88° y 50.59°, estos picos se asignan a los planos (111), (220) y (331) de la fase cúbica. Se conoce que el

CdSe cristaliza en fase cúbica y fase hexagonal, la hexagonal presenta 3 picos intensos en el rango de 23 a 28°, mismos que no se visualizan en el difractograma, por lo tanto se asume que a 40 °C solo está presente la fase cúbica.

Para la película de 60 °C se distingue un pico intenso en 25.82° perteneciente al plano (111) de la fase cúbica, además se ve claramente un pico ubicado en 24.5°, que corresponde al plano (100) de la fase hexagonal. Por lo tanto se puede decir que en la película hay una mezcla de las dos fases.

A 80 °C se observa también una mezcla de las fases cúbica y hexagonal.

Las películas crecidas a baja temperatura están constituidas por la fase cúbica, mientras que a altas temperaturas se presenta una mezcla de las fases cúbica y hexagonal, esto significa que la temperatura promueve la formación de la fase hexagonal.

El análisis de las intensidades de los picos indica que la intensidad de los planos (111) de la fase cúbica y (002) de la fase hexagonal es mayor que la intensidad reportada para polvos, por lo tanto, se asume que las películas tienen una orientación preferencial en dichos planos. Esta característica ha sido reportada en películas de CdSe [25, 27, 28]

La indexación descrita se realizó con base a las cartas JPC-2 número 00-019-019 y 00-008-0459.

El tamaño de los cristales de las películas se determinó utilizando la Ecuación de Scherrer sin considerar el efecto de los esfuerzos. El tamaño calculado fue de **5.9 nm** para las películas obtenidas a 40 °C, **6.3 nm** para las películas de 60 °C y **7.5 nm** para las películas crecidas a 80 °C. Con base a lo anterior, se puede afirmar que el aumento de la temperatura de depósito así como el tratamiento térmico provocan el aumento del tamaño del cristal; este efecto se ha distinguido en películas crecidas por CBD [5, 21, 24, 30].

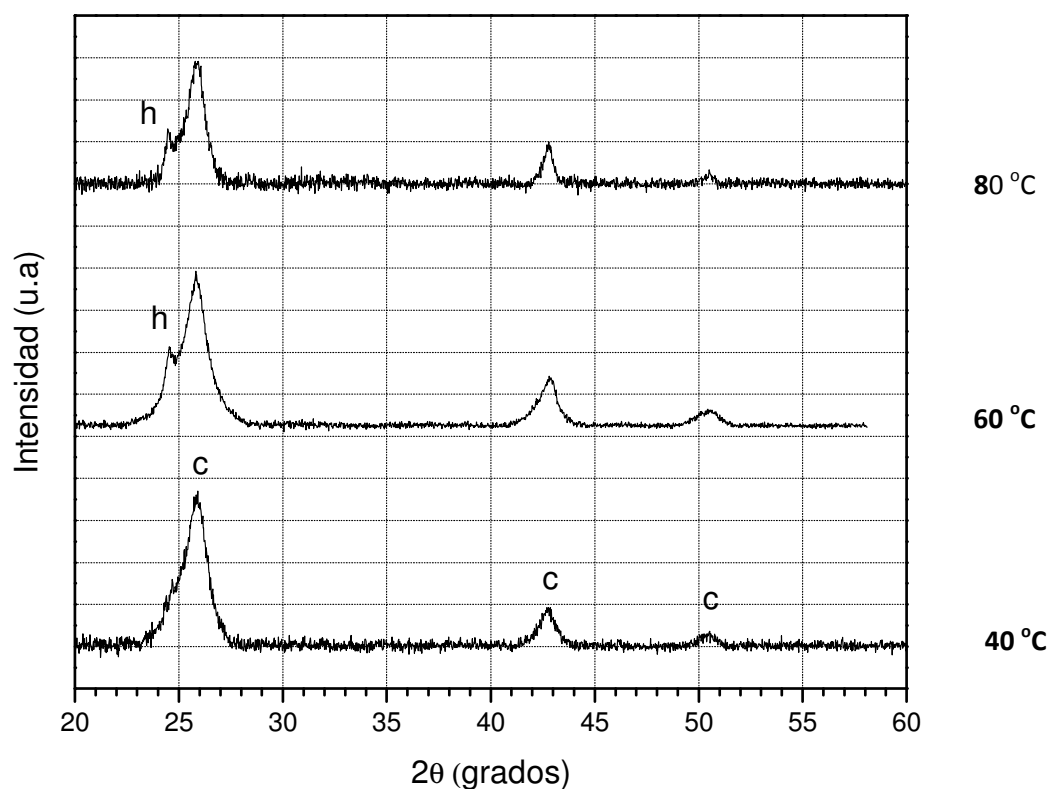


Figura 4.5. Difractogramas de Rayos X de las películas de CdSe preparadas a diferentes temperaturas de depósito.

El **efecto del tiempo de depósito** en la estructura cristalina de las películas se estudió analizando los difractogramas de rayos X de películas depositadas a 60°C y a diferentes tiempos de depósito. Los resultados obtenidos para películas con tiempos de depósito de 1, 2, 3 y 4 horas se presentan en la **figura 4.6**. El rango de los espectros se limitó a la posición del pico más intenso ubicado alrededor de 25° y se restó la contribución del amorfo del sustrato, esto para resaltar el pico de difracción. Dado que el análisis se efectuó empleando un equipo adaptado para polvos y no para películas, se emplearon velocidades de barrido muy lentas para asegurar la detección de los haces difractados por las películas depositadas a bajos tiempos de depósito, éstas tienen espesores de alrededor de 100 nm. La velocidad de barrido empleada fue 0.07 grados/minuto (GPM) pero debió

disminuirse a 0.03 GPM para las películas más delgadas con tiempos de depósito de 1 y 2 horas.

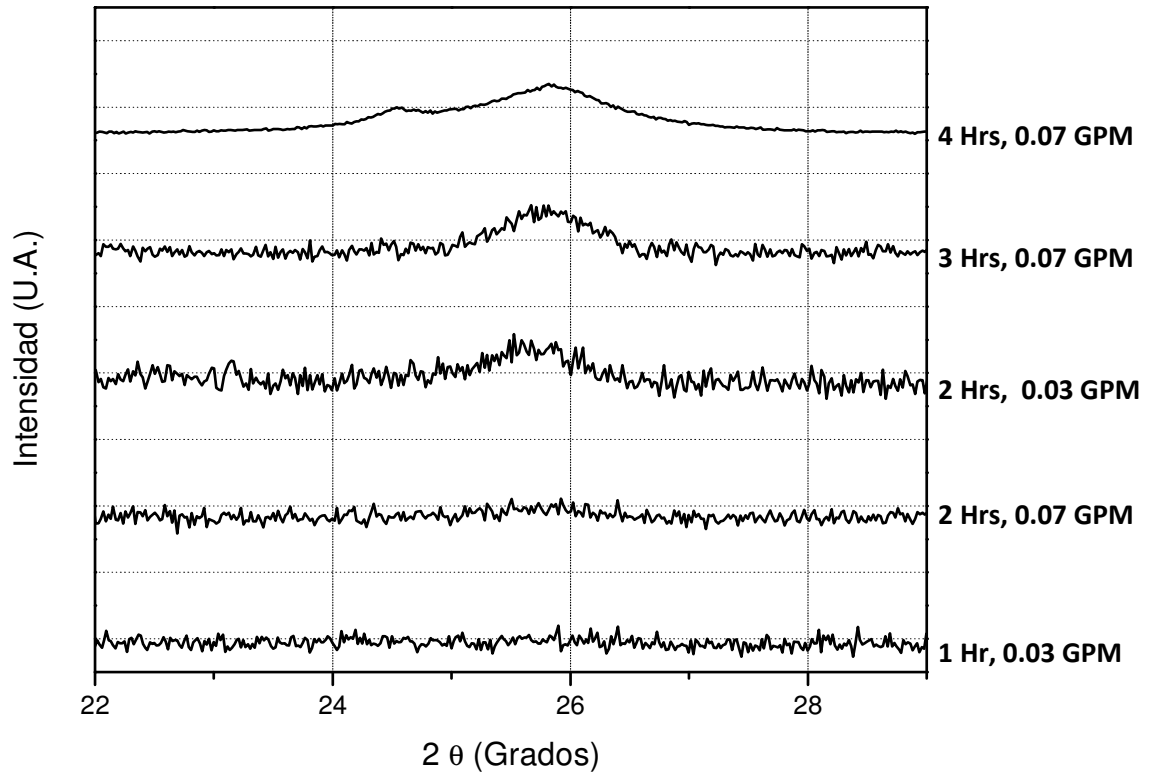


Figura 4.6 Difractogramas de Rayos X de las películas de CdSe preparadas a 60°C y a diferentes tiempos de depósito.

De acuerdo a los resultados de la figura 4.6, se puede decir que al inicio del depósito las películas no son cristalinas ya que el difractograma correspondiente a 1 hora de depósito no muestra ningún pico de difracción. Conforme aumenta el tiempo de depósito la aparición y aumento de intensidad y definición del pico es evidente, lo que indica que la cantidad de cristales formados durante el crecimiento se incrementa y que las películas se vuelven cristalinas. El pico del plano (100) de la fase hexagonal no se aprecia en los difractogramas de las películas crecidas a tiempos menores de 4 horas, esto puede atribuirse a la sustracción del amorfo así como al alto nivel de ruido de los espectros

debido a la calidad cristalina y al espesor de las películas. Por lo tanto no es posible concluir de manera precisa si la fase hexagonal se forma o no a bajos tiempos de depósito.

El efecto del tiempo de barrido en la definición del pico se manifiesta en los difractogramas de la película crecida durante 1 y 2 horas. Al disminuir la velocidad de barrido la presencia del pico se advierte claramente.

El tamaño de cristal calculado con la ecuación de Scherrer para las películas es de **9.0**, **8.4** y **6.3** nm para tiempos de depósito de 2, 3 y 4 horas. Esta tendencia del cristal a disminuir de tamaño conforme aumenta el tiempo de depósito puede explicarse de acuerdo a las condiciones de la reacción; cuando el crecimiento inicia la concentración de reactivos es alta y la velocidad de reacción es alta y se forman una gran cantidad de cristales cuyo crecimiento se ve impedido por el contacto entre los mismos. Al paso del tiempo, la concentración de reactivos disminuye, por lo que la velocidad de la reacción disminuye, de esta forma, la cantidad de los cristales y el tamaño de los cristales es menor.

Para determinar si el sustrato de vidrio tiene alguna influencia en la condición cristalina de las películas, se analizaron los polvos que se forman en el baño químico por reacción homogénea, al mismo tiempo que se da la formación de la película por reacción heterogénea. La **figura 4.7** presenta los difractogramas de los polvos obtenidos durante el crecimiento de películas con tiempos de depósito desde 15 minutos hasta 4 horas.

Los resultados indican que los polvos son cristalinos desde tiempos de depósito de 15 minutos, los picos observados a 25.40° , 42.3° y 49.6° corresponden al CdSe, sin embargo, también se presentan picos intensos y bien definidos que corresponden a impurezas que de acuerdo a la bibliografía y a las tablas de la base de datos son de $\text{Cd}(\text{OH})_2$. La cantidad de estas impurezas es alta al inicio del depósito pero disminuye hasta desaparecer casi totalmente a tiempos de depósito de 4 horas. La formación de esta impureza no se nota en las películas y puede deberse a las condiciones del baño. La fase cristalina predominante en los polvos es la fase cúbica, pero desde 2 horas de depósito aparece un hombro apenas notorio en la posición del plano (100) de la fase hexagonal.

De acuerdo a las observaciones anteriores se puede concluir que a bajos tiempos de depósito las películas no son cristalinas debido al efecto del substrato amorfo y que la formación de cristales se da cuando la película ha alcanzado un espesor aproximado de 250 nm, que es el espesor de la película crecida a 2 horas; a este espesor los núcleos formados crecen sobre una superficie de CdSe con características adecuadas para evitar la influencia del amorfo.

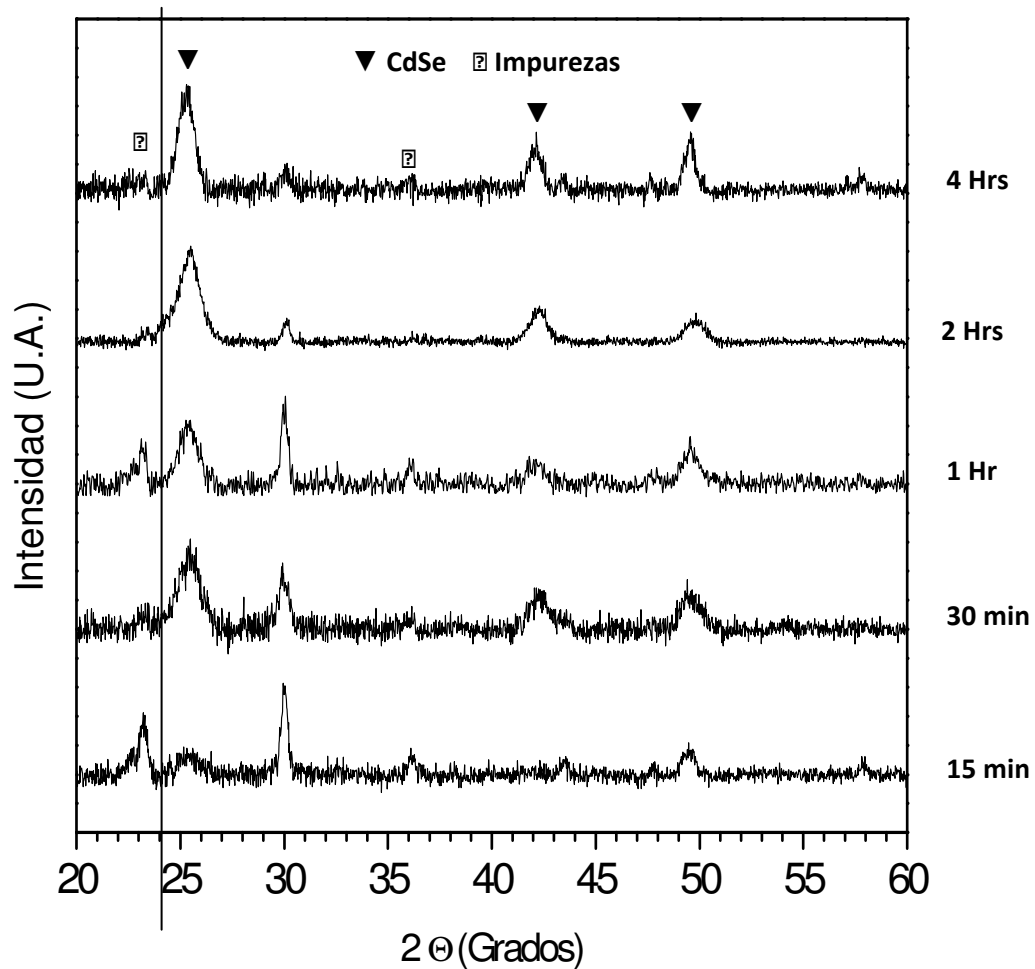


Fig. 4.7 Difractogramas de Rayos X de los polvos de CdSe obtenidos de la reacción homogénea durante el crecimiento de las películas a 60°C y a diferentes tiempos de depósito.

La variación del tamaño de partícula calculado para los polvos se presenta en la gráfica de la **figura 4.8**. El tamaño aumenta en forma exponencial con respecto al tiempo de depósito. Este comportamiento es opuesto al percibido en las películas.

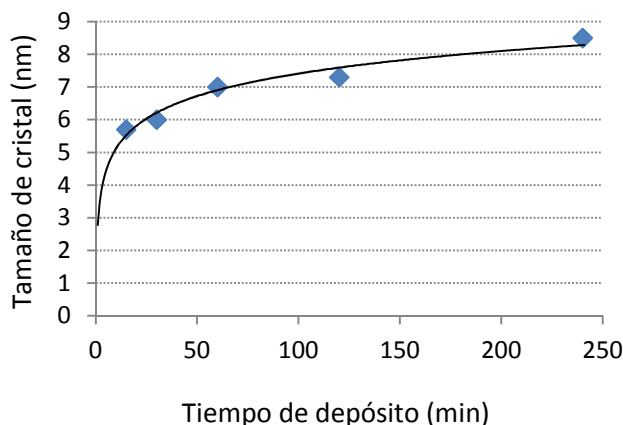


Figura 4.8 Variación del tamaño de cristal en función del tiempo de depósito de los polvos de CdSe.

4.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica

Con el objeto de visualizar la morfología, la homogeneidad y la variedad de conglomerados que forman los cristales depositados en la superficie de las películas de CdSe, se presentan las imágenes obtenidas con un Microscopio de Fuerza Atómica. Las imágenes expresan cómo se constituyen las partículas, mostrando su forma y la distribución de las mismas.

En las **figuras 4.9, 4.10 y 4.11** se muestran las imágenes de las películas de CdSe preparadas a 40, 60 y 80°C. Los barridos fueron realizados en superficies de 25x25 μm y 1x1 μm , con objeto de que al disminuir la escala se observe con mayor detalle la forma de las partículas que constituyen a las películas de CdSe.

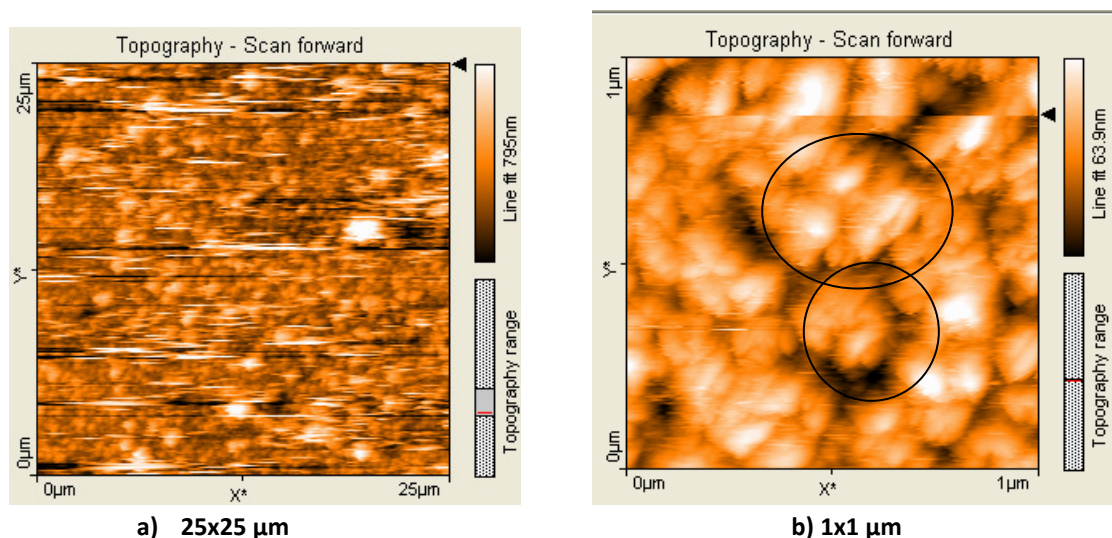


Figura 4.9 Imágenes de AFM de las películas de CdSe crecidas a 40 °C

Con base a lo que puede apreciarse en la **figura 4.9 a)**, la película depositada a 40°C tiene una superficie plana y rugosa compuesta por partículas de CdSe distribuidas homogéneamente en toda la superficie del sustrato. Estas partículas tienen un tamaño que oscila alrededor de 1 μm. Al analizar la imagen de la película a menor escala, **figura 4.9 b)**, se puede distinguir que las partículas observadas anteriormente son en realidad aglomerados o clusters de partículas. Los clusters son enmarcados en la figura con un círculo. Tanto los clusters como las partículas son de forma irregular, pero para fines prácticos se puede asumir que tienen forma esférica, aunque algunas partículas son alargadas. El diámetro promedio de los clusters es de 250 nm y el de las partículas varía entre 50 y 100 nm.

La **figura 4.10** muestra que la película de CdSe crecida a 60°C está compuesta por clusters (enmarcados con un círculo) de partículas. La distribución de tamaños de los clusters es más ancha que la de la película depositada a 40°C, el tamaño varía de 0.1 a 2000 nm. El tamaño promedio de las partículas, determinado a partir de la **figura 4.10 b)**, es de 150 nm. Estas partículas podrían, a su vez, estar constituidas por partículas más pequeñas; esta suposición no puede comprobarse a partir de la imagen ya que la resolución de la misma no lo permite. Con base a la bibliografía, se confirma que el tamaño de las partículas y de los clusters se ve favorecido con el incremento de la Temperatura [21, 24].

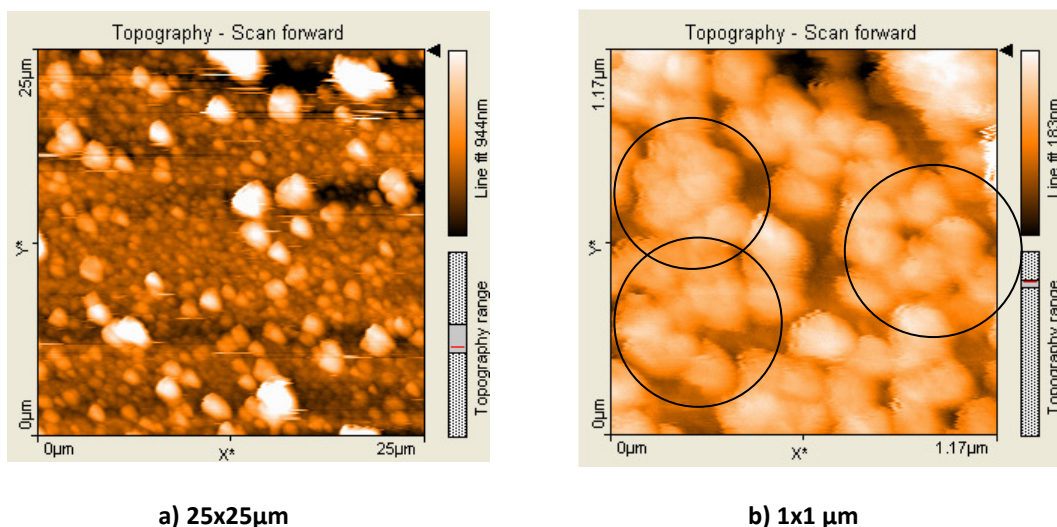


Figura 4.10 Imágenes de AFM de las películas de CdSe crecidas a 60 °C

En la **figura 4.11** se distingue también una superficie plana y rugosa en las películas de CdSe crecidas a 80°C. La distribución del tamaño de los clusters presentes en la **figura 4.11 a)** es aún mayor que la observada en la película crecida a 60°C, el tamaño de los clusters varía de 0.075 a 3 μm. Sin embargo, los clusters de tamaño pequeño son los más abundantes, lo que genera un superficie relativamente lisa. Los clusters vistos a detalle en la **figura 4.11 b)** están constituidos por partículas de 75 a 300 nm. El mayor tamaño de las partículas se puede atribuir a la temperatura del baño, a mayor temperatura las partículas individuales crecen rápidamente debido a la energía térmica que acelera la cinética de la reacción.

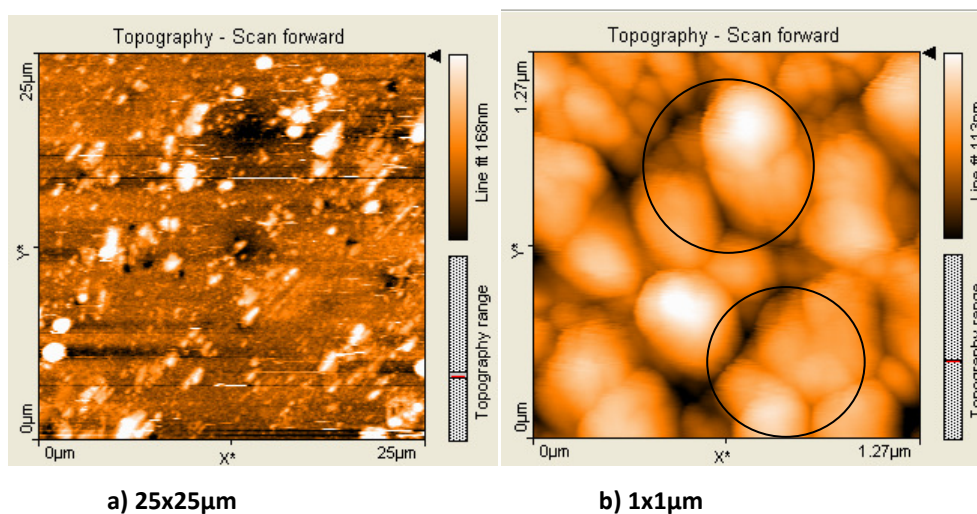


Figura 4.11 Imágenes de AFM de las películas de CdSe crecidas a 80 °C

4.4 Propiedades Ópticas de las películas de CdSe

La caracterización de las películas de CdSe llevada a cabo para determinar las propiedades ópticas de interés para este trabajo, incluye un análisis por Espectroscopía de Transmisión UV-VIS.

4.4.1 Espectroscopía de Transmisión UV – VIS

Una de las características más importantes de los semiconductores, es el valor del ancho de banda prohibida (E_g). La determinación de dicho valor se realiza a través de los espectros de transmisión (o absorción) en el rango visible y ultravioleta.

El ancho de banda prohibida es la energía necesaria para que un electrón salte de la banda de valencia a la banda de conducción. En un semiconductor ideal, el salto que realiza el electrón al pasar de la banda de valencia a la de conducción se distingue como un cambio abrupto en la transmisión (o absorción), este cambio se conoce como *canto de absorción* y es una línea recta vertical, la longitud de onda en la que se presenta el canto de absorción representa el valor del ancho de banda prohibida. En un semiconductor real, el canto de absorción se presenta como una línea recta con pendiente distinta a la de una recta vertical (cuya pendiente es infinita), en este caso, el punto de inflexión de la línea es la longitud de onda correspondiente al valor de ancho de banda prohibida.

En la **figura 4.12** se indica el espectro UV-VIS obtenido del análisis de las películas de CdSe preparadas a las distintas temperaturas.

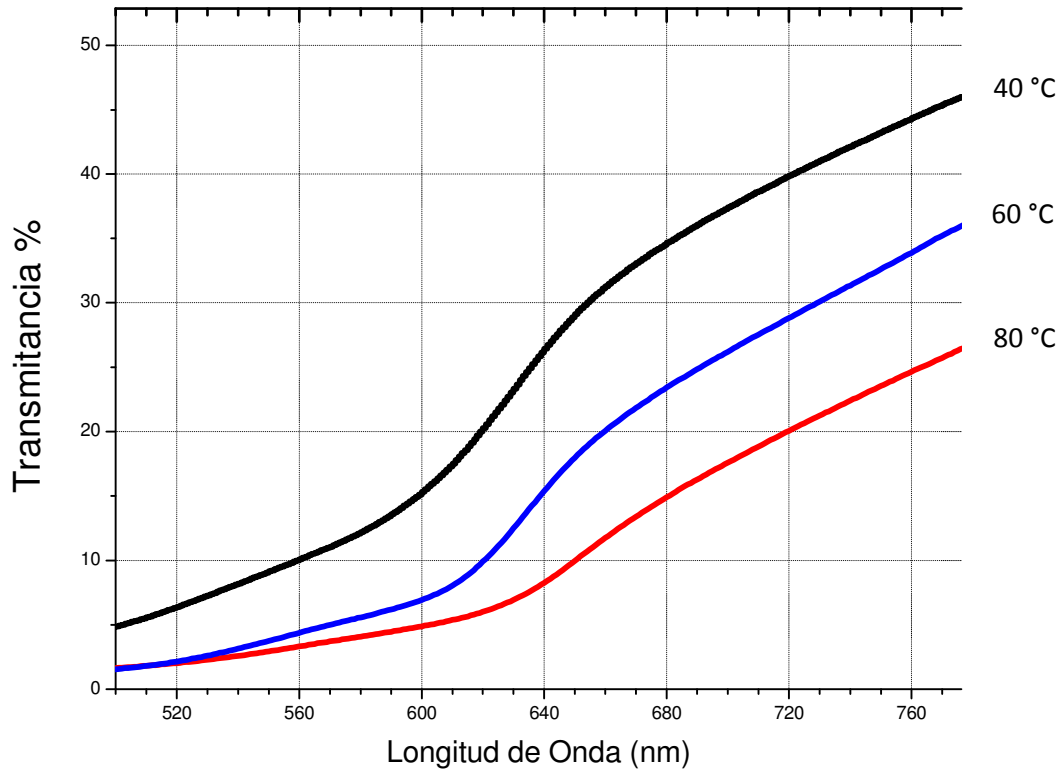


Figura 4.12 Espectros de transmisión correspondientes a las películas de CdSe crecidas por CBD a 40, 60 y 80°C.

Un procedimiento para obtener el valor de ancho de banda prohibida, considera el punto de inflexión cortado por una línea recta que se traza en una gráfica que indica los valores del producto del coeficiente de absorción (α) multiplicada por la energía de activación transmitida ($h\nu$) a la película de CdSe, elevado al cuadrado $(\alpha h\nu)^2$ en cm^{-2} , contra la energía de activación $h\nu$ en medida en eV.

Los valores de α y $h\nu$ se obtienen a partir de las siguientes ecuaciones [77]:

$$\alpha = -\frac{\ln(T)}{e} \quad (4.1)$$

donde T es el valor de Transmitancia y e el espesor de la película en cm.

$$h\nu = \frac{1239.8}{\lambda} \quad (4.2)$$

siendo λ la longitud de onda en nm.

La **figura 4.13** muestra en una gráfica los valores descritos correspondientes a cada una de las películas de CdSe obtenidas experimentalmente.

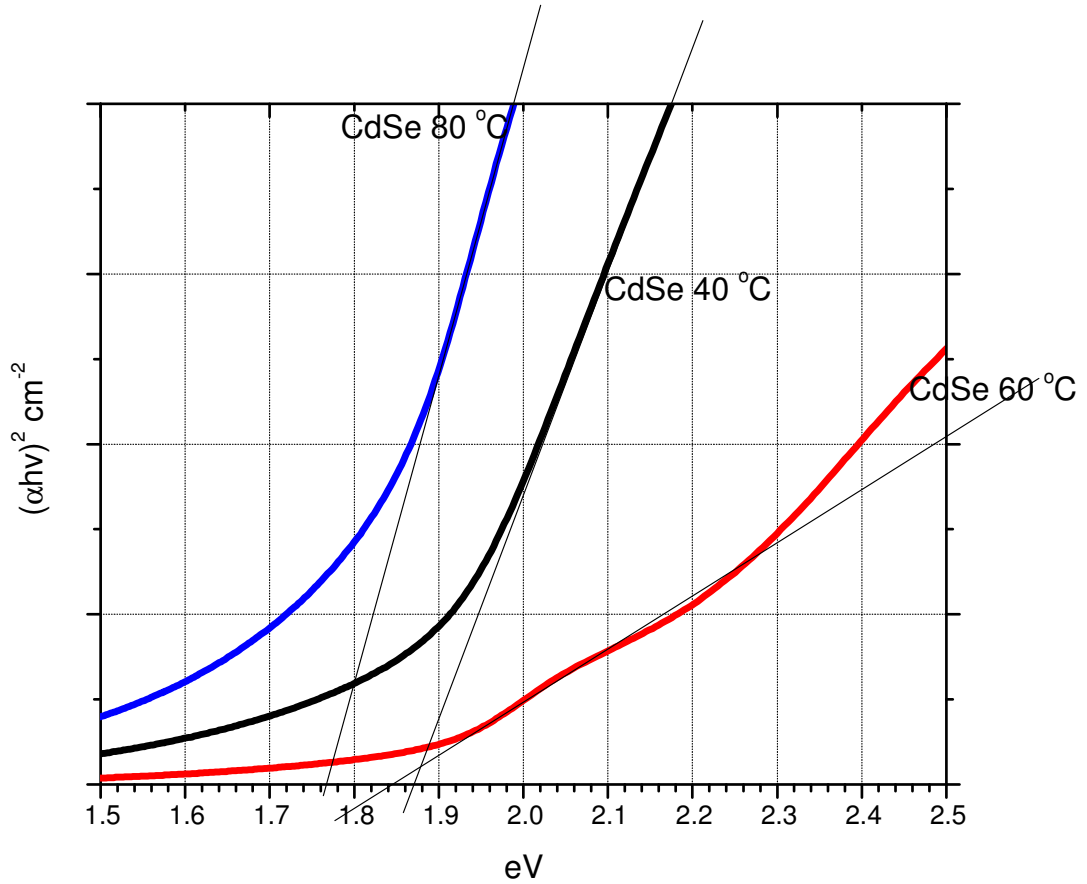


Figura 4.13 Gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$.

Otro procedimiento para obtener el valor de ancho de banda prohibida de un semiconductor, consiste en realizar un análisis de la densidad óptica (D. O.) y graficar la derivada de este valor contra la longitud de onda [78]. La magnitud del valor de ancho de banda prohibida, la cual representa el inicio de la absorción de banda a banda, es aquella

a la cual la curva de absorción cambia de pendiente positiva a pendiente negativa (punto de inflexión), o en forma equivalente, la energía a la cual la razón de cambio es máxima.

La Densidad Óptica se calcula mediante la ecuación:

$$D. O. = - \log(T) \quad (4.3)$$

Donde **T** es la Transmitancia obtenida experimentalmente.

Los valores de ancho de banda prohibida (E_g) se indican en la **Figura 4.14**.

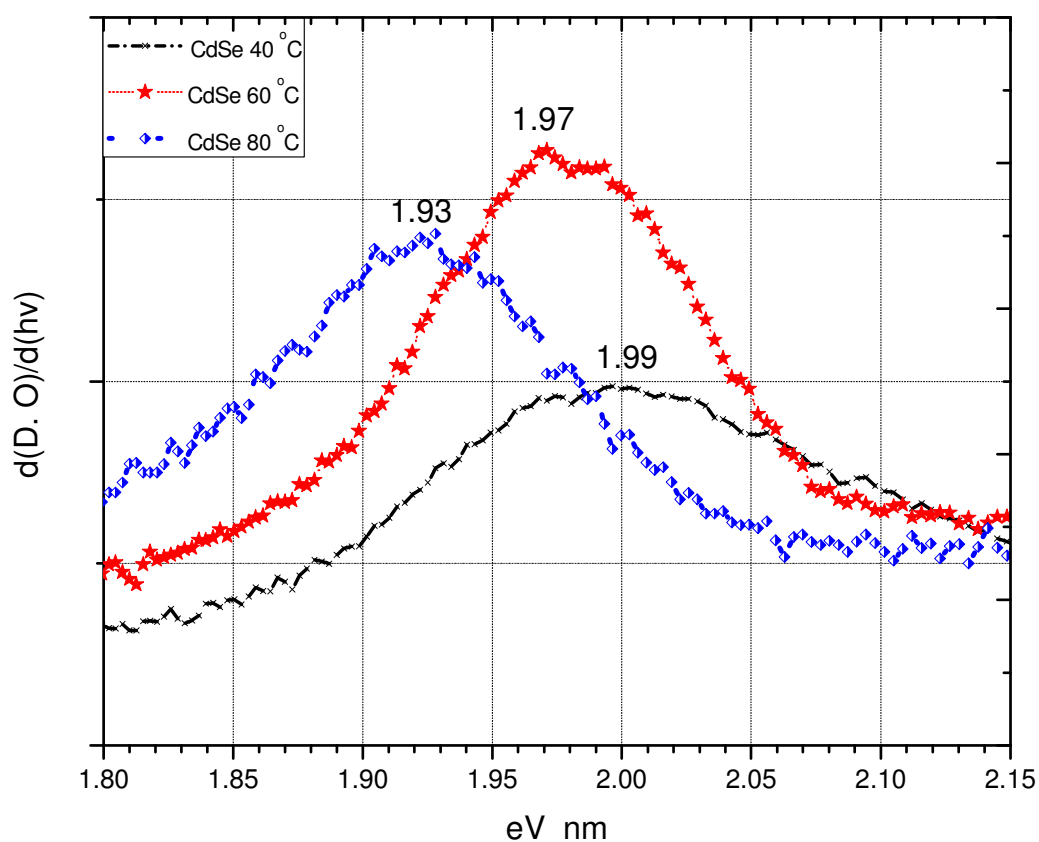


Figura 4.14 Valores de ancho de banda prohibida.

Los valores de ancho de banda prohibida $-E_g$ determinados por los procedimientos anteriormente descritos, se señalan en la **Tabla 4.2**.

Tabla 4.2 Valores de Ancho de Banda Prohibida (E_g) obtenidos para las películas de CdSe.

Película de CdSe	E_g [eV]	
	Método Gráfico	Derivada
40	1.87	1.99
60	1.84	1.97
80	1.77	1.93

Como se indica, los valores del ancho de banda prohibida disminuyen a medida que se incrementa la temperatura a la cual se preparan las películas.

4.4.1.2 Efecto del tiempo de reacción en el valor de ancho de banda prohibida

Con objeto de establecer si existe también alguna relación en el valor de E_g con respecto al tiempo en el cual se lleva a cabo la reacción para obtener las películas de CdSe, se estableció la temperatura de 60 °C como constante y se prepararon películas de CdSe a distintos tiempos de reacción: 10, 30, 60, 120, 180, 240 y 420 minutos.

En la **figura 4.15** se presenta el espectro de transmisión correspondiente a cada una de las películas obtenidas a 60 °C y los tiempos de reacción descritos en el párrafo anterior.

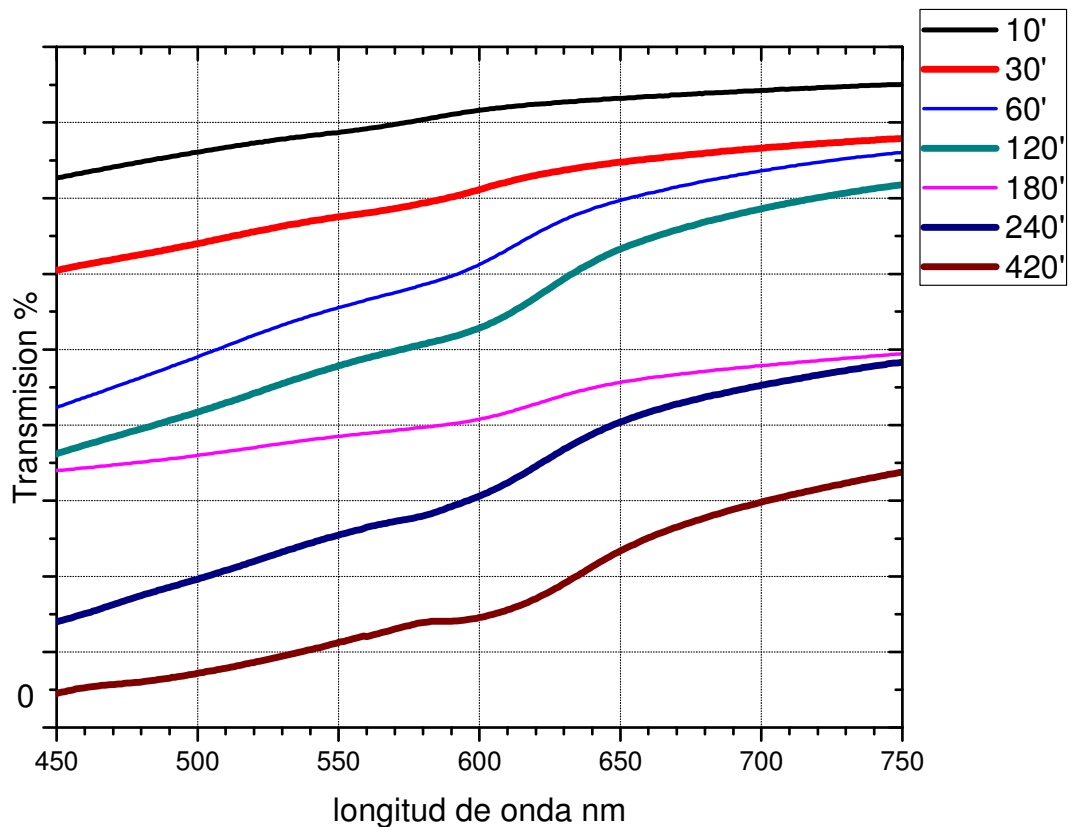


Figura 4.15 Espectro de transmisión de películas de CdSe obtenidas a 60 °C y distintos tiempos de reacción.

Como se observa en el espectro anterior, el canto de absorción se ubica entre los valores de 590 y 610 nm de longitud de onda.

Aplicando la ecuación 4.3 y el método de la derivada para calcular el valor de ancho de banda prohibida, se determinó el valor respectivo a las películas obtenidas. La gráfica que muestra el comportamiento del valor de E_g se ilustra en la **figura 4.16**.

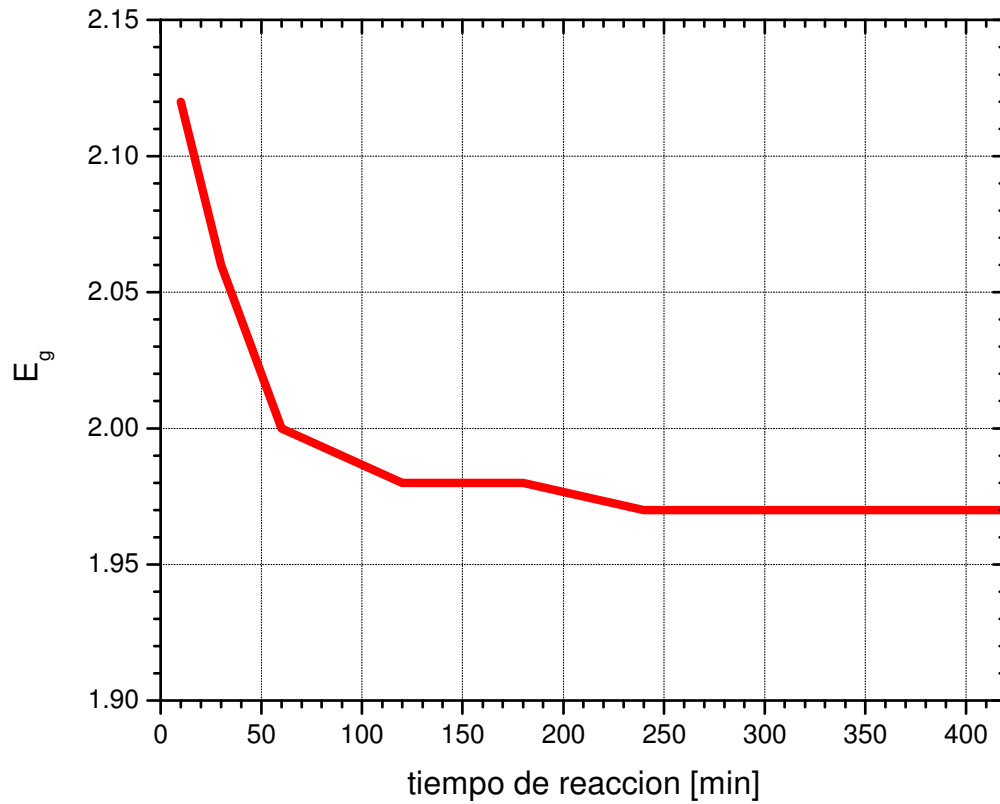


Figura 4.16 Valores de ancho de banda prohibida contra tiempo de reacción a 60 °C

Los valores experimentales se presentan en la **tabla 4.3**.

Tabla 4.3 Valores de Ancho de Banda Prohibida de películas de CdSe preparadas a 60 °C

Tiempo de reacción [min]	10	30	60	120	180	240	420
E_g [eV]	2.12	2.06	2.00	1.98	1.98	1.97	1.97

El tiempo de reacción afecta el valor de ancho de banda prohibida de las películas. A medida que se incrementa el tiempo al cual se prepara una película de CdSe, a temperatura constante, el valor de ancho de banda prohibida disminuye.

4.5 Películas de CdSe/Calix[n]areno

Las películas bicapa CdSe/Calix[n]areno obtenidas mediante Ablación Láser son de color rojizo. Son de aspecto opaco debido al Calix[n]areno y con buena adherencia a la capa anterior de CdSe. La **figura 4.17** muestra las películas obtenidas después de la ablación.

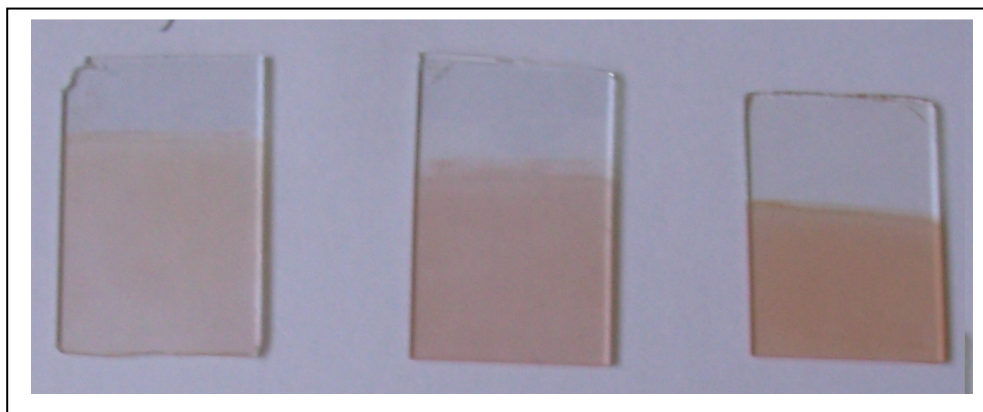


Figura 4.17 Películas de CdSe/Calix[n]areno

4.6 Propiedades Estructurales de las películas de CdSe/Calix[n]areno

En este apartado, se presenta un estudio acerca de las características más importantes de las películas bicapa CdSe/Calix[n]areno en cuanto a estructura, por medio de la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y el estado o condición de la capa de Calix[n]areno en la película original de CdSe (por medio de Infrarrojo –IR-).

4.6.1 Microscopía de Fuerza Atómica

Las figuras 4.18, 4.19 y 4.20 muestran las imágenes de la caracterización por Microscopía de Fuerza Atómica de las películas CdSe/Calix[n]areno, preparadas a partir de películas de CdSe obtenidas a 40 °C.

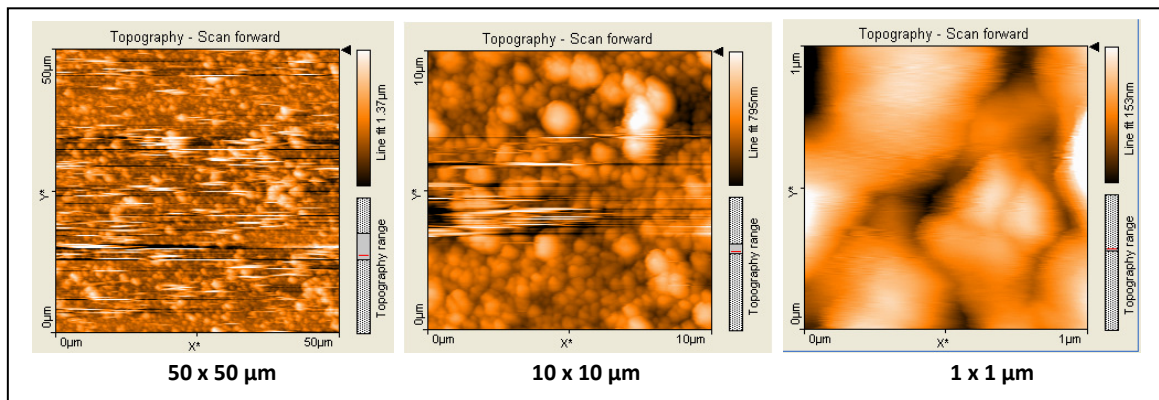


Figura 4.18 Películas de CdSe preparadas a 40 °C más Calix[4]areno

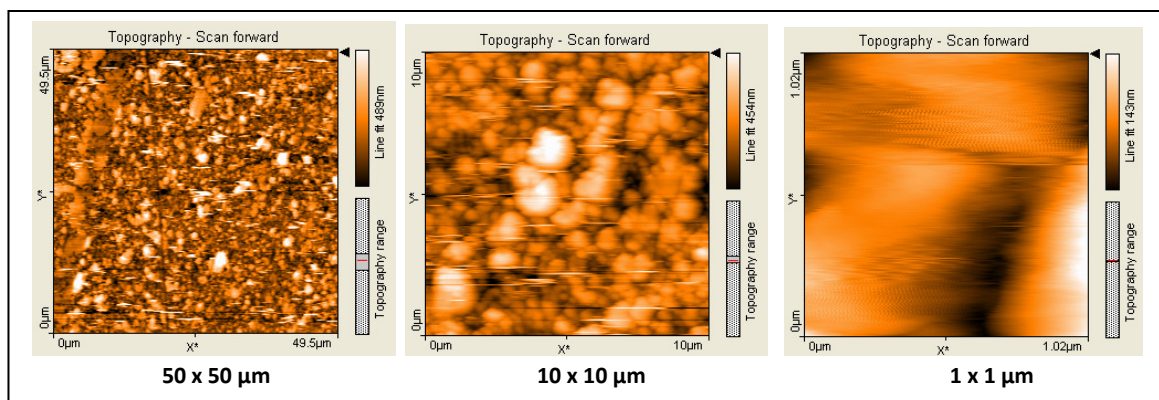


Figura 4.19 Películas de CdSe preparadas a 40 °C más Calix[6]areno

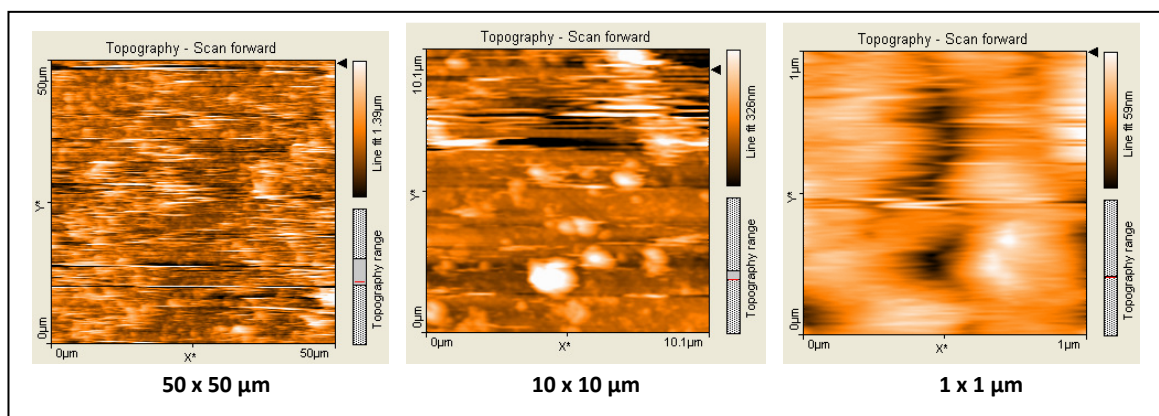


Figura 4.20 Películas de CdSe preparadas a 40 °C más Calix[8]areno

Un análisis de las imágenes revela dos capas con partículas de distinto tamaño que son visibles en la parte superior de la película. Puede afirmarse que la capa externa que se aprecia corresponde a partículas del Calix[n]areno depositado.

Las figuras 4.21, 4.22 y 4.23 muestran las películas de CdSe depositadas a 40 °C, más Calix[n]areno depositado por Ablación Láser.

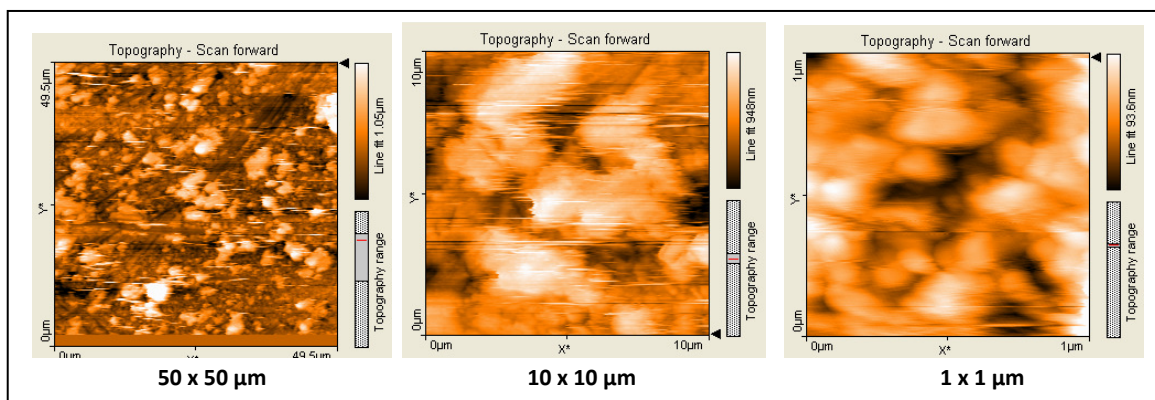


Figura 4.21 Películas de CdSe preparadas a 60 °C más Calix[4]areno

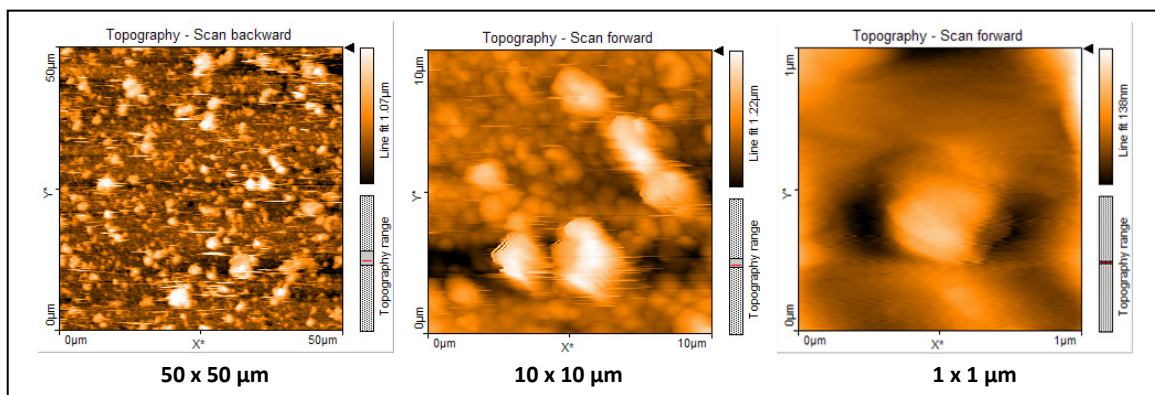


Figura 4.22 Películas de CdSe preparadas a 60 °C más Calix[6]areno

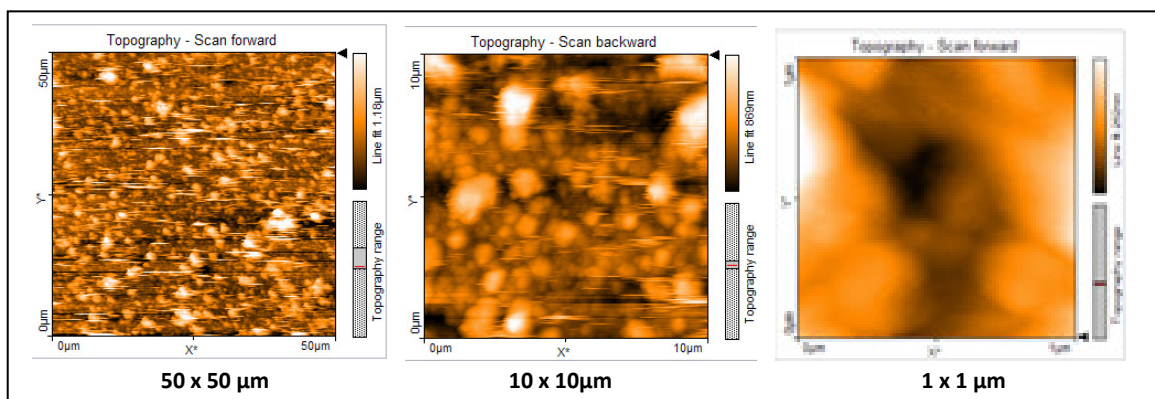


Figura 4.23 Películas de CdSe preparadas a 60 °C más Calix[8]areno

Al analizar las imágenes de las figuras anteriores, se distingue la presencia de dos capas en la película. Las partículas de mayor tamaño corresponden al Calix[n]areno depositado vía el procedimiento de Ablación. Pueden reconocerse huecos entre las partículas grandes y las que se encuentran en la capa inferior.

Las figuras 4.24, 4.25 y 4.26 ilustran las películas de CdSe preparadas a 80 °C más Calix[n]areno depositado por Ablación Láser.

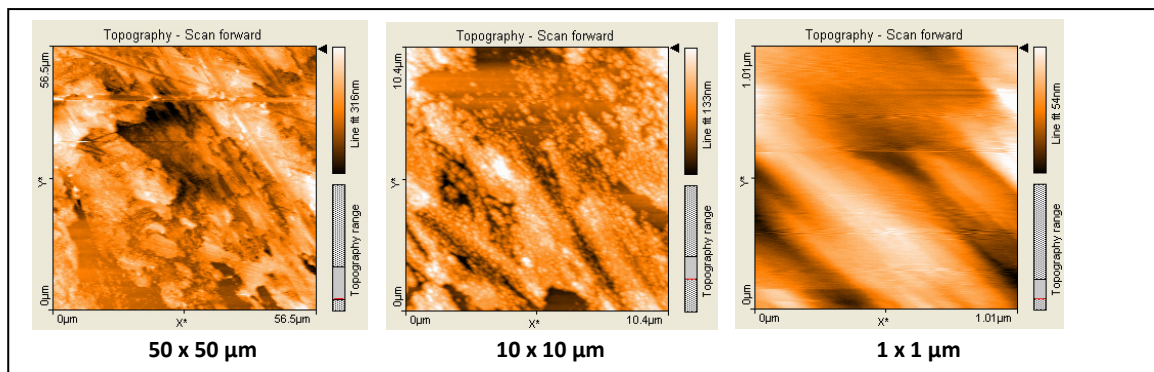


Figura 4.24 Películas de CdSe preparadas a 80 °C más Calix[4]areno

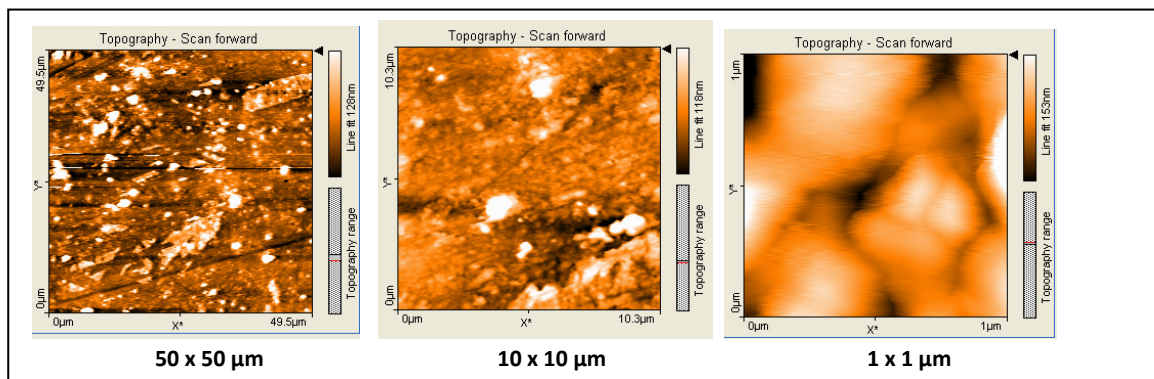


Figura 4.25 Películas de CdSe preparadas a 80 °C más Calix[6]areno

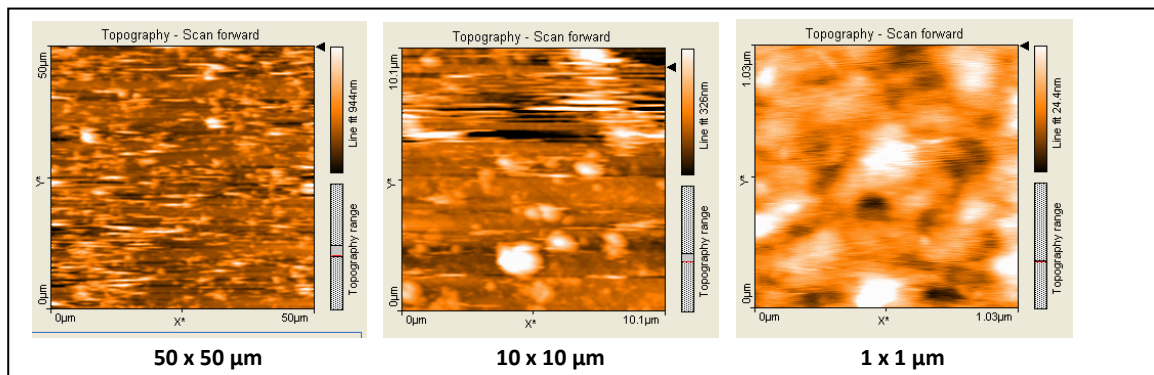


Figura 4.26 Películas de CdSe preparadas a 80 °C más Calix[8]areno

Al comparar las imágenes anteriores con las presentadas en la sección 4.3.2, se reconoce una capa que se agregó a la película original, por lo tanto, la Microscopía de Fuerza Atómica confirma la presencia de partículas de Calix[n]areno.

4.6.1.1 Espectroscopía por Infrarrojo

En la **figura 4.27** se presenta el espectro de transmisión obtenido mediante el análisis Infrarrojo en la configuración de ATR de las películas de CdSe preparadas a 60 °C más Calix[n]areno agregado por la técnica de Ablación Láser.

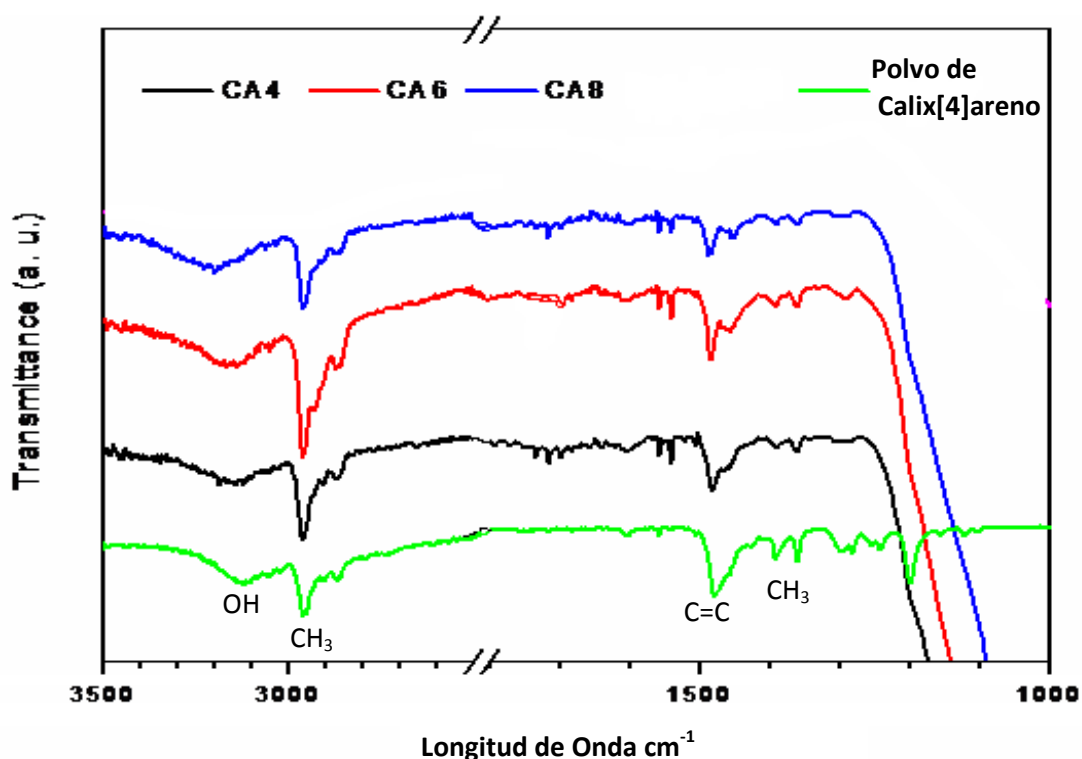


Fig. 4.27 Espectro de transmisión Infrarrojo aplicado a las películas de CdSe más Calix[n]areno

El espectro del polvo de Calix[4]areno es similar al espectro reportado en la literatura para la molécula de Calix[4]areno [79]. La asignación de las bandas del espectro se realizó a partir de las referencias bibliográficas [80-82] y se resume a continuación.

La banda ubicada en 3150 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de grupos OH, esta posición es característica en los Calix[n]arenos, dada la presencia de fuertes enlaces de hidrógeno intramoleculares que estabilizan la forma de cono de la molécula. La banda ubicada entre 2900 y 3000 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de los enlaces CH asimétrica y simétrica del grupo metilo CH_3 . Las bandas que pertenecen a la vibración en el plano de enlaces $\text{C} = \text{C}$ del anillo están presentes en 1600 y 1485 cm^{-1} . Las frecuencias de la deformación asimétrica (1463 cm^{-1}) y simétrica (1390 y 1360 cm^{-1}) del metilo también se distinguen.

El espectro demuestra que las capas de Calix[n]areno están presentes en las películas de CdSe, esto manifiesta que el proceso de Ablación Láser no afecta la estructura orgánica de los Calix[n]arenos utilizados.

4.6.2 Espectroscopía de Transmisión UV – VIS

Con objeto de determinar el efecto en las propiedades ópticas de la capa de Calix[n]areno depositado sobre la película de CdSe, las películas CdSe/Calix[n]areno fueron sometidas a la caracterización UV – VIS. La **figura 4.28** expone el comportamiento de las películas ante esta técnica.

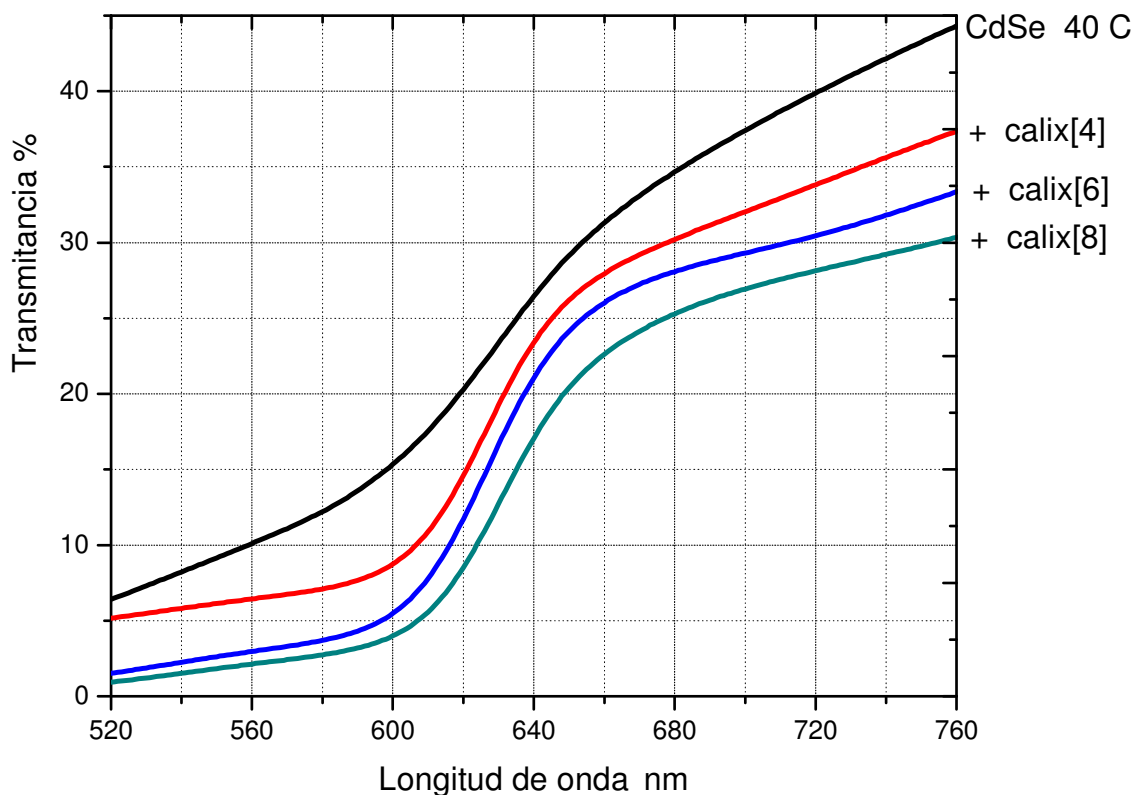


Figura 4.28 Espectro de transmisión de las películas de CdSe preparadas a 40 °C más una capa de Calix[n]areno

Los espectros de la figura indican que el canto de absorción en las películas de CdSe/Calix[n]areno es muy similar para las tres muestras. Se nota un desplazamiento en los espectros de las películas bicapa con respecto al de la película de CdSe, lo que manifiesta que el valor de ancho de banda prohibida es distinto al de la película original.

La **figura 4.29** ilustra los espectros obtenidos para películas de CdSe preparadas a 60 °C más una capa de Calix[n]areno.

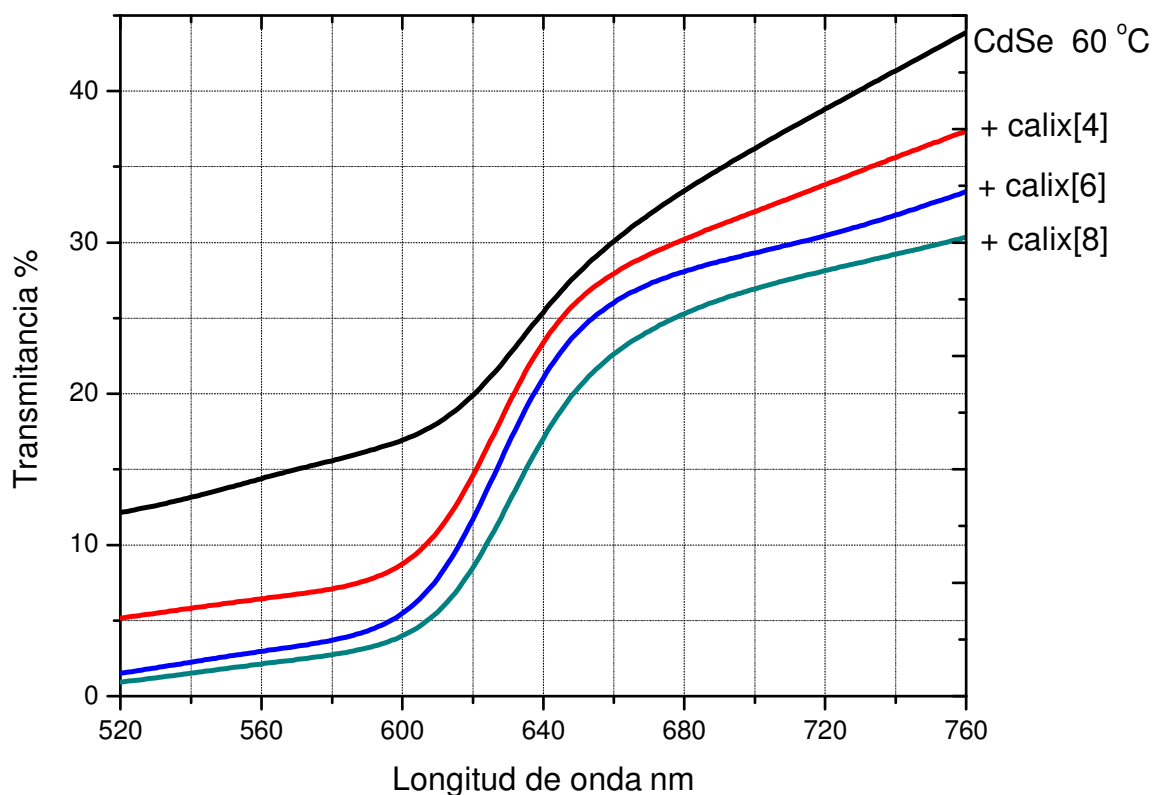


Figura 4.29 Espectros de longitud de onda correspondientes a películas CdSe/Calix[n]areno, la película original de CdSe fue preparada a 60 °C

Al analizar los espectros, se observa que las películas bicapa tienen un canto de absorción muy similar. Con respecto al espectro de la película de CdSe original, se advierte un desplazamiento en los valores de longitud de onda por el efecto del Calix[n]areno, lo cual confirma que el valor de E_g ha sido afectado.

En la **figura 4.30** se muestra el espectro de transmisión para películas bicapa CdSe/Calix[n]areno preparadas a partir de películas de CdSe preparadas a 80 °C.

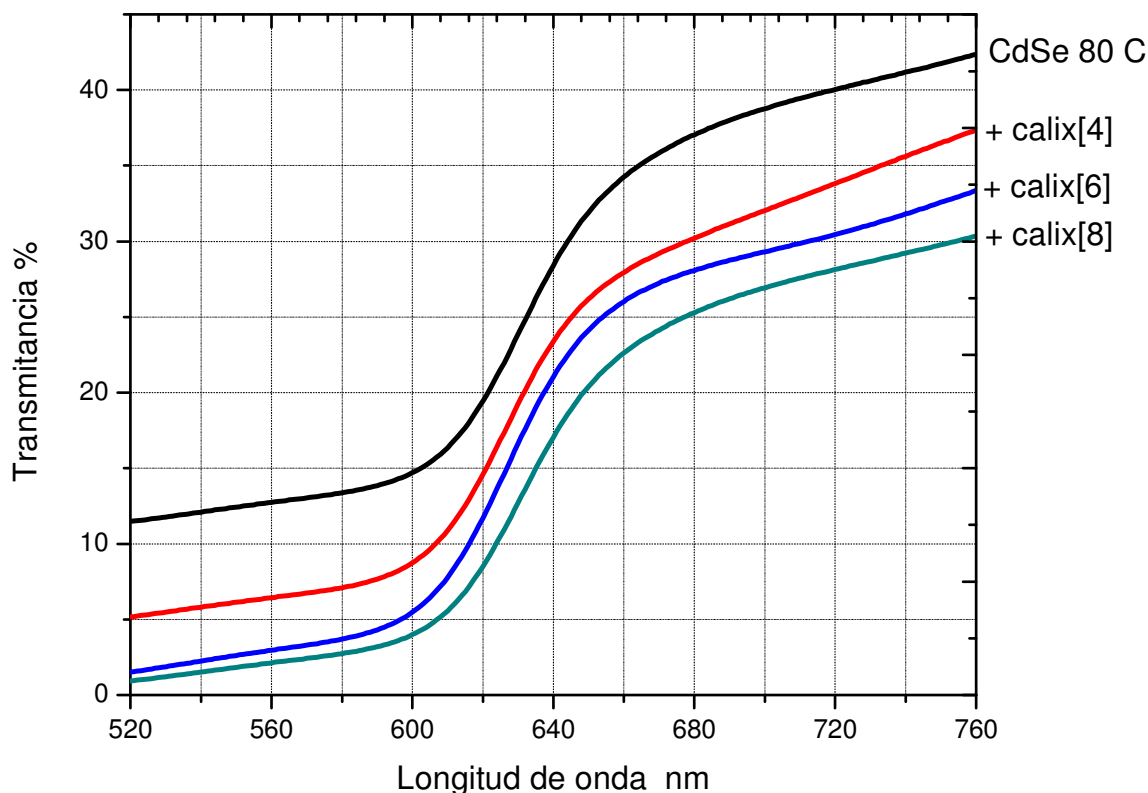


Fig. 4.30 Espectro de transmisión de películas bicapa CdSe/Calix[n]areno preparadas sobre una base de película CdSe obtenida a 80 °C

El espectro revela la misma situación que se presentó para las películas anteriores. Los cantos de absorción son similares para los tres distintos tipos de películas bicapa. Con respecto a la película original de CdSe preparada a la misma temperatura, se manifiesta que el valor de ancho de banda prohibida ha sido modificado.

Los datos obtenidos por medio de la caracterización UV – VIS fueron manipulados aplicando la ecuación 4.3 y el método de la derivada para calcular el valor de ancho de banda prohibida [78]. El valor correspondiente de las películas bicapa se presenta en la **tabla 4.4**.

Tabla 4.4 Valores de Ancho de Banda Prohibida correspondiente a las películas CdSe/Calix[n]areno

T [C]	Película de CdSe/Calix[n]areno	Valor de E_g [eV]
40	n = 4	1.99
	n = 6	1.99
	n = 8	1.99
60	n = 4	2.01
	n = 6	2.00
	n = 8	2.01
80	n = 4	1.99
	n = 6	1.99
	n = 8	1.99

Los valores de la tabla indican que es prácticamente el mismo valor de ancho de banda prohibida para todas las muestras. Si se compara con los valores de E_g calculados por el mismo procedimiento para las películas originales de CdSe, que fueron **1.99**, **1.97** y **1.93** eV para las que se prepararon a las temperaturas de 40, 60 y 80 °C (Tabla 4.2), se puede concluir lo siguiente:

- La capa de Calix[n]areno no afecta el valor de ancho de banda prohibida de las películas de CdSe preparadas a una temperatura de 40 °C.
- En las películas de CdSe preparadas a 60 y 80 °C, el Calix[n]areno produce un ligero incremento en el valor de ancho de banda prohibida.

CONCLUSIONES

- La técnica de depósito por baño químico (CBD) es apropiada para preparar películas semiconductoras de CdSe puesto que permite controlar los parámetros de operación, regular el crecimiento de los cristales que conforman la película, así como incidir en las propiedades ópticas (valor de ancho de banda prohibida) y estructurales (cristalinidad) de las mismas.
- Las películas de CdSe obtenidas por depósito en baño químico son policristalinas, la fase cristalina predominante en las películas crecidas a 40 C es la cúbica, presentándose una mezcla de las fases cúbica y hexagonal en las crecidas a 60 y 80°C. El incremento en la temperatura de crecimiento en el baño químico favorece la presencia de la fase hexagonal.
- El aumento en la temperatura de crecimiento de las películas de CdSe promueve una reducción en el valor del ancho de banda prohibida de las películas. El valor más alto corresponde a la película crecida a 40 °C, mientras que el más bajo corresponde a la película preparada a 80 °C.
- El tiempo de reacción también afecta el valor de ancho de banda prohibida de las películas. A medida que se incrementa el tiempo al cual se prepara una película de CdSe, a temperatura constante, el valor de ancho de banda prohibida disminuye.
- La técnica de Ablación Láser (PLD) es adecuada para agregar una capa de Calix[n]areno a las películas de CdSe, puesto que el láser no afecta la estructura química del Calix[n]areno.
- El Calix[n]areno agregado como segunda capa a las películas de CdSe produce un incremento en el valor del ancho de banda prohibida.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. L. Smith; Thin Film Deposition; McGraw-Hill; 1995.
- [2] Douglas B. Chrisey, Graham K. Hubler; Pulsed Laser Deposition of Thin Films; Wiley-Interscience Publication; 1994.
- [3] Venables, John A.; Introduction to Surface and Thin Film Processes; Cambridge, 2000.
- [4] Hong Zhu , Guang-Chao Zhao. Microchim Acta.165 (2009) 329–334
- [5] P. P. Hankare, V. M. Bhuse, K. M. Garadkar, S. D. Delekar, I. S. Mulla. Semiconductor Science Technology. 19 (2004) 70.
- [6] R. B. Kale, C. D. Lokhande; Semiconductor Science Technology. 20 (2005) 1-9.
- [7] H. Li, Y. Zhang, X. Wang, D. Xiong, Y. Bai. Material Letters. 61 (2007) 1474-1477.
- [8] M. Estela Calixto, M. Tufiño-Velazquez, G. Contreras-Puente, O. Vigil-Galán, M. Jimenez-Escamilla, R. Mendoza-Pérez, J. Sastré-Hernández, A. Morales-Acevedo, Thin Solid Films 516 (2008) 7004-7007.
- [9] M. Bouroushian, J. Charoud-Got, Z. Loizos, N. Spyrellis, G. Maurin. Thin Solid Films 381(2001) 39
- [10] A.J. Bard, M.S. Wrighton. J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 1706
- [11] C. Bhattacharya, J. Datta. Mater. Chem. Phys. 89 (2005) 170.
- [12] C. Bhattacharya, J. Datta. Solid State Electrochem. 11 (2007) 215–222
- [13] W. Shan, J.J. Song, H. Luo y J.K. Furdyna, *Phys. Rev.* 50 (1994) 8012.
- [14] R.N. Bhargava, D. Gallager, X. Hong y A. Nurmikko, *Physical Review. Lett.* 72 (1994) 416.
- [15] D. M. Young, E. Runge, M. Ziegler y H. Ehrenreich, *Physical Review* 49 (1994) 7424.
- [16] A. Van Calster, J. Vanfleteren, I. De Rycke y J. De Baets, *J.Appl. Phys.* 64 (1988) 3282.

- [17] R. N. Bhargava, *Properties of wide bandgap II-VI Semiconductors* (London: INSPEC, 1997).
- [18] Gary Hodes. *Electrochemistry of nanomaterials*. Wiley-VCH, Germany, 2001
- [19] K. D. Patel, R. K. Shah, D. L. Makhija, V. M. Pathak, R. Srivastava, *Journal of Ovonic Research*. Vol. 4, No. 6, (2008) 129
- [20] C. M. Rouleau, D. H. Lowndes, *Appl. Surf. Sci.* 418, (1998) 127.
- [21] M. A. Hernández, J. Aguilar, G. Contreras, J. R. Vargas, E. Rangel, *Physica E.*, 40 (2008) 2535-2539.
- [22] D. Nesheva, A. Petrova, S. Stavrev, Z. Levi, Z. Aneva, *J. Phys. Chem. Solids*, 68 (2007) 675-680.
- [23] I. O. Oladeji, L. Chow. *Thin Solid Films* 474 (2005) 77– 83
- [24] Gary Hodes. *Chemical solution deposition of semiconductor films*. Ed. Marcel Dekker, 2003.
- [25] M. Dhanam, R. R. Prabhu, P. K. Manoj; *Materials Chemistry and Physics*. 107 (2008) 289-296.
- [26] R. Venugopal, P. Lin, C.C. Liu y Y.T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 11262-11268.
- [27] S. Devadason y M.R. Muhamad. *Physica B*, 393 (2007) 125-132.
- [28] K. R. Murali, K. Srinivasan, D. C. Trivedi. *Materials Science and Engineering B*, 111 (2004) 1-4.
- [29] C. D. Lokhande, E. H. Lee, K. D. Jung, O. S. Joo. *Materials Chemistry and Physics* 91 (2005) 200 – 204.
- [30] K. Girija, S. Thirumalairajan, S. M. Mohan. *Chalcogenide Letters*. Vol. 6, No. 8 (2009), 351- 357.
- [31] O. Vigil-Galán, A. Arias-Carbajal, R. Mendoza-Pérez, G. Santana, J. Sastré-Hernández, G. Contreras-Puente, A. Morales-Acevedo, M. Tufiño-Velazquez, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 90 (2006) 2221-2227.

- [32] X. Wu, R.G. Dhere, D.S. Albin, *et al.* NCPV Meeting, National Renewable Energy Laboratory (2001).
- [33] D. Filenko, T. Gotszalk, Z. Kazantseva, O. Rabinovych, I. Koshets, Y. Shirshov, V. Kalchenko, I. W. Rangelow. *Sensors and Actuators B.* 111 – 112 (2005) 264 – 270
- [34] I. A. Koshets, Z. I. Kazantseva, Y. M. Shirshov, S. A. Cherenok, V. I. Kalchenko, *Sensors and Actuators B.*, 106 (2005) 177-181.
- [35] R. Mlika, H. B. Ouada, N. Jaffrezic-Renault, I. Dumazet, R. Lamartine, M. Gamoudi, G. Guillaud, *Sensors and Actuators B* 47 (1998) 43-47.
- [36] M. A. Hernandez-Pérez, C. Garapon, C. Champeaux, A. W. Coleman, P. Shahgaldian, J. Mugner, *Appl. Phys. A* 79 (2004) 1473-1476.
- [37] Liang-Shi Li, Jiantao Hu, W. Yang, A. P. Alivisatos. American Chemical Society. *Nano Letters* 1 (2001) 7. 349 - 351
- [38] H. Sharma, S. N. Sharma, U. Kumar, V. N. Singh, B. R. Mehta, G. Singh, S. M. Shivaprasad, R. Kakkar. *Journal of Material Science. Mater Med* 20 (2009) S123–S130.
- [39] R. Nayak, J. Galsworthy, P. Dobson, J. Hutchison, *J. Mater. Res.* 13, 4 (1998) 905-908.
- [40] T. Jin, F. Fujii, H. Sakata, M. Tamura, M. Kinjo, *Chem. Commun.*, (2005) 2829-2831
- [41] A. V. Nabok, T. Richardson, C. McCartney, N. Cowlam, F. Davis, C. J. M. Stirling, A. K. Ray, V. Gacem, A. Gibaud. *Thin solid films* 327 – 329 (1998) 510 – 514.
- [42] T. Jin, F. Fujii, E. Yamada, Y. Nodasaka, M. Kinjo. *Journal of American Chemical Society.* 128 (2006), 9288 – 9289.
- [43] Stephen Elliot, *The Physics and Chemistry of Solids*, Ed. John Wiley & Sons (1998)
- [44] Peter Y. Yu, Manuel Candona. *Fundamentals of Semiconductors*. 3rd Edition, Springer (2003)
- [45] J. P. Colinge, C. A. Colinge. *Physics of Semiconductor Devices*. Kluwer Academic Publishers(2002)
- [46] Sadao Adachi, “Properties of Group-IV III-V and II-VI semiconductors”; editorial Wiley & Sons 1ª edición, Inglaterra, 2005.

- [47] M.E. Hernández Torres, R. Silva González, H. Navarro Contreras, M.A. Vidal y J.M. Gracia Jiménez, *Study of stoichiometric and non stoichiometric cadmium selenide thin films*. Modern Physics Letters B, Vol. 15, (2001) pág. 741.
- [48] A. Rivera Márquez, M. Rubín Falfan, R. Lozada Morales, O. Portillo Moreno, O. Zelaya Ángel, J. Luyo Alvarado, M. Meléndez Lira, *Quantum confinement and crystalline structure of CdSe nanocrystalline films*, Phys. Status Solidi A, Vol. 188 (3) (2001), pág. 1059.
- [49] M. Simurda, P. Némec, F. Trojánek, K. Neudert, T. Miyoshi, K. Kasatani y P. Malý. *Modification of carrier dynamics in CdSe nanocrystals by excess Cd in deposition bath*. Physica E, Vol. 36 (2007), pág. 205.
- [50] M. Simurda, P. Némec, J. Preclíková, F. Trojánek, T. Miyoshi, K. Kasatani y P. Malý. *Ammonia effect on surface-mediated carrier dynamics in CdSe nanocrystals*. Thin Solid Films, 503 (2006) 64-68.
- [51] J. Liebig. Ann. Pharmaz. 14:134, 1835.
- [52] C. Puscher. Dingl. J. 190:421, 1869.
- [53] V. I. Konov, T. V. Kononenko, E. N. Loubnin, F. Dausinger, D. Breitling. Appl. Phys. A 79, 931 – 936 (2004).
- [54] J.C. Miller, R.F. Haglund, *Laser Ablation and Desorption* (Academic, New York, 1998)
- [55] Michael J. Aziz, *Film growth mechanisms in pulsed laser deposition*. Applied Physics A (2008) 93: pag. 579–587.
- [56] T. Szörenyi, B. Hopp, Z. Geretovszky. Appl. Phys. A 79, 1207 – 1209 (2004)
- [57] J. S. Horwitz, D.B. Chrisey, R.M. Stroud, A.C. Carter, J. Kim, W. Chang, J.M. Pond, S.W. Kirchoefer, M.S. Osofsky, D. Koller, Appl. Surf. Sci. 129, 507 (1998).
- [58] C.B. Arnold, M.J. Aziz, Applied Physics A (1999) 69, pág. 23
- [59] Gutsche, Carl David. *Calixarenes revisited*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998.
- [60] Y. K. Agrawal, J. P. Pancholi, J. M. Vyas. Design and synthesis of calixarene. *Journal of Scientific & Industrial Research*. Vol. 68 (2009). 745

- [61] V. V. Egorov, Y. V. Sinkevich. *pH-ISEs with an expanded measuring range based on calyx[4]arenes: specific features of the behavior and description of the electrode response*, *Talanta*, 48 (1999) 23-48.
- [62] Lynam C, Jennings K, Nolan K, Kane P, McKerverey M A, Diamond D. Tuning and enhancing enantioselective quenching of calixarene host by chiral guest amines, *Anal Chem*, 74 (2002) 59 – 66.
- [63] Kumar, Subodh, Paul, Dharam, Singh Harjit (2006). "Syntheses, structures and Interactions of heterocalixarenes". *Arkivoc* 05-1699LU: 17-25.
- [64] J. Vicens, V. Böhmer. *Calixarenes: A versatile class of macrocyclic compounds*. (Kluber, Drodrecht 1991).
- [65] J.L. Atwood, L.J. Barbour, P.K. Thallapally, T.B. Wirsig, *Chem. Comm.* 1 (2005) 51-53.
- [66] J.L. Atwood, L.J. Barbour, A. Jerga, *Angew. Chem. Int.* 43 (2004) 2948-2950.
- [67] A. Lazar, E. Da Silva, A. Navaza, C. Barbey, A. Coleman, *Chem. Comm.* 9 (2004) 1052-1053.
- [68] J. L. Atwood, T. Ness, P.J. Nichols, C.L. Raston, *Cryst. Growth. Desig.* 2 (2002) 171-176.
- [69] L. Memmi, A. Lazar, A. Brioude, V. Ball, A. Coleman, *Chem. Comm.* 23 (2001) 2474-2475.
- [70] L.J. Charbonnière, C. Balsiger, K.J. Schenk, J.C.G. Bünzli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3 (1998) 505-510.
- [71] R. Mlika, H.B. Ouada, M.A. Hamza, M. Gamoudi, G. Guillaud, N. Jaffrezic-Renault, *Synthetic Metals* 90 (1997) 173-179.
- [72] P. Goreloff, «Etude de systèmes supramoléculaires, applications d'oligomères phénoliques cycliques à la captation de composés volatils, mise en forme de matériaux phénoliques», Thèse de doctorat, Lyon 1997.
- [73] Cécile Bureau, "Etude des interactions calixarenes-composés volatils. Mise en forme, caractérisation, propriétés des films calixaréniques et thiacalixaréniques", Thèse de doctorat Lyon 1999.
- [74] Y. Shirshov, G. Beketov O. Rengevych, R. Lamartine, A. Coleman, C. Bureau, *Funct. Mat.* 6 (1999) 589-593C.

- [75] M. S. Kazacos, B. Miller. Method of making metal-chalcogenide photosensitive devices. United States Patent. 4256544. Appl. No. 137317. March, 1981.
- [76] J. P. Szabo, M. Cocivera. Can. Journal Chem. 66 (1988) 1065.
- [77] J. M. Essick, R. T. Mather. Am. J. Phys. 61 (1993) 646 – 649.
- [78] Sninivasan, F. Beltrán, A. Bell, F. Ponce, S. Tamaka, H. Omiya. Appl. Phys. Lett. 50 (2002) 550-552.
- [79] J. Vicens, V. Böhmer, “Calixarenes : A versatile class of macrocyclic compounds”, (Kluber, Drodrecht 1991).
- [80] G. Socrates, « Infrared Characteristic group frequencies, tables and charts », (Wiley Chichester 1994).
- [81] Y. Xia, J. Hu, Z. Chen, J. He, “Infrared and Raman spectroscopic investigation of calix (4) arene”, Fenxi Kexue Xuebao 12 (1996) 10-13
- [82] I. Mohammed-Ziegler, “Selective complex formation of some chromogenic calix[4]arene derivatives detected by Fourier transform infrared spectroscopy 1.Solution experiments”, Spectroc. Acta A 59 (2003) 19-27