



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**

**UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA DE  
BIOTECNOLOGIA DEL IPN**



**Sección de estudios de Posgrado e Investigación  
Posgrado en Nanociencias y micro\_nanotecnologías**

**Estudio de las propiedades ópticas y estructurales por  
pasivación de nanopelículas de CdS impurificadas con  
(Eu<sup>3+</sup>,Ce<sup>3+</sup>), sintetizadas por deposición de baño químico:  
Influencia del tiempo de síntesis.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN NANOCIENCIAS Y MICRO\_NANOTECNOLOGIAS**

**P R E S E N T A**

**M. EN C. MARIANA ENELIA LINARES AVILÉS**

**DIRECTORES.**

**DR. JOSÉ ABRAHAM BALDERAS LÓPEZ**

**DR. JOEL DÍAZ REYES**

**CIUDAD DE MÉXICO**

**MARZO 2019.**



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 17:00 horas del día 20 del mes de diciembre del 2018 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de UPIBI para examinar la tesis titulada:

**“Estudio de propiedades ópticas y estructurales por pasivación de nanopelículas de CdS impurificadas con (Eu<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>), sintetizadas por deposición de baño químico: Influencia del tiempo de síntesis”**

Presentada por el alumno:

LINARES  
Apellido paterno

AVILÉS  
Apellido materno

MARIANA ENELIA  
Nombre (s)

Con registro: 

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

aspirante de:

DOCTORADO EN NANOCIENCIAS Y MICRO\_NANOTECNOLOGÍAS

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

\_\_\_\_\_  
Dr. Joel Díaz Reyes



\_\_\_\_\_  
Dr. José Abraham Balderas López

\_\_\_\_\_  
Dr. Alejandro Muñoz Diosdado

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
UNIDAD PROFESIONAL  
INTERDISCIPLINARIA DE BIOTECNOLOGÍA  
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE  
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

\_\_\_\_\_  
Dr. Mario Cervantes Contreras

\_\_\_\_\_  
Dr. Román Cabrera Sierra

\_\_\_\_\_  
Dra. Silvia Patricia Paredes Carrera

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

\_\_\_\_\_  
Dra. María del Carmen Oliver Salvador

## DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD

Yo declaro que esta tesis, así como los resultados en ella reportados, son producto de mi trabajo y que hasta donde yo sé no contiene material previamente publicado o escrito por otra persona, ni tampoco contiene material que haya sido utilizado para obtener algún grado o diploma en alguna otra institución educativa, excepto donde se reconoce como tal. Declaro igualmente que hago justo reconocimiento en la tesis a las personas que contribuyeron con su trabajo y finalmente, declaro que esta tesis es producto de mi propio trabajo con el apoyo permitido de terceros en cuanto a la concepción del proyecto, al estilo de la presentación o a la expresión escrita.



M. en C. Mariana Enelia Linares Avilés  
No. Boleta. A150393

Vo. Bo.



Dr. Joel Díaz Reyes



Dr. José Abraham Balderas López

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
PRESENTE.

Bajo protesta de decir la verdad el que suscribe **M. en C. Mariana Enelia Linares Avilés** (se anexa copia simple de la identificación oficial), manifiesto ser autor (a) y titular de los derechos morales y patrimoniales de la obra titulada **“Estudio de propiedades ópticas y estructurales por pasivación de nanopelículas de CdS impurificadas con (Eu<sup>3+</sup>,Ce<sup>3+</sup>), sintetizadas por deposición de baño químico: Influencia del tiempo de síntesis”** en adelante “La Tesis” y de la cual se adjunta copia, por lo que por medio del presente y con fundamento en el artículo 27 fracción II, inciso b) de la ley federal del Derecho de Autor, otorgo a el Instituto Politécnico Nacional, autorización no exclusiva para comunicar y exhibir públicamente total o parcialmente en medios digitales **e impresos** “La Tesis” por un periodo de **1 semana** contando a partir de la fecha de la presente autorización, dicho periodo se renovara automáticamente en caso de no dar aviso expreso a “El IPN” de su terminación.

En virtud de lo anterior, “El IPN” deberá reconocer en todo momento mi calidad de autor de “La Tesis”.

Adicionalmente, y en mi calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales de “La Tesis”, manifiesto que la misma es original y que la presente autorización no contraviene ninguna otorgada por el suscrito respecto de “La Tesis” o la autorización concedida afecte o viole derechos autorales, industriales, secretos industriales, convenios o contratos de confidencialidad, o en general cualquier derecho de propiedad intelectual de terceros y asumo las consecuencias legales y económicas de cualquier demanda o reclamación que puedan derivarse del caso.

Ciudad de México., a 20 de diciembre de 2018.

ATENTAMENTE



---

M. en C. Mariana Enelia Linares Avilés.



---

## RESUMEN

Se sintetizaron nanopelículas de CdS puras e impurificadas con iones de tierras raras, europio y cerio, usando de la técnica de crecimiento de deposición por baño químico a una temperatura de  $70 \pm 2^\circ\text{C}$ , variando tiempo de deposición de 60 a 74 min, para el caso de las nanopelículas puras y de 80-135 min para las impurificadas. La concentración molar de iones de tierras raras varió en un intervalo de  $0 \leq x \leq 3.47$  molar, la cual fue determinada por medio de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS). El análisis de difracción de rayos X y espectroscopia Raman revelaron que las nanopelículas de CdS presentan la fase cristalina zincblenda. El tamaño de nanocrystal varió de 2.67 a 2.35 nm para el CdS puro y de 1.84 a 2.33 nm para nanocristales de CdS impurificados con los iones, esto fue determinado mediante la ecuación de Debye-Scherrer en la dirección ZB (111) y confirmado por microscopía de transmisión de electrones. El CdS impurificado exhibe una brecha energética directa que disminuye con el aumento del tiempo de síntesis de 2.50 a 2.42 eV, que fue obtenida por medio de espectroscopia de transmitancia; además se encontró que el CdS presenta una transición de banda a banda en 431 nm, asociado al confinamiento cuántico, porque el tamaño de grano es menor que su radio excitónico de Bohr y una banda dominante en 523 nm, que se asocia con la huella óptica del oxígeno intersticial. Los espectros de fotoluminiscencia de CdS impurificados con  $\text{Eu}^{3+}$  muestran el pico radiativo dominante en 576 nm que está asociado a la transición radiativa intra-4f de iones  $\text{Eu}^{3+}$ , y que corresponde a la transición del dipolo magnético  $5D^0 \rightarrow 7F^1$ . Para el CdS impurificado con  $\text{Ce}^{3+}$  las transiciones radiativas dominantes están claramente desplazadas hacia el rojo. Además, se observaron otros picos radiativos asociados a defectos estructurales. La pasivación del CdS debido a las tierras raras fue aproximadamente de dos órdenes de magnitud comparado con las estructuras de CdS de las muestras no impurificadas obteniendo mejores resultados con cerio en lo que a fotoluminiscencia se refiere.



---

## ABSTRACT

They were synthesized pure and rare earths doped CdS nanofilms, europium and cerium, using the growth technique by chemical bath deposition at a temperature of  $70 \pm 2^\circ\text{C}$ , varying the deposition time from 60 to 74 min, for the case of pure nanofilms and 80-135 min for the doped ones. The molar concentration of rare earths varied in a range of  $0 \leq x \leq 3.47$  molar, which was determined by means of X-ray energy dispersion spectroscopy (EDS). X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy revealed that the CdS nanofilms present the zinc blend crystalline phase. The nanocrystal size varied from 2.67 to 2.35 nm for the pure CdS and from 1.84 to 2.33 nm for CdS nanocrystals doped with the ions, this was determined by the Debye-Scherrer equation in the ZB direction (111) and confirmed by microscopy of electron transmission. The doped CdS exhibits a direct energy gap that decreases with the increase of the synthesis time from 2.50 to 2.42 eV, which was obtained by means of transmittance spectroscopy; It was also found that the CdS has a band-to-band transition at 431 nm, associated with quantum confinement, because of the grain size is smaller than its Bohr excitonic radius and a dominant band at 523 nm, which is called the optical signature of interstitial oxygen. The photoluminescence spectra of CdS doped with  $\text{Eu}^{3+}$  show the dominant radiative peak at 576 nm which is associated with the intra-4f radiative transition of  $\text{Eu}^{3+}$  ions, and which corresponds to the transition of the magnetic dipole  $5D^0 \rightarrow 7F^1$ . For the CdS doped with  $\text{Ce}^{3+}$  the dominant radiative transitions are clearly redshifted. In addition, other radiative peaks associated with structural defects were observed. The passivation of the CdS due to the rare earths was approximately two orders of magnitude compared to the CdS structures of the undoped samples, obtaining better results with cerium as far as photoluminescence is concerned.

---

---

## DEDICATORIA

Este trabajo esta dedicado a mi Dios, el dador de la vida y de las cosas, por el que sin duda he logrado mis metas. Gracias por estar siempre pendiente de mí y mi familia y por traernos con bien hasta este punto. A ti están dirigidos todos mis logros.

A mi esposo y a mis hijos André y Sarah que son mi motivación

...el que permanece en mí, y yo en él, lleva mucho fruto; porque separados de mí nada podéis hacer.

Juan 15:5

---

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Joel Díaz Reyes, por todo el apoyo y el conocimiento adquirido. Por brindarme su mano en los momentos más complicados y por ayudarme a salir adelante. Es sin lugar a duda un excelente profesionalista y más excelente ser humano. Gracias por permitirme formar parte de su equipo.

Al Dr. José Abraham Balderas, por el apoyo en la realización de este proyecto.

A los miembros del jurado: Dr. Alejandro Muñoz Diosdado, Dr. Mario Cervantes, Dr. Román Sierra Cabrera y Dra. S. Patricia Paredes, por el gran trabajo que realizaron en la revisión de este documento, gracias por su excelente labor, que sin duda enriqueció enormemente este proyecto.

A mi esposo Miguel A. Flores, por el esfuerzo que hiciste todos los días para ayudarme a sacar adelante este proyecto.

A mi hijos André y Sarah, por aguantar, por estar siempre con una sonrisa y alegría dándome fuerzas para seguir adelante.

A mi padre por todo el apoyo que me brindaste en mi caminar profesional y personal, sé que no fue fácil cargar con la responsabilidad tu solo, pero aquí están los frutos de todo tu esfuerzo y espero que te sientas muy orgulloso.

A mis suegros, gracias por todo el apoyo, sin duda no lo habría logrado sin su valiosa ayuda. Que Dios les recompense todo lo que hicieron por mi y mi familia.

Al Conacyt por el apoyo económico en los proyectos realizados en el transcurso de mi formación.

Al Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada -Tlaxcala, por el apoyo de recursos e instalaciones para la realización de los trabajos experimentales



El presente trabajo fue realizado en las instalaciones del Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada (CIBA) y la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología del IPN



---

## NOMENCLATURA

TR	tierras raras
TR <sup>3+</sup>	iones trivalentes de tierras raras
CBD	deposición por baño químico (Chemical Bath Deposition)
°C	grados centígrados
DI	distancia Interplanar
EDS	espectroscopía de energía dispersiva
ZB	zinblenda
WZ	wurtzita
TEM	microscopia Electrónica de Transmisión
HRTEM	microscopia Electrónica de Transmisión de alta resolución
CdS	sulfuro de cadmio
S	azufre
Cd	cadmio
eV	electronVolts
meV	milielectronVolts
DRX	difracción de Rayos X
Ce	cerio
Eu	europio
Ce <sup>3+</sup>	ion trivalente de cerio
Eu <sup>3+</sup>	ion trivalente de europio
nm	nanómetros
min	minutos
m	metros
NPs	nanopartículas
QDs	puntos cuánticos
NAs	nanoalambres
SrS	sulfuro de estroncio
CaS	sulfuro de calcio
<i>fcc</i>	cúbica centrada en las caras
<i>bcc</i>	cúbica centrada en el cuerpo
<i>hcp</i>	empaquetamiento hexagonal compacto
<i>a,b,c</i>	parámetros de red
<i>x,y,z</i>	coordenadas cartesianas
$\lambda$	longitud de onda
E <sub>g</sub>	ancho de banda prohibida
NaCl	cloruro de sodio
CdTe	sulfuro de telurio
In	indio
Ga	galio
Se	selenio
ZnO	óxido de zinc
3D	tercera dimensión
2D	bidimensional
1D	una dimensión
0D	cero dimensiones
r <sub>B</sub>	radio de Bohr
TEM	Microscopia de transmisión de electrones

---

T	temperatura
K	kelvin
$k$	vector de onda
E	energía
InP	fosforo de indio
Si	silicio
$N(E)$	densidad electrónica
$r_B$	radio de Bohr
h	huecos
e	electrones
m	masa
$\hbar$	constante de planck
$m^*$	masa efectiva
R	radio
BV	banda de valencia
BD	banda de conducción
Å	amstrongs
$\nu$	frecuencia
$\rho$	densidad
M	molar
TR <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	sulfuros de tierras raras
LO	fonón óptico longitudinal
OD	absorción óptica

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Descripción</b>	<b>Pág.</b>
Figura 1.1. Esquema representativo de la estructura del átomo.....	5
Figura 1.2. Esquema representativo de los orbitales atómicos en un átomo y la cantidad de electrones permitidos en cada nivel (K,L,M,N,O,P,Q) de acuerdo al <i>principio de exclusión de Pauli</i> .....	6
Figura 1.3. Representación esquemática de estructuras sólidas: a) Silicio amorfo. b) Sólido cristalino de NaCl.....	6
Figura 1.4. Diagrama esquemático de una estructura cúbica. Se muestran los parámetros de red ( $a, b$ y $c$ ) y los ángulos entre estos ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) .....	6
Figura 1.5. Diagrama representativos de los 14 redes de Bravais y su distribución en cada uno de los sistemas cristalinos. ....	7
Figura 1.6. Diagrama esquemático de la estructuras en cúbica centrada en las caras ( <i>fcc</i> ) en 3D, que muestran las fracciones de puntos (átomos dentro del cubo).....	9
Figura 1.7. Diagrama esquemático de las etapas de crecimiento de una película delgada en fase vapor.....	9
Figura 1.8. Diagrama esquemático representativo de un semiconductor extrínseco. a) tipo- <i>n</i> impurificado con antimonio, b) tipo <i>-p</i> impurificado con aluminio.....	13
Figura 1.9. Diagrama esquemático que muestra las fases cristalinas del CdS y sus parámetros de red. a) Estructura cristalina tipo zincblenda, es una estructura cubica centrada en las caras ( <i>fcc</i> ) conformada por dos tipos de átomos: azufre (gris) y cadmio (negro). b) Estructura cristalina tipo wurtzita del sulfuro de cadmio: azufre (gris) y cadmio (amarillo).....	15
Figura 1.10. Patrones DRX de nanoparticulas de CdS sintetizadas con: Sulfito de sodio para estructura cúbica y tioacedamida para estructura hexagonal.....	15
Figura 1.11. Patrón de Microscopia Raman para el CdS cristalino .....	16
Figura 1.12. Espectro Raman de nanoparticulas de CdS y CdS:Eu con 0.08% de elemento impurificante europeo.....	16
Figura 1.13. Imágenes TEM de muestras de CdS preparadas a dos temperaturas diferentes: a) 90 °C y b) 96°C.....	16
Figura 1.14. Esquema comparativo de la estructura <i>fcc</i> para: a) el diamante, las esferas negras representan átomos de carbono. b) ZB de CdS, las esferas rojas representan átomos de S y las amarillas átomos de Cd.....	18

<b>Descripción</b>	<b>Pág.</b>
Figura 1.15. Diagrama esquemático representativo de la WZ .....	19
Figura 1.16. Representación esquemática de un modelo de bandas de energía para un electrón libre.....	20
Figura 1.17. Representación esquemática de un diagrama de bandas para un conductor, semiconductor y aislante .....	21
Figura 1.18. Diagrama esquemático de bandas de un semiconductor intrínseco: (a) T=0 K. (b) T=300 K.....	22
Figura 1.19. Formación de bandas de energía como función de la separación de los átomos.....	22
Figura 1.20. Estructura de bandas de energía, E (Energía) contra $k$ (Vector de Onda) y los principales procesos de transición en los cristales de InP y Si.....	23
Figura 1.21. a) Representación esquemática de un diagrama de bandas de un semiconductor que muestra el paso de electrones a la banda de conducción al incidir un fotón sobre su superficie y la generación de los huecos.....	24
Figura 1.22. Representación esquemática de la estructura del nivel de energía de nanoestructuras semiconductoras con dimensionalidad reducida: 2D, 1D y 0D indicando, uno o cero dimensiones, respectivamente. La estructura del nivel de energía de un semiconductor a granel (3D) se muestra para comparación. El diámetro excitónico de Bohr está representado por la esfera. $N(E)$ da la densidad de estados.....	26
Figura 1.23. a) Representación esquemática del Radio excitónico de Bohr para un átomo de hidrogeno. b) Representación esquemática de un electrón y un hueco separado por el radio excitónico de Bohr.....	28
Figura 1.24. Representación esquemática de los efectos de confinamiento cuántico: La brecha energética de los semiconductores aumenta conforme el tamaño de la partícula disminuye, mientras que los niveles de energía discretos surgen en los bordes de la banda. La diferencia de energía entre los niveles de banda de borde también aumenta con la disminución de tamaño. b) Fotografía de la fluorescencia de 5 dispersiones de QDs de CdSe con diferentes tamaños, excitados con lámpara UV en la oscuridad.....	30
Figura 2.1 Esquema representativo de la Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)....	35
Figura 2.2. Representación esquemática de la Ley de Bragg.....	36
Figura 2.3. Esquema gráfico de la dispersión inelástica Raman.....	38
Figura 2.4. Ejemplo de un espectro Raman donde se observan los desplazamientos Stokes a frecuencias mas altas y anti-Stokes a frecuencias más bajas que Rayleigh.....	38

<b>Descripción</b>	<b>Pág.</b>
Figura 2.5. Representación esquemática del funcionamiento de un equipo de dispersión Raman.....	39
Figura 2.6. Diagrama esquemático donde se representan los diferentes procesos de recombinación radiativa para los pares electrón-hueco.....	41
Figura 3.1. Esquema representativo de la técnica de preparación de soluciones para la preparación de nanopelículas de CdS.....	45
Figura 3.2. Esquema representativo de la técnica de preparación de soluciones para la preparación de nanopelículas de CdS impurificadas con iones lantánidos.....	46
Figura 3.3. Fotografía de nanopelículas de CdS y CdS:TR <sup>3+</sup> , obtenidas por la técnica de deposición por baño químico.....	46
Figura 4.1. Espectros EDS de dos muestras típicas de CdS, M <sub>60</sub> (arriba) y M <sub>65</sub> (abajo). Los espectros indican que las películas de CdS, contiene una cantidad significativa de impurezas residuales provenientes del sustrato amorfo usado, vidrio.....	49
Figura 4.2. Espectros EDS de dos muestras típicas de CdS, M <sub>70</sub> (arriba) y M <sub>74</sub> (abajo). Los espectros indican que las películas contienen Cd y S, además de una cantidad significativa de impurezas residuales provenientes del sustrato amorfo usado, vidrio.....	50
Figura 4.3. Espectros EDS de dos muestras típicas de CdS impurificadas con cerio: MCE <sub>80</sub> y MCE <sub>125</sub> . Los espectros indican que las películas CdS-TR <sup>3+</sup> , contienen una cantidad significativa de cerio.....	51
Figura 4.4. Patrones de DRX de las nanopelículas de CdS y CdS: TR <sup>3+</sup> .....	53
Figura 4.5. a) Difractograma de Rayos X de la nanopelícula MC <sub>60</sub> que muestra picos en: $2\theta = 26.8^\circ, 44.2^\circ$ y $52.4^\circ$ . Estos están relacionados con los planos de reflexión (111), (220) y (311) para la fase ZB y WZ del CdS, respectivamente. b) Difractograma de Rayos X de CdS:IL <sup>3+</sup> , en los que se muestran claramente los picos asociados a las ILs que están entre $15^\circ$ y $17^\circ$ . Todos los picos de difracción pueden perfectamente coincidir a los patrones de referencia (JDDC 0531447) que muestran la fase cristalina ZB.....	55
Figura 4.6. Gráfica de tiempo de síntesis vs tamaño de grano para CdS y CdS impurificado con tierras raras. El recuadro muestra los parámetros de red para CdS y CdS:TR <sup>3+</sup> .....	56
Figura 4.7. Micrografías TEM y HRTEM de las muestras típicas de CdS: a) M <sub>60</sub> , b) MEu <sub>100</sub> y c) MCE <sub>130</sub> . A la derecha de ellas se muestran los histogramas que se utilizan para estimar el tamaño de grano medio de las nanopartículas.....	59
Figura 4.8. Espectros Raman a temperatura ambiente de algunas nanopelículas de CdS sintetizadas.....	60

<b>Descripción</b>	<b>Pág.</b>
Figura 4.9. Deconvolución de los espectros Raman medidos en componentes individuales (forma de Lorentz) para tres mejores muestras: a) CdS no impurificado, b) CdS impurificado con Ce y c) CdS impurificado con Eu. Las líneas -o- son sus respectivos ajustes.....	61
Figura 4.10. Espectros de Transmitancia de las muestras de CdS obtenidas a diferentes tiempos de síntesis.....	63
Figura 4.11. Se muestra la primera derivada de la absorción óptica (OD) como función de la energía del fotón ( $h\nu$ ), para los diferentes valores de tiempos de síntesis. ....	64
Figura 4.12. Se muestra la segunda derivada de $OD$ vs $E$ , para la muestra $M_{60}$ , la cual permite calcular el valor de la energía de la banda prohibida. Como se observa en la figura, ésta presenta dos bandas prohibidas; la $E_{g1}$ es asociada al confinamiento cuántico y $E_{g2}$ es asociada al CdS. Las flechas indican el valor de las energías de banda prohibida.....	65
Figura 4.13. Se muestran los valores de la energía de banda prohibida como función del tiempo de síntesis para tres series de muestras. a) Energía prohibida asociada a CdS y b) asociada al confinamiento cuántico.....	65
Figura 4.14. a) Espectros de fotoluminiscencia correspondientes a muestras de CdS para cuatro tiempos de síntesis diferentes. Se muestra la deconvolución de fotoluminiscencia de la muestra $M_{65}$ . b) Se muestra la intensidad de 4 de las principales transiciones radiativas como función del tiempo de síntesis.....	67
Figura 4.15. a) Espectros de fotoluminiscencia para CdS impurificado con iones de $Eu^{3+}$ , se observa la deconvolución de fotoluminiscencia del espectro dominante, muestra $MEu_{115}$ . b) se ilustra el radiativo de bandas de transición de los espectros en función del tiempo de síntesis.....	68
Figura 4.16. Espectros de fotoluminiscencia de las muestras de CdS impurificadas con Ce a tres tiempos de síntesis, en los que se presenta la deconvolución de la muestra $M_{Ce100}$ . En el recuadro interno, se muestra la intensidad de las cuatro principales transiciones radiativas como función del tiempo de síntesis.....	69
Figura 4.17. Espectros de fotoluminiscencia, donde se hace una comparación de los mejores resultados. La fotoluminiscencia para las muestras impurificadas se desplaza hacia el rojo.....	70

---

---

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Descripción</b>	<b>Pág.</b>
Tabla 1.1. Algunas propiedades químicas del Sulfuro de Cadmio.....	14
Tabla 1.2. Algunas propiedades físicas del sulfuro de cadmio para la fase zincblenda.....	17
Tabla 1.3. Algunas propiedades físicas del sulfuro de cadmio para la fase wurtzita.....	17
Tabla 1.4. Valores de conductividad y banda de energía prohibida ( $E_g$ ) para: materiales conductores, semiconductores y aislantes.....	27
Tabla 3.1. Tabla de muestras de CdS y CdS:IL <sup>3+</sup> , obtenidas por deposición de baño químico	47
Tabla 4.1. Presenta los valores de fracción molar y masa de las películas CdS y CdS:IL <sup>3+</sup> , así como el volumen de impurificación añadido a cada una. Las concentraciones de Cd, S y IL en las muestras se estimaron por EDS. Los errores promedio con los que se calcularon los porcentajes de masas de diferentes elementos fueron para cadmio 1.25%, azufre 0.35%, europio 0.25% y para cerio 0.30%. Para un compuesto estequiométrico (CdS), el porcentaje de masas atómicas es de cadmio 77.81% y 22.19% de azufre.....	52
Tabla 4.2. Tamaño medio de grano de las nanopelículas obtenidas por la ecuación de Debye-Scherrer para la dirección preferencial de ZB (111) que muestra su dependencia del tiempo de síntesis. Además, presenta los tamaños de grano obtenidos por TEM se muestra y los valores de la DI estimada por difracción de rayos X y por HR-TEM.....	58

---

## ÍNDICE

<b>Título</b>	<b>Pág.</b>
Introducción	1
CAPITULO I: INTRODUCCIÓN TEÓRICA	3
1.1. Estado del arte	3
1.2. Generalidades	5
1.2.1. La estructura cristalina de la materia	5
1.2.2. Películas delgadas	9
1.3. Semiconductores	10
1.3.1. Nanoestructuras de semiconductores	10
1.3.2. Clasificación de semiconductores	11
1.3.3. Propiedades del sulfuro de cadmio	13
1.3.4. Formas polimórficas del sulfuro de cadmio	14
1.3.4.1. Fase cristalina zincblenda (ZB)	18
1.3.4.2. Fase cristalina wurtzita (WZ)	18
1.3.5. Aplicaciones del sulfuro de cadmio	19
1.4. Teoría de bandas de energía	20
1.4.1. Principios electrónicos de semiconductores	23
1.5. Fenómenos de confinamiento cuántico	25
1.6. Radio de Bohr	28
1.7. Dependencia del tamaño de las partículas con las propiedades de los materiales	29
OBJETIVOS	31
CAPITULO II : TÉCNICAS DE SÍNTESIS Y ANÁLISIS DE NANOESTRUCTURAS	32
2.1. Síntesis de nanopartículas de semiconductores	32
2.2.1. Síntesis de nanopelículas por la técnica de deposición por baño químico CBD	33
2.2. Técnicas de análisis	34
2.2.1. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)	34
2.2.2. Difracción de rayos X (DRX)	35
2.2.3. Microscopia por dispersión Raman	37
2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión	39
2.2.5. Fotoluminiscencia	41

---

CAPITULO III : DESARROLLO EXPERIMENTAL	44
3.1. Materiales	44
3.2. Método experimental	44
CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
4.1. Analisis de la composición de nanopelículas de CdS por EDS	48
4.2. Analisis de la estructura por DRX	52
4.3. Análisis de la morfología y tamaño de partícula de CdS y CdS:TR <sup>3+</sup> por TEM Y HRTEM	58
4.4. Caracterización estructural por espectroscopia de dispersión Raman	60
4.5. Analisis de brecha energetica por transmitancia	62
4.6. Caracterizacion óptica por fotoluminiscencia	66
CONCLUSIONES	71
PRODUCTOS	73
PERSPECTIVAS	74
BIBLIOGRAFIA	75



---

## INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas el conocimiento científico ha avanzado a pasos agigantados logrando un importante desarrollo tecnológico que vislumbra a la raza humana inmersa completamente en la tecnología. Hoy en día podemos observar el desarrollo de dispositivos novedosos ya sea electrónicos, eléctricos, mecánicos, optoelectrónicos, etc, en los que se utilizan materiales de última generación que ayudan a que sus funcionamientos sean más eficientes y de mejor calidad. En muchos de los casos estos materiales son desarrollados con características multifuncionales, es decir, no solo mejoran funciones de los dispositivos, sino que además, son fáciles de manipular, ligeros y más baratos. Uno de estos materiales a los que hacemos referencia, son los semiconductores que presentan típicamente propiedades optoelectrónicas, y en consecuencia, son ampliamente utilizados para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos. En la actualidad se han desarrollado diversos dispositivos optoelectrónicos donde se utilizan semiconductores tales como: láseres, diodos de emisión de luz (LED's)<sup>1</sup>, displays, dispositivos piezoeléctricos y fotosensores, dispositivos fotovoltaicos, polímeros electrónicos, láseres, fotocatalizadores<sup>2</sup>, marcadores biológicos<sup>3</sup>, sensores químicos<sup>4</sup>, etcétera, que requieren de excelentes propiedades ópticas y eléctricas por parte del material. Día a día se hacen esfuerzos intensos en la investigación, el desarrollo de técnicas y tratamientos que mejoren las propiedades de los semiconductores. La capacidad luminiscente y la magnitud de la brecha energética, característica óptica y eléctrica respectivamente, son propiedades tomadas en cuenta para las posibles aplicaciones.

Las investigaciones de semiconductores se han enfocado en la generación de nanoestructuras, es decir, estructuras con tamaños de entre 0-100 nm ( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ )<sup>5</sup>, que logra aumentar notablemente del área superficial, modificar la magnitud de brecha energética y la capacidad fotoluminiscente. Existen muchas técnicas para la obtención de nanoestructuras de semiconductores, las cuales dependen de las características morfológicas (nanopartículas, nanoalambres, nanoanillos, nanotubos, puntos cuánticos), del tamaño requerido y del tipo de semiconductor que se esté trabajando. Una característica típica y que además es muy útil en semiconductores, es su susceptibilidad a la impurificación, en donde átomos o iones diferentes al semiconductor son insertados en su red cristalina con el fin mejorar notablemente sus propiedades. En años recientes se ha llevado acabo la impurificación con iones lantánidos como

---



el Ce, Tb, Eu y Er en semiconductores, insertando iones en su estructura cristalina con el fin de mejorar por mucho sus propiedades ópticas y eléctricas<sup>6,7</sup>, con esta acción es posible reducir el tamaño de partícula hasta tamaños incluso del radio de Bohr y en consecuencia se aumenta el área superficial efectiva<sup>8</sup>. A.Vij *et al.*<sup>9</sup> reportaron estudios de propiedades ópticas en nanoestructuras de SrS impurificado con Ce y nanopartículas CaS impurificadas con Ce, sintetizadas por el método de difusión de estado sólido. También Kumar *et al.*<sup>10</sup> reportaron acerca del análisis de luminiscencia en CaS impurificado con  $\text{Ce}^{3+}$  sintetizado por el método de coprecipitación química. Las consecuencias de tener tamaños de partícula tan pequeños como el radio de Bohr, es que presentaran fenómenos de confinamiento cuántico. De acuerdo a lo reportado se espera una posible influencia del efecto del tamaño cuántico de las estructuras sobre las propiedades de luminiscencia y brecha energética para las nanoestructuras de semiconductores al ser impurificados con iones metálicos de tierras raras<sup>11</sup>. Los efectos del tamaño del confinamiento cuántico de las nanopartículas semiconductoras no sólo crean acarreadores fotogeneradores que pueden tener interacción con los electrones  $f$ , sino que también influyen significativamente en las propiedades ópticas. Por lo tanto, es de esperarse una transición excitónica en el material huésped y mejoramiento en la intensidad de luminiscencia para las nanoestructuras semiconductoras después de la impurificación. Los efectos de reducir las dimensiones en la relajación electrónica y la densidad de estados del fonón de los compuestos semiconductores y los nanocristales aislantes han sido ampliamente investigados mediante enfoques tanto teóricos como experimentales.

En este proyecto se estudiaron los efectos de la impurificación de nanoestructuras de CdS con iones lantánidos de tierras raras cerio y europio ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) sobre las propiedades optoelectrónicas, específicamente luminiscencia y brecha energética. Para ello se prepararon nanopelículas blanco de CdS y de CdS impurificadas con iones lantánidos ( $\text{CdS:TR}^{3+}$ ), mediante la técnica de deposición por baño químico, sobre un sustrato de vidrio Corning a  $\pm 70^\circ\text{C}$  y a diferentes tiempos de síntesis que fueron desde 60-74 min para las nanopelículas blanco de CdS y de 80-135 min para las nanopelículas de  $\text{CdS:TR}^{3+}$ , las cuales se evaluaron por espectroscopia de energía dispersiva (EDS), difracción de rayos X, espectroscopia Raman, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, transmitancia y fotoluminiscencia.



---

## CAPITULO I: INTRODUCCION TEÓRICA

### 1.1. Estado del arte

La generación constante y creciente de nuevos materiales, ha dado pie a la búsqueda incansable de materiales novedosos, con características superiores a los que se tienen actualmente. Una de las rutas de investigación en materiales es la generación de estructuras de tamaño nanométrico, debido a que en pequeñas dimensiones el área superficial aumenta<sup>12,13,14</sup>. Se consideran nanoestructuras a aquellos sistemas que tengan diámetros de entre 1-100 nm. Sin embargo, al tener estructuras de entre 2~50 nm (dependiendo del material) se habla de puntos cuánticos<sup>15</sup>, es decir, sistemas con dimensiones iguales o menores a su correspondiente radio de Bohr, los cuales presentan fenómenos de confinamiento cuántico, en donde la localización de los portadores de carga están en un espacio confinado, y, por lo tanto presentan zonas eficaces de absorción y una banda que permite la excitación óptica a diferentes longitudes de onda. Se ha demostrado que el tamaño de la partícula tiene una importante relación con las propiedades ópticas y eléctricas de los semiconductores de acuerdo a lo reportado por X. Zhou<sup>16</sup>. Otras propiedades como la conductividad, reactividad, propiedades mecánicas, estructura electrónica también son modificadas por efectos de tamaño, cuando las estructuras son de unos cientos de nanómetros<sup>17</sup>.

En la actualidad, la investigación en nanoestructuras de semiconductores ha dado importancia a la impurificación de películas delgadas con iones de tierras raras, siendo el cerio el más utilizado para estos fines. Los reportes de impurificación con cerio denotan efectos sobre la estructura y fotoluminiscencia de nanoestructuras de ZnO<sup>18</sup>. Así como importante emisión y absorción de luz en la región UV-Vis y en las propiedades ópticas de acuerdo a lo reportado por Murugadoss *et al.*<sup>19</sup> quienes realizaron impurificación de nanotubos de ZnO con diferentes concentraciones de cerio y europio, reportando los efectos sobre la fotoluminiscencia. La literatura también reporta aumento de luminiscencia en semiconductores impurificados con tierras raras.

En años recientes, semiconductores II-VI impurificados con iones de metales de transición, como Cr: ZnSe, Co: ZnSe, Co: ZnS y Co-CdSe han sido explorados como candidatos para interruptores Q de absorción de saturación se utiliza como láser seguro para el ojo que tiene salida de cerca de 1.54 mm<sup>20</sup>. También hay reportes acerca manipulación de la brecha energética en



---

semiconductores para fines fotocatalizadores heterogéneos, tal es el caso de los nanocompuestos ZnO y ZnO / RGO dopados con  $\text{Mg}^{21}$ .

Los reportes en literatura destacan los procesos de obtención de semiconductores impurificados con iones lantánidos, sin embargo estos se llevan a cabo a altas temperaturas, dejando a las partículas sin grupos orgánicos en su superficie<sup>22</sup>, además de esto, una situación evidente de trabajar a altas temperaturas es la emisión de gases tóxicos, que no solo es poco amigable con el medio ambiente, sino también el operante tiene riesgo de inhalación. Este problema se incrementa cuando se trabaja con metales altamente tóxicos como el cadmio. Por esta situación, en este proyecto se propone utilizar una técnica que permita la impurificación por deposición a bajas temperaturas. La técnica de deposición por baño químico no solo nos permite trabajar a bajas temperaturas, sino que además, proporciona estructuras de buena calidad y deposición homogénea.



## 1.2. Generalidades

### 1.2.1. La estructura cristalina de la materia

Los átomos son diminutos sistemas constituidos por un núcleo (a su vez constituido por protones y neutrones) (Figura 1.1). Desde un punto de vista clásico, los electrones se mueven alrededor del núcleo formando orbitales atómicos que son los niveles de energía permitido para un electrón. Los orbitales atómicos se agrupan en capas a diferentes distancias del núcleo, que se identifican con un número cuántico principal, empezando desde 1 para la capa más cercana al núcleo y que tiene menor energía ( $n=1$ ), y así progresivamente el valor de  $n$  aumenta conforme se alejan los orbitales del núcleo. En el esquema de la Figura 1.2 se representan los orbitales atómicos, cada orbital tiene capas en donde se encuentran a los electrones de acuerdo al *principio de Aufbau*<sup>23</sup>. En el último orbital se encuentra la capa de valencia, y los electrones que se encuentran ahí (electrones de valencia) pueden ser enlazados con electrones de otros átomos para formar moléculas. Cuando un enlace molecular se rompe, los electrones de valencia se convierten en electrones libres que pueden tener mucha, poca o nula facilidad de movimiento a lo largo del material dando lugar a fenómenos físicos importantes como la conductividad.

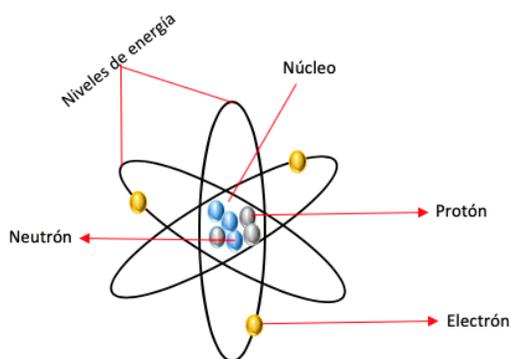


Figura 1.1. Esquema representativo de la estructura del átomo.

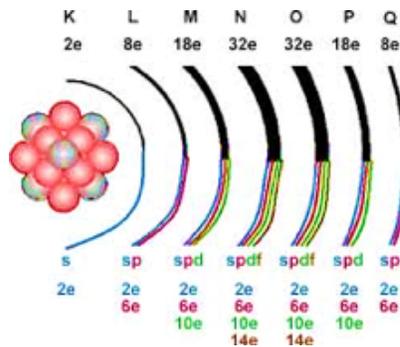


Figura 1.2. Esquema representativo de los orbitales atómicos en un átomo y la cantidad de electrones permitidos en cada nivel (K, L, M, N, O, P, Q) de acuerdo al *principio de exclusión de Pauli*.

Cuando las moléculas o átomos se unen, forman estructuras sólidas que se acomodan de manera específica en el espacio, en las tres direcciones ( $x,y,z$ ), este arreglo puede ser muy ordenado, periódico y repetitivo, o bien, pueden no tener ninguna periodicidad ni orden. Se denominan cristalino y amorfo respectivamente (Figura 1.3). En las estructuras cristalinas los átomos tienen arreglos periódicos con distancias entre ellos constantes que se repiten a lo largo de toda la estructura. Sus posiciones en las tres direcciones son conocidas cristalográficamente como parámetros de red, que describen la dimensión y la forma de una celda unitaria y se indican por convención como  $a$ ,  $b$  y  $c$  (Figura 1.4).

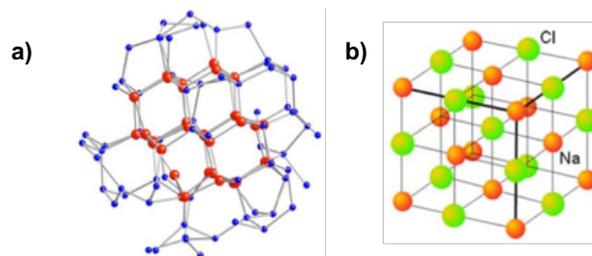


Figura 1.3. Representación esquemática de estructuras sólidas: a) Silicio amorfo. b) Sólido cristalino de NaCl.

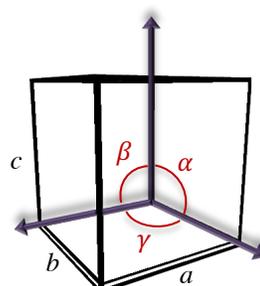


Figura 1.4. Diagrama esquemático de una estructura cúbica. Se muestran los parámetros de red ( $a, b$  y  $c$ ) y los ángulos entre estos ( $\alpha, \beta, \gamma$ ).

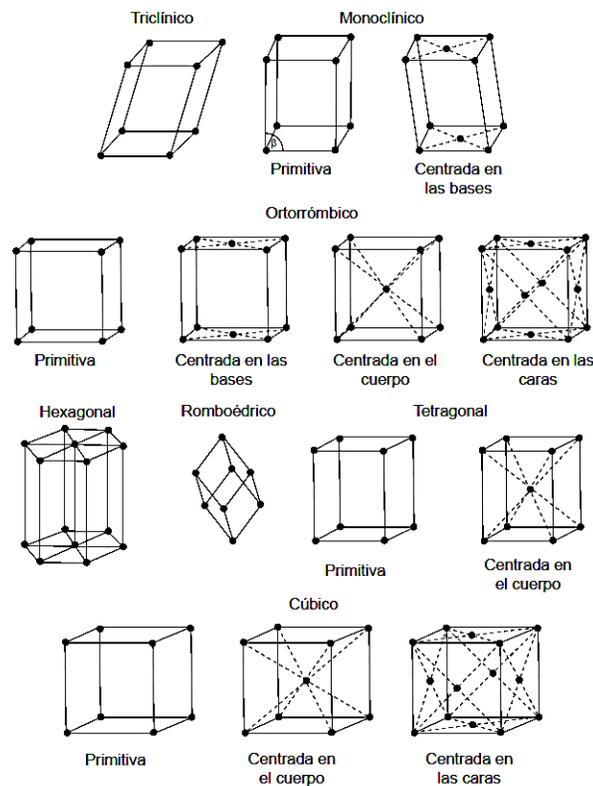


Figura 1.5. Diagrama representativo de las 14 redes de Bravais y su distribución en cada uno de los sistemas cristalinos.

Dependiendo de la naturaleza electrónica del átomo, será el arreglo cristalino que la estructura puede presentar. Existen solo 14 maneras idénticas en la que los átomos se pueden acomodar en las tres direcciones, a estos arreglos tridimensionales se les conoce como Redes de Bravais (Figura 1.5). Las redes de Bravais o celdas unitarias, constituyen la menor subdivisión de una red cristalina que conserva las características particulares de toda la red, de tal forma que por simple traslación de la celda se puede construir un sólido cristalino completo, constituido casi en su totalidad por el mismo tipo de celda y una cantidad  $N$  de átomos que la conforman (número de átomos por celda). Las celdas unitarias presentan características esenciales típicas, derivadas de su arreglo estructural, que son: relación entre el radio atómico, factor de empaquetamiento, sitios intersticiales y número de coordinación.

Debido al principal interés que se tiene para este trabajo, el análisis de propiedades de celda se centra en el sistema cristalino cúbico. Este tipo de estructura está conformado por 8 vértices y 6



---

caras, en donde átomos, iones o moléculas se pueden posicionar dando lugar a 3 variaciones del sistema que son:

- Cúbica simple, cuando los átomos se colocan únicamente en los vértices (Figura 1.5).
- Cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*), cuando los átomos se acomodan en los vértices y uno en el centro, y,
- Cúbica centrada en las caras (*fcc*), cuando los átomos se acomodan en los vértices y en las caras<sup>24</sup>.

El análisis de las estructuras cristalinas es importante porque proporciona información relevante acerca de las propiedades del material. Por lo cual, algunas características importantes específicamente para el sistema *fcc* que se toman en cuenta para el análisis de un cristal se describen a continuación:

Número de átomos por celda de la estructura cristalina (*fcc*): Tiene un átomo en cada uno de sus ocho vértices y un átomo en el centro geométrico en cada una de sus 6 caras. El átomo que ocupa un vértice pertenece a ocho cristales que comparten ese mismo vértice y el del centro pertenece a dos cristales que comparten la misma cara, por lo tanto el número de átomos en una celda *fcc* es de 4 átomos de acuerdo a la siguiente relación:

$$\text{No. de átomos} = \frac{1}{8}8 + \frac{1}{2}6 = 4 \quad (1)$$

Número de coordinación: En la estructura cúbica, cada punto se encuentra compartido al mismo tiempo por otros ocho cubos vecinos que están en contacto con el directamente. En el caso de la *fcc* la mitad del punto de cada una de sus seis caras está en contacto con otra celda vecina, donde la partícula se comparte por igual por dos celdas (Figura 1.6).

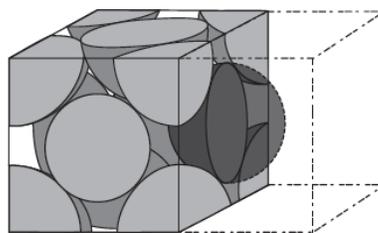


Figura 1.6. Diagrama esquemático de la estructuras en cúbica centrada en las caras (*fcc*) en 3D, que muestran las fracciones de puntos (átomos dentro del cubo).

Sitios intersticiales: Son los huecos que existen entre los átomos que forman la estructura cristalina y se originan debido a que los átomos son esféricos. Los sitios intersticiales pueden estar vacíos, o pueden contener átomos más pequeños. Esto dependerá de la pureza del material.

Algunos materiales pueden tener más de una estructura cristalina, aunque siempre una será la más predominante. En el caso donde los materiales están conformados por un solo tipo de estructura se denominan alotrópicos. Si el material está formado por varios tipos de elementos químicos diferentes o estructuras cristalinas, se denominan polimórficos<sup>25</sup>.

### 1.2.2. Películas delgadas

El nombre de película delgada lo reciben pequeñas porciones de sólido cristalino bidimensional con espesor de unas cuantas decenas de micras. Han sido utilizados desde hace varios siglos con fines decorativos, sin embargo, en la actualidad han sido desarrollado para aplicarse tanto con fines decorativos, y de protección. Están conformadas por un número  $N$  de partículas que tienen la misma composición, forma y estructura, contenidas a lo largo y ancho de un área superficial (Figura 1.7), por lo tanto, poseen características específicas de acuerdo al material del que son hechas.

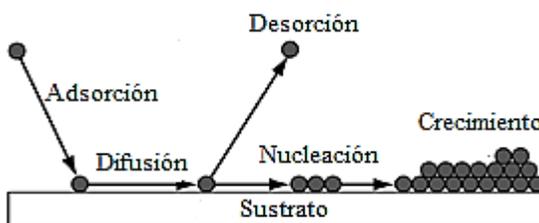


Figura 1.7. Diagrama esquemático de las etapas de crecimiento de una película delgada en fase vapor.



---

Se obtienen mediante procesos de crecimiento y/o nucleación aleatoria de materiales que reaccionan sobre un sustrato<sup>26</sup>. Su utilidad depende del material del que son hechas, aunque en condiciones estándar debe cumplir determinados parámetros para ser considerada una película, como: espesores uniformes a lo largo y ancho de la película, su composición debe ser controlada y uniforme, además de que deben de ser químicamente estables en condiciones atmosféricas y mecánicamente debe tener buena capacidad de adherencia y despegue.

En la actualidad las películas delgadas pueden obtenerse por una amplia variedad de técnicas de deposición<sup>27,28,29</sup>, dependiendo de las características deseadas, los precursores y el tipo de sustrato. También existe una gran diversidad de materiales que se usan con este fin, como es el caso de los semiconductores, que han sido sujetos a intensas investigaciones, por sus particulares características ópticas y electrónicas de gran utilidad para la aplicación en dispositivos tecnológicos avanzados<sup>30</sup>.

### **1.3. Semiconductores**

#### **1.3.1. Nanoestructuras de semiconductores**

El gran interés que se tiene en las películas de semiconductores, se debe al gran espectro de tecnologías que ofrecen, y eso ha conducido a la investigación de nuevas técnicas que generen estructuras bien definidas y con alto valor de pureza. Desde que los puntos cuánticos fueron descubiertos por primera vez por L. Brus 1982<sup>31</sup> muchos puntos cuánticos de distintos materiales se han desarrollado. Hablando específicamente lo concerniente a nanopelículas de QDs de CdS, han sido preparados por diversos grupos de investigación, aplicando diferentes técnicas, dependiendo de las características deseadas. Métodos como: precipitación química, ablación con láser, método fotoquímico, precipitación, pulverización catódica y deposición electroquímica, etcétera, se han utilizado para este fin. La concentración y el valor de la banda de energía prohibida obtenida en cada técnica son diferentes y la aplicación de la técnica depende de las propiedades deseadas.

Dependiendo de la aplicación puede ser necesario realizar un depósito del material semiconductor sobre algún sustrato, obteniendo así una película delgada que tiene como fin,



---

aprovechar al máximo las propiedades ópticas y eléctricas del material, como en el caso de dispositivos optoelectrónicos y fotocatalizadores. Se han reportado distintas técnicas para la obtención de depósitos y películas delgadas de sulfuro de cadmio, las cuales se pueden clasificar en dos grupos: llevadas a cabo en fase gas y llevadas a cabo en fase líquida. Dentro del primer grupo de técnicas podemos mencionar la deposición química en fase vapor (CVD), la evaporación térmica y la pulverización catódica (*sputtering*); Estas técnicas ofrecen un buen control en la homogeneidad del depósito y el tamaño de partícula depositada; sin embargo, se requiere del uso de gases inertes y tratamientos a temperaturas muy elevadas (500-1000 °C), lo cual incrementa el costo de operación. Por otro lado, dentro del segundo grupo de técnicas podemos mencionar la deposición electroquímica, la deposición por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés), el recubrimiento por giro (*spin-coating*), el recubrimiento por inmersión (*dip-coating*) y la deposición electroforética (EPD). Las películas delgadas obtenidas por CBD son uniformes y requieren de equipo sencillo para su fabricación; normalmente, estas películas delgadas son tratadas térmicamente con la finalidad de incrementar el tamaño de sus granos y así mejorar su cristalinidad.

### 1.3.2. Clasificación de los semiconductores

Por mucho tiempo el silicio (Si) fue conocido como el rey de los semiconductores debido a su amplio espectro de aplicaciones; sin embargo, hoy en día se conocen muchos materiales sintéticos o naturales que presentan propiedades semiconductoras, además de estructuras cristalinas muy variadas y diferentes composiciones químicas. De tal forma que para su estudio se pueden clasificar en: Semiconductores elementales, semiconductores binarios, óxidos, semiconductores orgánicos, semiconductores magnéticos<sup>32</sup>.

En el presente proyecto, se trabajó con semiconductores binarios, que como su nombre lo indica, están conformados por dos elementos de la tabla periódica, en nuestro caso, elementos de los grupos II y VI; sin embargo esto no quiere decir que solo elementos de esos grupos pueden formar semiconductores binarios, también pueden formarse a partir de las familias III-V, III-VI, I -VII y IV-VI.



---

Como anteriormente se ha mencionado, los semiconductores son susceptibles de impurificación, de tal forma que diferentes tipos de elementos impurificantes pueden acoplarse al material. Dependiendo de la capacidad de impurificación, se dividen en intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos no contienen impurezas, los huecos y electrones se crean mediante excitación a través de la banda de energía.

A temperatura ambiente, la banda de valencia de los semiconductores contiene algunos huecos (ya está ionizado) y la banda de conducción contiene algunos electrones y en condiciones de equilibrio la cantidad de electrones presentes en la banda de conducción es igual a la cantidad de huecos existentes en la banda de valencia. La concentración de los portadores a temperatura ambiente sigue la estadística de Boltzmann. Por su parte en los semiconductores extrínsecos, se han introducido átomos de otros elementos que ocupan sitios de la red que normalmente estarían ocupados por átomos del semiconductor, se denomina semiconductor extrínseco o impurificado. El objetivo de añadir impurezas en la red del material es la creación de niveles adicionales en las bandas de los estados electrónicos y generalmente en la banda de energía<sup>33</sup>. Eligiendo adecuadamente las impurezas, se puede escoger que los portadores de carga sean en su mayoría electrones y minoría huecos (semiconductores tipo  $n$ ), o mayoría huecos y minoría electrones (semiconductores tipo  $p$ ). A temperatura ambiente en un semiconductor tipo  $n$ , el número de electrones libres que se encuentra en la banda de valencia es predominante y la conducción se produce principalmente por medio de electrones. En los del tipo- $p$ , a temperatura ambiente hay más huecos libres en la banda de valencia que electrones en la conducción y la conducción eléctrica se produce principalmente por medio de huecos. Tanto en los del tipo- $p$  como en los del tipo- $n$ , la conductividad aumenta con la temperatura al incrementarse el número de portadores libres y en todos los casos la carga neta es cero (Figura 1.8).

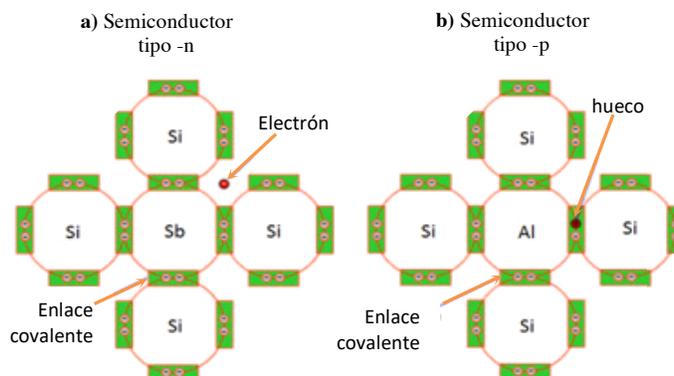


Figura 1.8. Diagrama esquemático representativo de un semiconductor extrínseco. a) tipo  $-n$  impurificado con antimonio b) tipo  $-p$  impurificado con aluminio.

### 1.3.3. Propiedades del Sulfuro de Cadmio

El Sulfuro de Cadmio (CdS) es un material semiconductor de banda directa, utilizado en un sin número de aplicaciones tecnológicas, debido a su alto índice de refracción y fluorescencia intensa en el rango visible<sup>34</sup>. A pesar de sus bondades semiconductoras, es altamente tóxico debido al metal cadmio (Cd), por esta razón resulta evidente que su manejo debe ser muy cuidadoso. Debido a que su presentación más comercial es en forma de polvo, se corre el riesgo de inhalación o de ser ingerido en pequeñas cantidades si no se toman las medidas de seguridad necesarias. Se debe evitar contacto con la piel, ojos y mucosas durante su manipulación, el uso de guantes, mascarilla y bata es obligatorio, además de que es necesario trabajarlo dentro de una cámara hermética para evitar que el polvo escape y los gases sean emitidos a la atmósfera, cuando las reacciones se llevan a cabo. En general los compuestos del cadmio están clasificados como cancerígenos<sup>35</sup>, aun así, debido a sus propiedades de material semiconductor es muy utilizado en numerosas investigaciones científicas, debido a que es uno de los materiales más importantes en los dispositivos fotovoltaicos<sup>36</sup> y a escala industrial para diversos procesos.

El CdS es un semiconductor compuesto de elementos del grupo IIB y IVA, cadmio y azufre respectivamente, con valencias de  $+2$  para el cadmio y  $-2$  para el azufre. Algunas características físicas y químicas que podemos resaltar del CdS se muestran en la tabla 1.1<sup>37</sup>.



Tabla 1.1. Algunas propiedades químicas del Sulfuro de Cadmio.

PROPIEDADES	VALOR
Peso molecular	144.47 g/mol
Punto de Fusión	1750 ° C
Densidad	4.82 g/cm <sup>3</sup>
Solubilidad en agua	Insoluble
Solubilidad	Ácido clorhídrico diluido

Se sabe de la literatura que algunos compuestos inorgánicos pueden ser impurificados para utilizarse en dispositivos ópticos y electrónicos como: Dispositivos para catálisis fotoquímica amplificadores ópticos, detectores de láser e infrarrojo, sensores de gas, materiales luminiscentes y pantallas<sup>38,39,40,41,42,43,44</sup>, etc. Los QDs de CdS exhiben propiedades ópticas y electrónicas ajustables como ensanchamiento de banda prohibida, cambios en su potencial electroquímico y mejora de actividad foto catalítica al disminuir el tamaño del cristal.

#### 1.3.4. Formas polimórficas del Sulfuro de Cadmio

El CdS puede obtenerse en dos formas cristalinas; wurtzita (WZ) y zincblenda (ZB), dependiendo de la técnica utilizada para su preparación. Los mecanismos de preparación y los posteriores tratamientos térmicos, son los que determinan la fase cristalina que se obtendrá<sup>45</sup>. Las diferencias estructurales entre ambos sistemas cristalinos son los parámetros de red. Mientras que para la fase ZB, son iguales, es decir,  $a=b=c$ , sólo dos de éstos, ( $a$  y  $b$ ) coinciden en la fase WZ (Figura 1.9).

El análisis y diferencias estructurales de ambos sistemas cristalinos los podemos obtener mediante un análisis por difracción de rayos X y dispersión Raman. Por difracción de rayos X, los picos característicos de ambas fases aparecen en un ángulo de  $2\theta$  entre  $20^\circ$  y  $30^\circ$ , dependiendo de la técnica de síntesis.

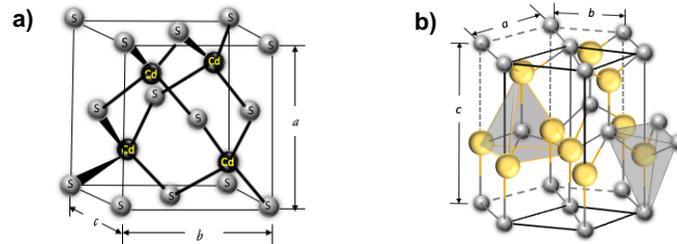


Figura 1.9. Diagrama esquemático que muestra las fases cristalinas del CdS y sus parámetros de red. a) Estructura cristalina tipo zincblenda, es una estructura cubica centrada en las caras (*fcc*) conformada por dos tipos de átomos: azufre (gris) y cadmio (negro). b) Estructura cristalina tipo wurtzita del sulfuro de cadmio: azufre (gris) y cadmio (amarillo).

En el caso de nanopelículas obtenidas por deposición por baño químico el pico principal aparece en un ángulo  $2\theta$  de  $\pm 26.3^\circ$  para la fase zincblenda y  $\pm 28.6^\circ$  para la fase wurtzita (Figura 1.10). El desplazamiento del pico característico en Dispersión Raman para el CdS, se encuentra alrededor de  $300 \text{ cm}^{-1}$  para un compuesto puro de CdS. Cuando son impurificados el pico se desplaza mínimamente a mayores longitudes de onda, sin disminuir su intensidad, ni modificar la estructura cristalina original, como puede observarse en los espectros mostrados en las Figuras 1.11 y 1.12.

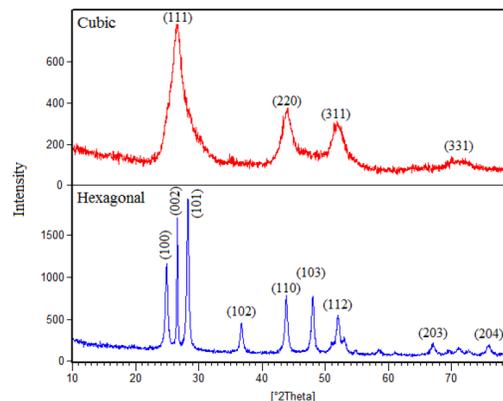


Figura 1.10. Patrones DRX de nanopartículas de CdS sintetizadas con: Sulfito de sodio para estructura cúbica y tioacetamida para estructura hexagonal<sup>46</sup>.

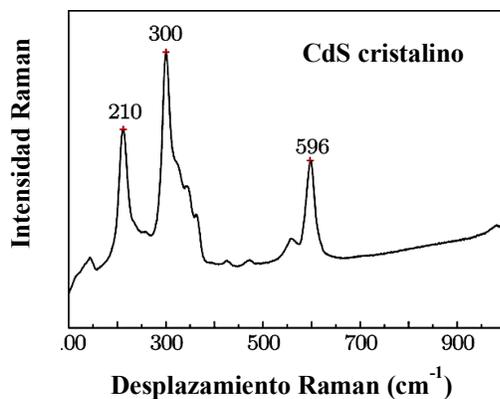


Figura 1.11. Patrón de Microscopia Raman para el CdS cristalino<sup>47</sup>.

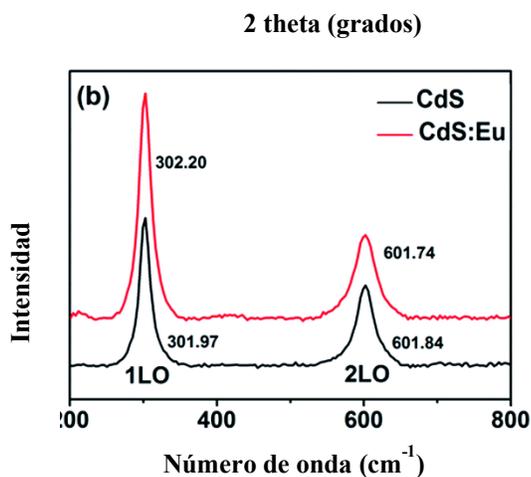


Figura 1.12. Espectro Raman de nanopartículas de CdS y CdS:Eu con 0.08% de elemento impurificante europeo<sup>48</sup>.

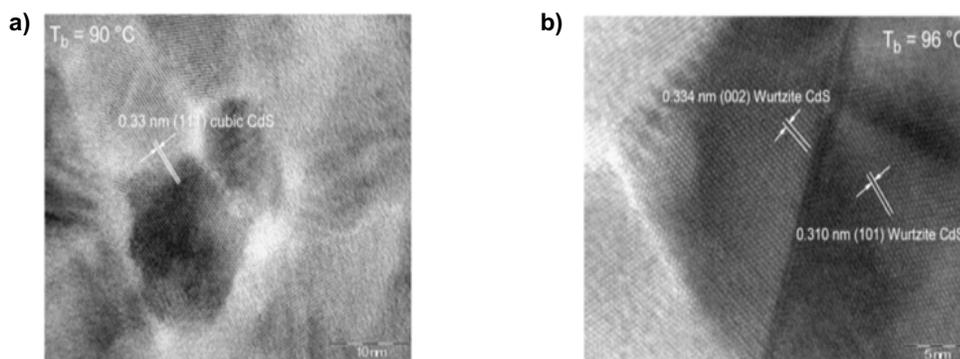


Figura 1.13. Imágenes TEM de muestras de CdS preparadas a dos temperaturas diferentes: a) 90 y b) 96°C.



La temperatura de trabajo a la que se obtiene las estructuras, juega un papel muy importante, ya que dependiendo de ésta, será la fase cristalina obtenida. En las micrografías de la Figura 1.13, se observan dos estructuras de CdS obtenidas a 90 y 96°C. Con la menor temperatura se obtuvo la fase ZB que corresponde al plano (111), con una distancia interplanar (DI) de 0.33 nm, al aumentar a 96°C se obtuvo la fase wurtzita correspondiente al plano (002) con una DI de 0.334 nm, que es una variación muy ligera por efecto del cambio de fase<sup>49</sup>. Las características físicas como los parámetros de red, el ancho de banda prohibido y la densidad, en ambos sistemas también son diferentes, algunas se enlistan en las Tablas 1.2 y 1.3.

Tabla 1.2. Algunas propiedades físicas del sulfuro de cadmio para la fase ZB.

PROPIEDADES	VALOR
Estructura	Zincblenda
Constante de red	$a=b=c=0.5825$ nm
Magnitud de banda prohibida: $E_g$	2.50 eV
Densidad	4.85 g/cm <sup>3</sup>
Posición de los átomos	Cd( 0,0,0) S(0.25, 0.25, 0.25)

Tabla 1.3. Algunas propiedades físicas del sulfuro de cadmio para la fase wurtzita.

PROPIEDADES	VALOR
Estructura	Wurtzita
Constante de red	$a=b=0.381$ nm $c = 0.623$ nm
Magnitud de banda prohibida: $E_g$	2.42 eV
Densidad	4.82 g/cm <sup>3</sup>
Posición de los átomos	Cd( 0.333,0.667,0); S (0.333, 0.667,0.375)



### 1.3.4.1. Fase cristalina zincblenda (ZB)

Como ya se mencionó anteriormente, en ZB la estructura cristalina es *fcc*, con todos los parámetros de red iguales. Esta estructura es semejante a la del diamante; Sin embargo, existe una diferencia muy importante que las distingue, ambas son *cc* pero en la estructura del diamante encontramos que todos los átomos que la conforman son carbonos (Figura 1.14a), mientras que en la estructura ZB los átomos que la conforman son de dos tipos, en el caso del CdS, cadmio y azufre (Figura 1.14b).



Figura 1.14. Esquema comparativo de la estructura *fcc* para: a) el diamante, las esferas negras representan átomos de carbono. b) ZB de CdS, las esferas rojas representan átomos de S y las amarillas átomos de Cd.

En la estructura ZB los átomos de S adoptan la conformación *fcc* y los átomos de Cd ocupan huecos tetraédricos dentro de las rejillas. Esta estructura se puede representar como dos redes cúbicas interpenetradas una en otra y desplazadas a lo largo de la diagonal por  $(a/4, a/4, a/4)$  al igual que el diamante, excepto que una de las redes cúbicas se componen completamente por átomos de Cd y la otra está constituida por átomos de S.

### 1.3.4.2. Fase cristalina wurtzita (WZ)

Esta estructura cristalina corresponde a un empaquetamiento hexagonal compacto (*hcp*), los átomos se acomodan de la siguiente manera: Un átomo en cada base (2 átomos en total) que está compartido por dos cristales vecinos, uno en cada uno de los vértices del prisma (12 átomos en total) que son compartidos por otros seis cristales que concurren en el vértice y tres átomos más



que está a lo largo del plano horizontal (Figura 1.15). Por lo tanto el número de coordinación para esta estructura es de 6, de acuerdo a lo siguiente:

$$\text{No. de átomos} = \frac{1}{2} \cdot 2 + \frac{1}{6} \cdot 12 + 3 = 6 \quad (2)$$

La fase hexagonal ha sido observada tanto en bulto como en tamaños nanométricos en forma de cristales, mientras que la fase ZB se observa únicamente en dimensiones nanocristalinas<sup>50</sup>.

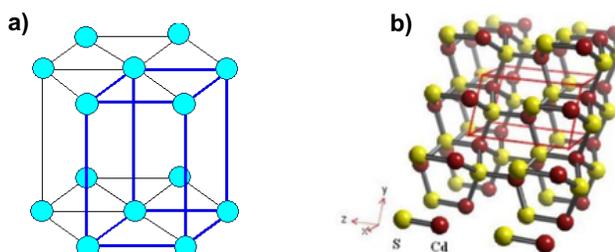


Figura 1.15. Diagrama esquemático representativo de la WZ<sup>51</sup>.

### 1.3.5. Aplicaciones del sulfuro de cadmio

El sulfuro de cadmio (CdS) es un material semiconductor, utilizado en un sin número de aplicaciones tecnológicas. Películas de CdS tienen aplicación en luces LED's (diodos de emisión de luz)<sup>52</sup>, dispositivos piezoeléctricos y fotosensores, dispositivos fotovoltaicos, polímeros electrónicos, láseres, fotocatalizadores<sup>53</sup>, marcadores biológicos<sup>54</sup>, sensores químicos<sup>55</sup>. Debido a su transmitividad y baja resistividad en forma de película delgada el CdS puede combinarse con otras capas de películas de otros semiconductores para ser utilizado en celdas solares<sup>56,57</sup>, películas delgadas de CdS se utilizan como capas buffer con Cu (In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) y películas delgadas de CdS/CdTe en celdas solares<sup>58,59</sup>. Las estructuras de CdS pueden ser utilizadas para estos fines gracias a su ancho de banda prohibida que es de 2.42 para la fase WZ y 2.50 eV para la fase ZB<sup>60</sup>. Esta característica también permite su uso como fotoresistor<sup>61</sup>, para la generación de dispositivos fotoelectrónicos<sup>62</sup> y optoelectrónicos<sup>63</sup>. Una de las propiedades más importantes del sulfuro de cadmio es su capacidad luminiscente<sup>64</sup>, que permite su aplicación como pigmento (amarillo de cadmio)<sup>65</sup>. Los pigmentos de cadmio basados en sulfuro de cadmio son muy



valorados por su buena estabilidad térmica, resistencia a la luz, resistencia química y su opacidad<sup>66</sup>.

Las nanoestructuras de semiconductores de CdS son muy valoradas para su estudio debido a sus propiedades ópticas y electrónicas únicas, que son dependientes de los efectos de superficie y efectos de confinamiento cuántico<sup>67</sup> el cual es muy marcado en las nanopartículas de CdS.

#### 1.4. Teoría de bandas de energía

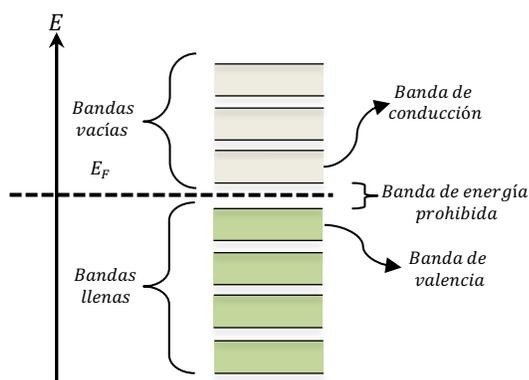


Figura 1.16. Representación esquemática de un modelo de bandas de energía para un electrón libre.

En la Figura 1.16, se muestran los tres tipos de bandas permitidas para un electrón libre, dependiendo del tipo de material. La banda de valencia (BV), la banda de conducción (BC) y la banda prohibida ( $E_g$ ). La primera se caracteriza, en que contiene a todos los electrones que pueden ser enlazados con otros electrones, la segunda es la zona que permite que los electrones circulen libremente para conducir electricidad y la última es la zona que separa las bandas de valencia y la de conducción, en ella los electrones no pueden moverse.

Para que un metal sea un conductor de corriente, los electrones de la banda de valencia deben pasar a la banda de conducción. En el caso de los metales, las bandas de valencia se traslapa con la de conducción, y sus electrones tienen libertad de movimiento cuando un electrón de la capa de valencia es arrancado del átomo funcionando como electrones de conducción, de ahí que los metales sean tan buenos conductores. Por su parte, los aislantes y semiconductores, presentan



bandas prohibidas con valores de energía más grandes. En aislantes la banda prohibida es muy amplia, por lo que sus electrones requieren de una gran cantidad de energía para pasar a la banda de conducción, en los semiconductores la banda tiene valores intermedios, y sus electrones tienen más posibilidad de pasar a la banda de conducción aplicando una energía relativamente menor que en los primeros. Mientras que en los semiconductores la banda prohibida tiene magnitudes de  $\sim 0.5 - 4.0 \text{ eV}$ , en los aislantes estos valores son mayores a  $4 \text{ eV}$  (Figura 1.17).

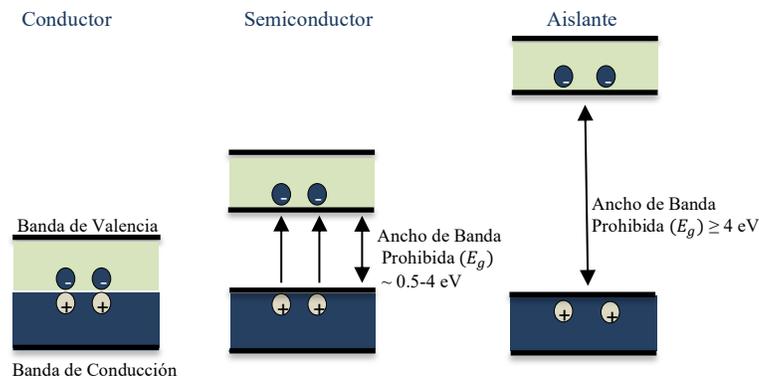


Figura 1.17. Representación esquemática de un diagrama de bandas para un conductor, semiconductor y aislante.

En semiconductores y aislantes a  $0 \text{ K}$ , los electrones ocupan los niveles de energía más bajos, por lo tanto, sus bandas de valencia estarán llenas, si aplicamos un campo eléctrico en esta condición, la corriente resultante será cero, no así, en los metales, ya que como se mencionó anteriormente, sus bandas están traslapadas y los electrones a esta temperatura estarán en la banda de conducción, por esta razón que los metales son buenos conductores incluso a bajas temperaturas. En el caso de semiconductores, conforme aumente la temperatura, los electrones de la banda de valencia, tendrán posibilidad de pasar a la banda de conducción, dejando en su lugar huecos en la banda de valencia (Figura 1.18).

En Física del Estado Sólido, se señala que los orbitales moleculares de los átomos en una molécula se traslapan generando bandas energéticas. En los sólidos el número de orbitales moleculares es muy grande y la diferencia de energía entre ellos también lo es. Cuando un átomo está completamente aislado no hay interacción entre las funciones de onda de sus electrones, de

tal forma que se conservan los niveles energéticos de cada átomo según la teoría de los orbitales atómicos.

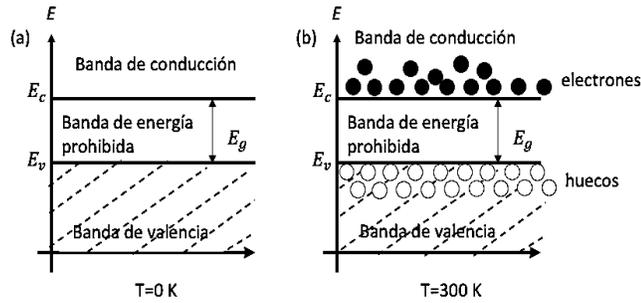


Figura 1.18. Diagrama esquemático de bandas de un semiconductor intrínseco: (a)  $T=0$  K. (b)  $T=300$  K.

Para un sistema de  $N$  átomos aislados en un cristal, los niveles atómicos  $2s$  y  $2p$  se amplían a bandas de energía; conforme el espaciamiento interatómico disminuye, estas bandas se hacen más anchas y se traslapan, formando nuevos niveles de energía permitidos, se dividen en dos bandas, cada una de las cuales cuenta con  $4N$  estados (Figura 1.19). Según el principio de exclusión de Pauli se encuentra que cada orbital molecular constituye un nivel de energía dentro de la banda de estados electrónicos<sup>68</sup>. El ancho de las bandas y su separación dependerá del tipo de átomos, el tipo de enlace entre ellos y de su estructura cristalina.

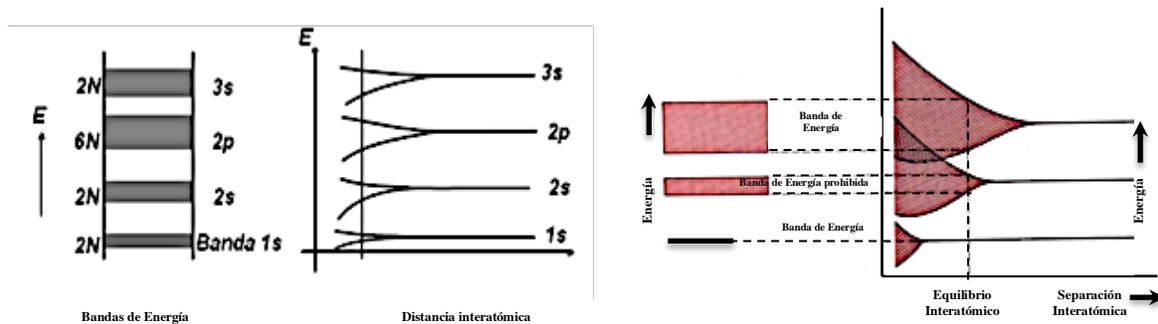


Figura 1.19. Formación de bandas de energía como función de la separación de los átomos.

La estructura de bandas de los semiconductores, es una característica que está relacionada al valor del vector de onda ( $k$ ), para el cual se presenta el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción; si estos máximos y mínimos coinciden en el mismo valor de  $k$ , se dice que el semiconductor es de banda prohibida directa, pero si el valor del máximo y el mínimo de las bandas es diferente de  $k$ , se dice que es un semiconductor de banda prohibida



indirecta. Esta característica de los semiconductores es extremadamente importante porque tiene que ver directamente con la potencial aplicación del material para dispositivos optoelectrónicos. En semiconductores de banda prohibida indirecta, la probabilidad de los procesos de recombinación entre un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia van a ser en varios órdenes de magnitud menor al del semiconductor de banda prohibida directa, porque para la conservación del momentum tiene que participar una tercera partícula, lo que hace que el elemento de matriz de la transición sea mucho menor. En el diagrama de la Figura 1.20, se muestra la relación de energía contra el vector de onda ( $k$ ); que se obtiene de resolver la ecuación de Schrödinger con el potencial periódico,  $V(x,y,z)$ , de la red cristalina que forma el cristal correspondiente para estructuras de bandas para el fosforo de indio (InP) y para el silicio (Si).

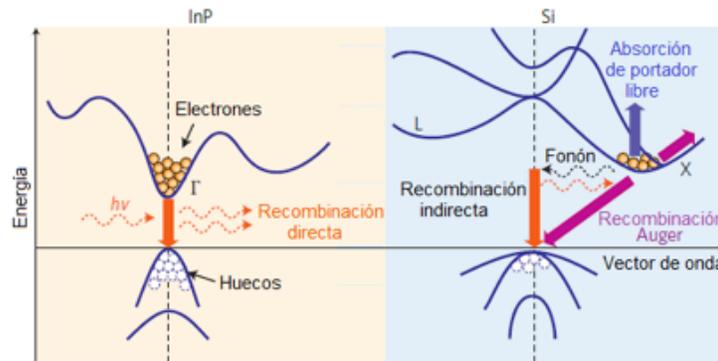


Figura 1.20. Estructura de bandas de energía,  $E$  (Energía) contra  $k$  (Vector de Onda) y los principales procesos de transición en los cristales de InP y Si.

#### 1.4.1. Principios electrónicos de semiconductores

En los semiconductores todos los electrones se encuentran la banda de valencia, por lo que la BV está completamente llena y la BC está totalmente desocupada, los electrones no poseen por sí mismos la energía suficiente para superar el ancho de banda prohibido, y para hacerlo requieren de suficiente energía externa. De esta manera en un semiconductor a 0 K, la banda de valencia está llena y la de conducción vacía, por lo tanto, al aplicar un campo eléctrico la corriente resultante será cero. Si incrementamos la temperatura del material, se generaran algunos electrones libres, que pueden ser promovidos a la banda de conducción, conforme aumente la temperatura, cada vez más electrones tendrán energía necesaria para pasar a la banda de conducción aumentando en ella la densidad electrónica y disminuyendo en la banda de valencia,



si bajo este panorama aplicamos un campo eléctrico, el material será conductor. Por lo tanto entonces la conductividad en semiconductores es dependiente de la temperatura<sup>69</sup>. Los electrones que circulan libremente en la red cristalina y pasan a la banda de conducción, dejan en su lugar un “hueco” el cual puede ser ocupado por otro electrón que se encuentre circulando en la red, ya sea del mismo elemento o diferente, dando lugar al par electrón-hueco (Figura 1.21). Este fenómeno explica la característica intrínseca de los semiconductores y su capacidad de impurificación. Aunque en un sentido estricto un semiconductor realmente siempre contiene algunas impurezas, es muy común agregar de forma controlada elementos “impurificantes” que conduzcan a mayores valores de densidad de portadores y de esta manera modificar sus propiedades físicas. Al aumentar la densidad de portadores la movilidad de los electrones disminuye, por lo tanto existe una relación entre la concentración de los portadores ya sean electrones o huecos y la movilidad, por lo tanto, la banda prohibida depende de la temperatura y de la concentración de los portadores.

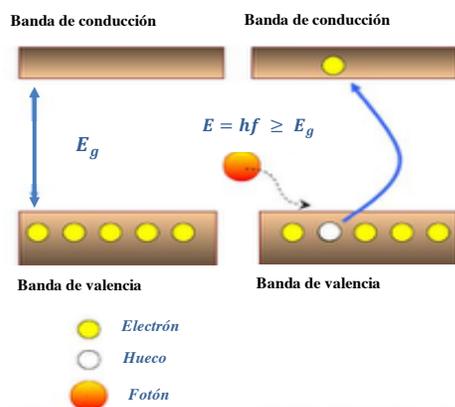


Figura 1.21. a) Representación esquemática de un diagrama de bandas de un semiconductor que muestra el paso de electrones a la banda de conducción al incidir un fotón sobre su superficie y la generación de los huecos.

En el caso de aislantes, debido a que la magnitud de  $E_g$  es muy grande es muy poco probable que los electrones puedan tener la energía necesaria para saltar hacia la banda de conducción, por eso es muy difícil hacer que un aislante conduzca corriente. Las diferencias en conductividad para metales, semiconductores y aislantes son evidentemente muy diferentes y se enlistan en la Tabla 1.4.



Tabla 1.4. Valores de conductividad y banda de energía prohibida ( $E_g$ ) para: materiales conductores, semiconductores y aislantes.

MATERIAL	CONDUCTIVIDAD	$E_g$ (eV)
Metales	$10^5 - 10^{10}$	Sin brecha energética
Semiconductores	$10^{-9} - 10^2$	$0 < E_g < 4$
Aislantes	$< 10^{-9}$	$E_g \geq 4$

### 1.5. Fenómenos de confinamiento cuántico

Al reducir una dimensión de un sistema 3D, los portadores estarán restringidos espacialmente al movimiento en esa dirección. La reducción de una dimensión a escala nanométrica (2D), da lugar a la formación de pozos cuánticos, si el movimiento se reduce en dos dimensiones (1D) se obtienen alambres cuánticos donde los portadores estarán restringidos a moverse en una dimensión, y si las tres dimensiones son restringidas (0D), el movimiento de los portadores está restringido en las tres direcciones (Figura 1.22). En el caso de nanoestructuras o puntos cuánticos de semiconductores donde se genera el excitón se da lugar al fenómeno de confinamiento cuántico<sup>70</sup>.

El concepto de densidad de estados  $N(E)$  observada en el eje Y en los esquemas de la Figura 1.22, es igualmente válido tanto para materiales cristalinos, como para materiales no cristalinos. La cantidad  $N(E) dE$ , indica el número de estados por unidad de volumen disponibles para un electrón, con dirección de espín dada y con energía entre  $E$  y  $E+dE$ . Al igual que los sólidos cristalinos, los estados pueden estar ocupados o vacíos y  $N(E) f(E)$  indica el número de estados ocupados por unidad de volumen, donde  $f$  es la función de distribución de Fermi-Dirac.

En general, la experiencia sugiere que la forma de la densidad de estados en un líquido o material no cristalino, no difiere mucho de la forma correspondiente en el cristal, excepto que las características más finas pueden ser alteradas y pueden aparecer algunos estados localizados en el rango de energías prohibidas en los semiconductores. Por el contrario, la descripción de estados electrónicos individuales usados para los electrones en los materiales cristalinos, no es siempre adecuada para el caso no cristalino.

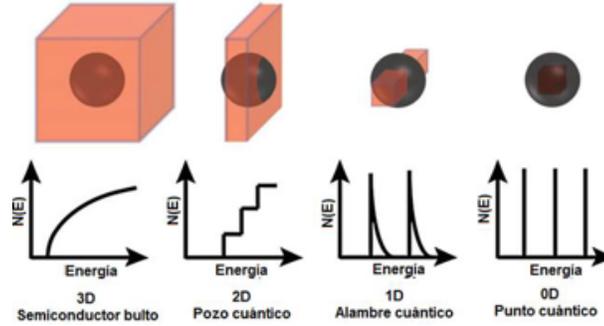


Figura 1.22. Representación esquemática de la estructura del nivel de energía de nanoestructuras semiconductoras con dimensionalidad reducida: 2D, 1D y 0D indican dos, uno o cero dimensiones, respectivamente<sup>71</sup>. La estructura del nivel de energía de un semiconductor a granel (3D) se muestra para comparación. El diámetro excitónico de Bohr está representado por la esfera.  $N(E)$  da la densidad de estados.

La densidad de estados  $N(E)$  depende de la dimensionalidad del sistema y la energía frente a la relación de dispersión de onda al vector correspondiente de la partícula. La relación de dispersión para un electrón en material en bulto está dada por:

$$E = \frac{h^2 k^2}{2m_e} \quad (3)$$

Para un material en bulto en tres dimensiones, la densidad de estados  $N(E)$  se define como el número de estados electrónicos disponibles por unidad de volumen por unidad de energía  $E$  y está dada por:

$$N(E) = \frac{\sqrt{2m_e^{3/2}}}{\pi^2 h^3} E^{1/2} \quad (4)$$

En cuanto a los puntos cuánticos, la densidad de estados está modificada para el número de estados electrónicos disponibles por unidad de superficie por unidad de energía y está dada por:

$$N(E) = \frac{m_e}{\pi h^2} \quad (5)$$



Para los alambres cuánticos, la densidad de estados se define como la disponibilidad de los estados electrónicos por unidad de longitud por unidad de energía y está dada por:

$$N(E) = \frac{\sqrt{2m_e^{1/2}}}{\pi h} E^{-1/2} \quad (6)$$

La densidad de estados para el pozo cuántico es una función escalón, en donde se dan las energías de cada uno de los niveles cuantizados. Para el alambre cuántico, la densidad de estados es más complicada y se debe incluir la degeneración de los niveles de energía. Entonces, para el caso del punto cuántico, la densidad de estados es de la forma:

$$N(E) = \sum_n \delta(E - E_{0n}) \quad (7)$$

Por lo que es una serie de funciones centradas en las energías que son la solución de la ecuación de Schrödinger para confinamiento tridimensional. En la figura 2.17 se puede observar esquemáticamente la densidad de estados desde el material en bulto hasta cada uno de los confinamientos. La descripción de estos sistemas y la evolución de sus propiedades electrónicas son consistentes con el modelo de una partícula en una caja. Resolviendo la ecuación de Schrödinger, los niveles de energía permitidos para el punto cuántico serán:

$$E_n = E_g + \frac{9}{2} \frac{h^2 \pi^2}{m^* L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (8)$$

Las posiciones de los niveles de energía quedan determinadas principalmente por la masa efectiva, que es una propiedad intrínseca del semiconductor, y por la altura del potencial del material que rodea al punto cuántico; esto es, de la diferencia entre las energías de banda de energía del punto cuántico y del semiconductor en el que está inmerso.



## 1.6. Radio de Bohr

Una característica de gran importancia que se buscó en este proyecto, fue la obtención de QDs al realizar la impurificación, porque como ya se mencionó los puntos cuánticos presentan propiedades de confinamiento cuántico que provoca variaciones en el valor de energía de banda prohibida. Por lo tanto es importante mencionar algunos conceptos básicos de este fenómeno. En los materiales semiconductores, el radio de Bohr se forma a partir de un hueco y un electrón, a diferencia del radio excitónico de Bohr para el átomo de hidrógeno, donde el excitón es formado por el par protón-electrón. El valor del radio de Bohr del excitón es equivalente a la suma de los radios de la órbita de mayor probabilidad de localización del excitón como se muestra en la Figura 1.23.

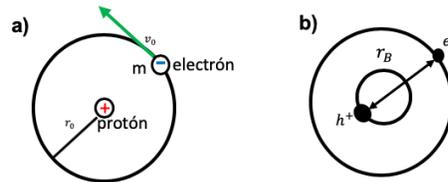


Figura 1.23. a) Representación esquemática del Radio excitónico de Bohr para un átomo de hidrogeno. b) Representación esquemática de un electrón y un hueco separado por el radio excitónico de Bohr.

Las nanoestructuras de sulfuro de cadmio son tan importantes porque a diferencia de otros materiales semiconductores, presentan un marcado efecto de confinamiento cuántico cuando su tamaño es menor al radio efectivo de Bohr<sup>63</sup>. El radio de Bohr del excitón ( $r_B$ ), se obtiene de la solución de la ecuación de Schrödinger aplicada a la estructura cristalina y está dada por:

$$r_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{e^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (9)$$

Donde  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica,  $\hbar$  es la constante reducida de Planck,  $e$  es la carga del electrón,  $m_e$  la masa efectiva del electrón y  $m_h$  la masa efectiva del hueco.



## 1.7. Dependencia del tamaño de las partículas con las propiedades de los materiales

La dependencia del tamaño con la energía de las bandas, es el efecto más destacado del efecto de confinamiento cuántico. El radio excitónico de Bohr se genera cuando un electrón es excitado de la banda de valencia a la banda de conducción en un semiconductor, dejando atrás un puesto vacante de carga positivo conocido como “hueco”; es decir, se generan pares electrón-hueco (Figura 1.23). El par electrón-hueco, en los semiconductores en bulto, está restringido por una longitud característica denominada radio excitónico de Bohr, que viene dado por la ecuación siguiente:

$$r_B = \frac{h\varepsilon_r}{e^*} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (10)$$

Donde  $m_e^*$  y  $m_h^*$  son la masa efectiva del electrón y la masa efectiva del hueco, respectivamente, y  $\varepsilon_r$  es la constante dieléctrica relativa en el medio. A medida que el tamaño de la partícula de semiconductor se aproxima al radio excitónico de Bohr del excitón, los pares electrón-hueco se limitan espacialmente y asumen un estado de mayor energía cinética. Por lo tanto, cuando se consideran los efectos cuánticos de tamaño en partículas de semiconductores, el radio excitónico de Bohr del excitón da una indicación de las dimensiones a medida que estos efectos comienzan a aparecer. De acuerdo con Brus<sup>72</sup>, las propiedades de una nanopartícula semiconductor difieren de las de los materiales en bulto. Los estados de excitación y los potenciales de ionización están en función de su tamaño. La aproximación de masa efectiva se ha desarrollado para materiales en bulto y también ha sido utilizado para describir cuantitativamente el movimiento de excitones en capas muy delgadas de semiconductores<sup>73</sup>. Los efectos que podrían complicar los cálculos, tales como reordenamientos estructurales en función de su tamaño o la participación de los estados de la superficie, no se han considerado. El sistema se aproxima por una partícula esférica de semiconductores con una energía potencial infinitamente alta fuera de la esfera. Para la energía del estado excitado más bajo (comparable al valor de la banda prohibida en el caso de un semiconductor en bulto) como una función del radio R de las partículas, por lo que el modelo propuesto es:



$$E = E_g + \frac{h^2}{8m_0R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty R} \quad (11)$$

En donde,  $E_g$  es la energía de la banda prohibida del semiconductor en bulto, el segundo término es la corrección por confinamiento, donde  $h$  es la constante de Planck,  $m_e^*$  y  $m_h^*$  son las masas efectivas del electrón y del hueco, respectivamente, y  $R$  es el radio de la partícula, el tercer término, describe la corrección por interacción entre el electrón y el hueco que dan lugar al excitón<sup>74</sup>. Por lo que podemos observar mediante esta expresión, la energía para crear portadores de carga depende del tamaño del cristal y disminuye según aumentamos el tamaño de la partícula. De esta manera, tenemos que a medida que el tamaño de la partícula varía, también lo hace su color, que es resultado de la absorción y de sus propiedades de emisión como resultado de la recombinación del excitón<sup>75</sup>.

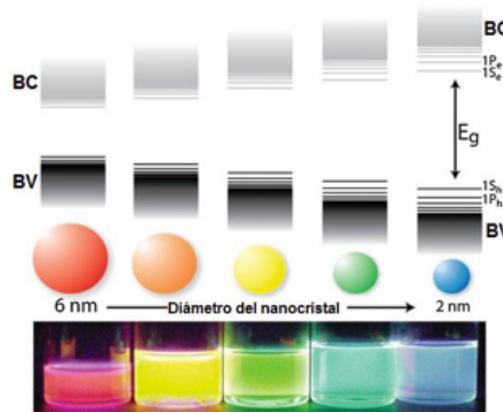


Figura 1.24. Representación esquemática de los efectos de confinamiento cuántico: La brecha energética de los semiconductores aumenta conforme el tamaño de la partícula disminuye, mientras que los niveles de energía discretos surgen en los bordes de la banda. La diferencia de energía entre los niveles de banda de borde también aumenta con la disminución de tamaño. b) Fotografía de la fluorescencia de 5 dispersiones de QDs de CdSe con diferentes tamaños, excitados con lámpara UV en la oscuridad<sup>76</sup>.



---

## OBJETIVOS

General: Preparar películas delgadas de CdS impurificadas con iones de tierras raras cerio y europio por la técnica de baño químico a baja temperatura.

Particulares: Lograr tamaños de partícula en las películas igual o más pequeños a su radio de Bohr.

Estudiar los efectos de impurificación sobre las propiedades de fotoluminiscencia y brecha energética.

Analizar los impactos en la estructura cristalina por efecto de impurificación.



---

## CAPÍTULO II: TÉCNICAS DE SÍNTESIS Y ANÁLISIS DE NANOESTRUCTURAS

### 2.1. Síntesis de nanopartículas de semiconductores

La síntesis de puntos cuánticos de semiconductores ha sido un tema de mucha relevancia en los diferentes campos de la física y química de materiales en los últimos años, debido a la importancia de sus características optoelectrónicas donde los compuestos más estudiados son los del grupo II-IV. Las principales técnicas para la síntesis de puntos cuánticos, reportados por la literatura son la síntesis “Bottom-up” y el método de procesado “Top-down”. Dado que el método “Top-down” por lo general requiere de un equipo complejo y costoso, la síntesis “Bottom-up” se ha vuelto mucho más común. Ambos métodos nos pueden conducir a tamaños nanométricos.

**Método de Procesado “Top-down”.** En este tipo de procesos, un semiconductor en volumen se adelgaza para formar los puntos cuánticos. Ejemplo de estos procesos son: la litografía por haces de electrones<sup>77</sup>, por haces de iones, por haces de átomos, el grabado con iones reactivos y el ataque químico húmedo, con los cuales se pueden lograr puntos cuánticos con forma y tamaño controlado. Los principales inconvenientes de estos procesos, son la incorporación de impurezas además de defectos cristalinos, poca reproducibilidad y propiedades ópticas pobres.

**Síntesis “Bottom-up”.** Esta síntesis implica la conversión de un precursor a través de una reacción específica, tales como la reducción, la descomposición o la hidrólisis en núcleos que posteriormente crecen en nanopartículas monodispersas; así que, este tipo de síntesis puede ser dividido en dos grupos: síntesis en fase vapor o gas y síntesis en fase líquida. En la fase vapor se pueden producir grandes cantidades de nanopartículas, pero no se pueden conseguir tamaños entre 1 y 10 nm, debido a la aglomeración y a la no uniformidad de tamaño y forma de partículas; en cambio, por las diversas rutas de síntesis en fase líquida se pueden producir nanopartículas casi monodispersas y sin aglomerado. En cuanto a los métodos de fase vapor, se comenzaron a producir puntos cuánticos, por medio de capas que se crecen átomo por átomo, en consecuencia el auto-ensamblaje se produce en un sustrato sin ningún tipo de patrón<sup>78,79,80</sup>, métodos conocidos como: método Frank-van der Merwe, en películas epitaxiales<sup>81</sup>, método



---

Volmer-Weber, inicialmente con películas delgadas, seguido por nucleación y crecimiento de pequeñas islas<sup>82</sup>, y con los puntos cuánticos, tenemos el método Stranski-Krastonow, en donde se crecen islas directamente sobre el sustrato<sup>83</sup>. Ejemplo de estos métodos han sido demostrados por medio de técnicas tales como Deposición Química en Fase Vapor (CVD, por sus siglas en inglés), y, de Epitaxia de Haces Moleculares (MBE, por sus siglas en inglés) entre otras.

### **2.1.1. Síntesis de nanopelículas por la técnica de deposición por baño químico CBD**

Las películas delgadas han sido muy utilizadas desde hace mucho tiempo y tienen una gran diversidad de aplicaciones en muchas áreas. En las últimas décadas se le ha dado un enfoque nanométrico debido a las características que se han logrado obtener haciendo nanopelículas<sup>84</sup> (referencia). Como se mencionó anteriormente, existen muchas técnicas para depositar películas delgadas y su selección depende básicamente de las características del material a depositar y de la película requerida<sup>85</sup>. Una película delgada se utiliza debido a sus características de superficie de emisión de electrones, fotones y catálisis<sup>1</sup>.

La técnica de deposición por baño químico, es una técnica barata, fácil de utilizar, y además permite trabajar a bajas temperaturas en comparación con otras técnicas usadas para este fin.

Entre las técnicas utilizadas, está la técnica de deposición por baño químico que ha sido utilizada por muchos grupos de investigación para preparar películas delgadas de calcogenuros, selenuros y sulfuros, a presión atmosférica y baja temperatura (menor al punto de ebullición del agua a 585 *mmHg*) debido a su simplicidad, rápida fabricación y rentabilidad, ya que no requiere de equipos costosos. Entre todas las técnicas disponibles, que dependen básicamente de la aplicación deseada, en este trabajo hemos elegido la técnica de CBD para la obtención de películas delgadas de CdS, entre las facilidades antes mencionadas, porque permite llevar a cabo la deposición a bajas temperaturas.

Esta técnica tiene como punto de partida una solución acuosa de sales de elementos de los compuestos que serán obtenidos. Se requiere que el compuesto a depositar sea poco soluble en la solución y químicamente estable para generar la precipitación en una reacción química. La



---

técnica produce películas estables, adherentes, uniformes y duras con buena reproducibilidad por un proceso relativamente simple. El método de deposición de CBD es uno de los métodos adecuados para preparar películas delgadas altamente eficientes de una manera simple. El crecimiento de películas delgadas depende en gran medida de las condiciones de crecimiento, tales como la duración de la deposición, la composición y la temperatura de la solución, y la naturaleza topográfica y química del sustrato. La técnica consiste en la liberación moderada de iones metálicos en una solución alcalina. Esta técnica se ha convertido en importante para el desarrollo de celdas solares de película delgada, ya que la síntesis de CdS por este método ofrece una mejor eficiencia que el método tradicional de evaporación.” En la deposición de la película delgada por la técnica del CBD se muestran dos mecanismos diferentes: el primer mecanismo es el que involucra la reacción de especies atómicas en la superficie, este mecanismo se llama ion-to-ion.” y el segundo mecanismo está asociado con la aglomeración de los coloides formados en la solución, lo que puede considerarse como un aumento en la agrupación. Para fines prácticos, la formación del núcleo, que conduce a la formación de la película, puede ocurrir mediante un proceso de nucleación heterogénea en el sustrato o mediante un proceso de nucleación homogénea en el volumen de la solución.

## **2.2. Técnicas de análisis**

Una vez que las nanoestructuras fueron obtenidas, fue necesario observar sus características físicas y químicas como composición, morfología, tamaño, los parámetros de red y tipo de estructura cristalina. Para ello a continuación se describen las técnicas utilizadas en este trabajo para elucidar las nanoestructuras obtenidas.

### **2.2.1. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)**

Es una técnica analítica usada para la determinación de la composición química de una muestra. Haciendo incidir un haz de electrones sobre la muestra se logra excitar a los electrones ligados a los átomos de la muestra ya sea a un estado de electrón libre o un nivel de energía más alta no ocupada. Las transiciones cuánticas debido a estas excitaciones harán que muchas señales de dispersión, por ejemplo, rayos X sean emitidas, y que puedan ser detectadas y analizadas. Puesto



que la energía de rayos X es una característica distintiva de cada elemento, que es utilizado para analizar la composición de las muestras. Técnicamente, el colector de análisis EDS detecta, separa y grafica en función de la energía y automáticamente identifica y etiqueta los elementos responsables de los picos en el espectro de distribución de energía. Los datos obtenidos en EDS se comparan con estándares o patrones conocidos para producir un análisis completo de composición. La mayoría de los análisis de EDS se pueden realizar en pocos minutos, por lo consiguiente es un método rápido para determinar la composición química de los materiales.

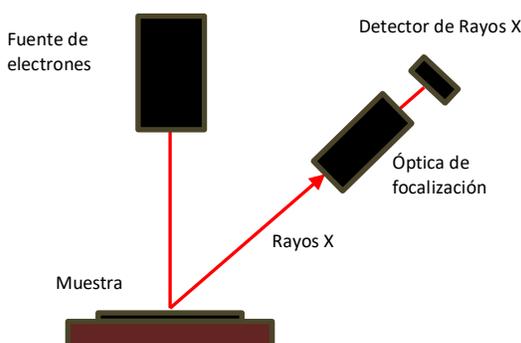


Figura 2.1 Esquema representativo de la Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).

### 2.2.2. Difracción de rayos X (XRD)

La Difracción de rayos X ha sido la piedra angular de la ciencia del siglo XX. Su desarrollo ha catapultado los acontecimientos de la ciencia en estado sólido y gran parte de nuestra comprensión de los enlaces químicos. La DRX es una de las técnicas de caracterización más potentes y más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de cristales. Esta técnica nos permite obtener, de manera no destructiva, importante información sobre las fases presentes, tensiones residuales, micro-deformaciones y orientaciones cristalográficas. El fenómeno físico de DRX es un proceso a través del cual se manifiesta la interacción de los rayos X con los cristales (materia ordenada). La característica principal de los Rayos X, es que se tiene una longitud de onda de alrededor de  $1.5 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$ ), muy parecida a la del espaciado interplanar entre los sólidos que es de unos pocos  $\text{Å}$ . Cuando hacemos pasar un haz de rayos X a través de un conjunto de átomos, las cortezas electrónicas de los átomos interactúan con la onda incidente



dispersándola. Los rayos X reemitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí a través de procesos inelásticos y elásticos. Este proceso es conocido como difracción. Parte de la radiación dispersada elásticamente puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, si existe una disposición ordenada de átomos y se cumplen las condiciones dadas por la Ley de Bragg (Figura 2.2) que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado que matemáticamente se describe como:

$$n\lambda = 2d \text{ Sen } \theta \quad (12)$$

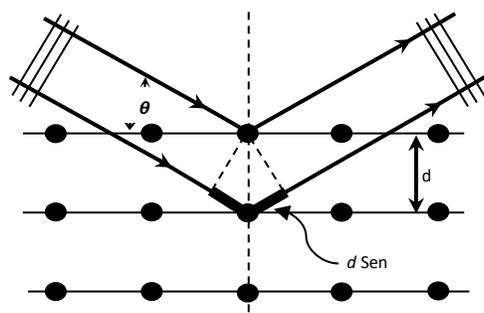


Figura 2.2. Representación esquemática de la Ley de Bragg.

Los haces difractados están caracterizados no sólo por su posición angular respecto del haz incidente sino también por su intensidad. Esta información se presenta en un gráfico de intensidad en función del ángulo  $\theta$ , llamado difractograma de rayos X. La ventaja del método es que identifica las fases presentes del material estudiado. A través de la técnica de DRX podemos obtener información sobre los parámetros cristalográficos tales como; constante de red y tamaño de cristalito. Un cristalito es un dominio pequeño que produce difracción coherente, por lo cual también es conocido como dominio coherente. Las posiciones de los máximos de difracción dependen de las distancias interplanares, es decir de las posiciones de los átomos en la celda unidad y las intensidades de los máximos de difracción dependen de la naturaleza química de los átomos. Si el tamaño de los cristales es menor que 2000 Å los picos de difracción se ensanchan. Si se mide este ensanchamiento se puede determinar el tamaño de las partículas. Para calcular el tamaño de la partícula, es necesario utilizar la ecuación de Scherrer (ecuación para materiales policristalinos, obtenida a partir de la ley de Bragg; En la ecuación 13, se tiene en cuenta el



---

ensanchamiento de los picos en el patrón de difracción por medio de FWHM (Full Width at Half Maximum), que es la medida media del pico de difracción en el punto máximo.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (13)$$

Donde  $D_{hkl}$  es el tamaño promedio del cristalito medido perpendicularmente a la familia de planos  $hkl$ ,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X utilizados,  $B$  es el FWHM de la muestra y  $\theta$  el ángulo de máxima intensidad del pico en radianes,  $k$  es la constante de Scherrer que depende de la forma de la partícula (en esferas  $k$  toma el valor de 0.9). Otra ventaja importante de esta técnica es que no requiere ningún proceso específico de preparación de muestras para ser analizadas.

### 2.2.3. Microscopía por dispersión Raman

La técnica de espectroscopia Raman se utiliza para la determinación de la composición molecular de materiales tanto sólidos como líquidos, cristalinos o amorfos, por medio del análisis de los modos vibracionales y rotacionales en un sistema<sup>86</sup>. Los átomos e iones en una molécula, presentan movimientos constantes de vibración y rotación a frecuencias específicas y bien determinadas que están en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes que tienen un valor determinado de energía molecular.

El análisis por Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática, visible o infrarroja de frecuencia ( $\nu_i$ ) sobre una muestra, y examinar las características de frecuencia del haz dispersado ( $\nu_d$ ). La mayoría de la luz dispersada tendrá la misma frecuencia del haz incidente, y solo una pequeña fracción sufrirá un cambio cuantizado de frecuencia como resultado de transiciones en niveles de energía vibracionales de la molécula. La luz dispersada con la misma frecuencia que la inicial se conoce como dispersión Rayleigh o elástica y no proporciona información de la muestra analizada. Por otra parte el haz dispersado con frecuencia diferente a  $\nu_i$  se conoce como dispersión Raman o inelástica, y es la que proporciona información de la composición de la muestra analizada. La diferencia de frecuencia entre la luz incidente y la



dispersada es la que caracteriza a la vibración de la molécula irradiada, que se describe matemáticamente en la ecuación 14 y gráficamente en la Figura 2.3.

$$u_{vibración} = \nu_i \pm \nu_d \quad 14$$

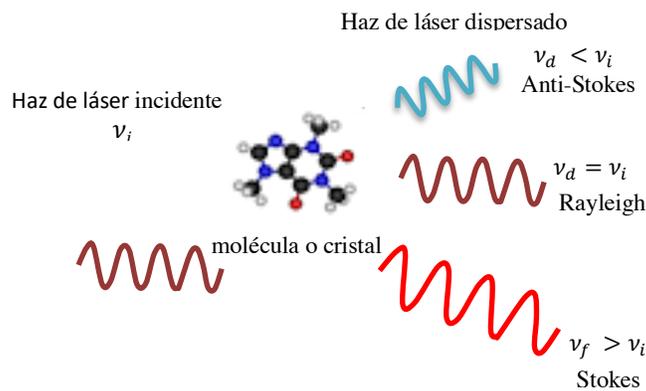


Figura 2.3. Esquema gráfico de la dispersión inelástica Raman.

La dispersión Rayleigh es la que mayormente se presenta en el análisis, por lo tanto en un espectro Raman, el pico es significativamente más intenso que el de la dispersión Raman. La dispersión Raman es emitida en dos tipos: Stokes y anti-Stokes, los primeros aparecen en un espectro a longitudes de onda inferiores al del pico Rayleigh, mientras que los otros a longitudes de onda superiores como se muestra en la Figura 2.4<sup>87</sup>

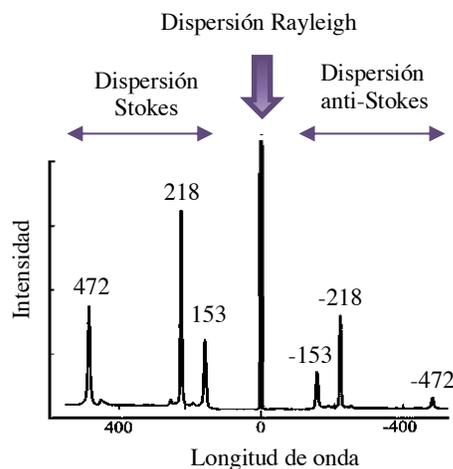


Figura 2.4. Ejemplo de un espectro Raman donde se observan los desplazamientos Stokes a frecuencias más altas y anti-Stokes a frecuencias más bajas que Rayleigh.



Las señales de los picos anti-Stokes y Stokes son idénticos en distintos desplazamientos, sin embargo los primeros son de mucho menor intensidad por lo que generalmente solo se reportan los picos Raman Stokes. En la figura 2.5 se muestra el esquema del funcionamiento típico de un equipo Raman.

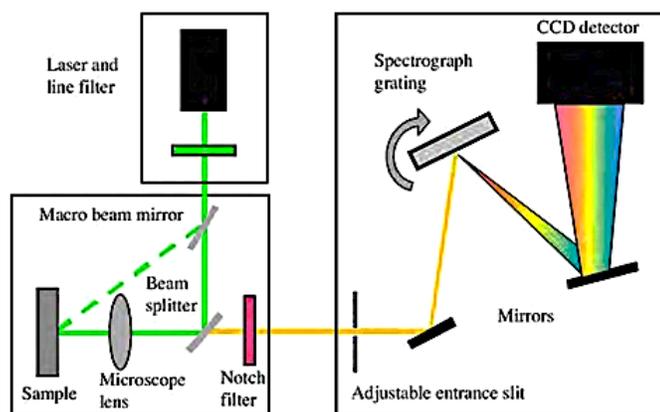


Figura 2.5. Representación esquemática del funcionamiento de un equipo de dispersión Raman.

#### 2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión

Un Microscopio Electrónico de Transmisión es una herramienta esencial para la caracterización de nanopartículas. Cuando las partículas depositadas sobre la rejilla de cobre recubierta de carbón son de baja densidad, es posible obtener información, acerca del tamaño, la forma y la estructura de las partículas. El TEM presenta ciertas ventajas sobre otras técnicas de estudio del fenómeno a escalas nanométricas, por ejemplo, podemos obtener información del espacio real, al mismo tiempo podemos tener información del espacio recíproco en la misma región por medio de la difracción de electrones. Si bien, el TEM es un análogo del microscopio de luz, con la diferencia en el uso de un haz de electrones en lugar de una fuente de luz. Los electrones que son dispersados que pasan a través de una muestra serán capturados en una pantalla fluorescente resultando en la imagen. El uso de TEM es de gran ayuda debido a la corta longitud de onda mucho menor de  $1 \text{ \AA}$ , por lo que existe una enorme mejora en la resolución, al menos, en principio, usando un haz de rápidos electrones para formar la imagen.



---

Una explicación de cómo funciona un TEM convencional es por medio de un cañón de electrones en la parte superior que produce una corriente de electrones monocromáticos que se hacen incidir en la muestra, dos o tres lentes de condensador son utilizadas para enfocar el haz de electrones sobre la muestra, el haz de electrones golpea la muestra, en función de la densidad del material presente, algunos de los electrones son dispersados y otros de éstos se transmiten; esta porción de transmisión es enfocado por la lente de objetivo en una imagen. Los electrones desenfocados son bloqueados por la abertura objetivo, lo que resulta en una mejora del contraste de la imagen.

La imagen se pasa por la columna a través de las lentes intermedias de proyección para ampliar la imagen o el patrón de difracción. De esta manera, en la parte inferior del microscopio, las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante). Hay que tener en cuenta el espesor de la muestra y de las condiciones de focalización. Las zonas más oscuras de la imagen representan aquellas áreas de la muestra que menos electrones se transmiten a través de las cuales son las zonas más gruesas o más densas. Las zonas más claras de la imagen representan aquellas áreas de la muestra que más electrones se transmiten a través de ella, es decir, zonas que son más delgadas o menos densas. Aunque el microscopio electrónico es una mejora sobre el microscopio óptico, la imagen que produce es de dos dimensiones.

Si existen más de dos haces difractados se seleccionan en el plano focal posterior usando una gran apertura de objetivo, y con esto conseguimos el modo de Alta Resolución. Con la ayuda de la Alta Resolución del Microscopio Electrónico de Transmisión, las estructuras de las nanopartículas pueden ser mostradas. Particularmente los planos atómicos de un núcleo cristalino pueden ser diferenciados de la red irregular de una capa amorfa, porque a través de la disposición regular de los átomos de los planos atómicos, patrones de interferencia en el haz difractado se generan con el haz primario. Por el contrario, una capa amorfa suministra un contraste de absorción normal. Si hay más de dos haces refractados se seleccionan en el plano focal posterior usando un gran objetivo apertura, obteniéndose un modo de observación llamada alta resolución (HR-TEM).



### 2.2.5. Fotoluminiscencia

Después de excitar los electrones a la banda de conducción, los electrones tienden a liberar la energía después de un tiempo determinado, que en el caso de los semiconductores II-VI es de algunos pocos nanosegundos. Los mecanismos de de-excitación pueden ser de tipo no radiativo, en los cuales la energía del electrón se transfiere a la red cristalina en forma de vibraciones de la red llamadas fonones. El electrón se puede recombinar con un hueco vía procesos radiativos, en los cuales se generan fotones con una energía igual a la diferencia en energía entre los estados inicial y final.

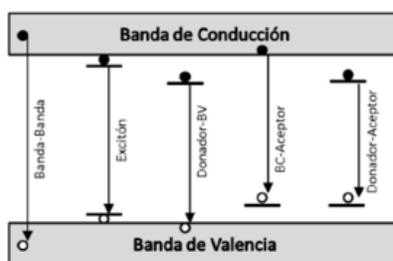


Figura 2.6. Diagrama esquemático donde se representan los diferentes procesos de recombinación radiativa para los pares electrón-hueco.

En la Figura 2.6 podemos observar los diferentes procesos de recombinación radiativa para los pares electrón-hueco que son: transición banda-banda, transición excitónica, transición donador-BV, transición BC-aceptor y transición donador-aceptor, que se detallan a continuación:

- Transición banda-banda. En este caso el electrón es excitado en la banda de conducción hacia el fondo de esa misma banda, y lo mismo sucede con el hueco en la banda de valencia, a partir de ahí se recombinan generando un fotón con energía aproximadamente igual a la energía de la banda prohibida, por lo tanto, tenemos que:

$$E_f \approx E_g \quad (15)$$

Donde  $E_f$  es el valor de energía del fotón y  $E_g$  es el valor de la energía de banda prohibida.

- Transición excitónica. El excitón se forma cuando el fotón absorbido crea al par electrón-hueco, pero sin que el electrón se llegue a ionizar completamente, y lo mismo pasa con



el hueco; la situación es que se crea un par electrón-hueco que permanece ligado por la fuerza de atracción coulombiana y que se puede mover libremente en el cristal (excitón libre), o quedar orbitando alrededor de una impureza o defecto (excitón ligado). La energía del fotón emitido es igual a  $E_g$  menos la energía de ionización del excitón.

$$E_f \approx E_g - E_{exc} \quad (16)$$

Donde  $E_{exc}$  es el valor de la energía del exciton.

- Transición Donador-BV. En este caso, el electrón excitado a la banda de conducción es atrapado por un donador ionizado, y a partir de ahí se recombina con un hueco en la banda de valencia, emitiendo un fotón con energía aproximadamente igual a  $E_g$  menos la energía de ionización del nivel donador.

$$E_f \approx E_g - E_d \quad (17)$$

Donde  $E_d$  es el valor de la energía de ionización del nivel donador

- Transición BC-Aceptor. Para este caso, el hueco excitado en la banda de valencia es atrapado por el nivel aceptor ionizado, y se recombina con un electrón en la banda de conducción generando un fotón con energía aproximadamente igual a  $E_g$  menos la energía de ionización del nivel aceptor.

$$E_f \approx E_g - E_a \quad (18)$$

Donde  $E_a$  es el valor de la energía de ionización del nivel donador.

- Transición Donador-Aceptor. Ahora el electrón excitado en la Banda de Conducción es atrapado por un donador ionizado, y el hueco excitado en la Banda de Valencia es atrapado por un aceptor ionizado; y entonces el electrón y el hueco se recombinan emitiendo un fotón con energía aproximada a  $E_g$  menos las energías de ionización de los niveles donador y aceptor.



---

$$E_f \approx E_g - (E_d + E_a) \quad (19)$$

El cálculo de las razones de emisión espontánea para cada uno de los procesos antes descritos lleva en cuenta las densidades de los estados involucrados, la probabilidad de la transición considerada, la probabilidad de ocupación de los estados, y la integral del producto de estas funciones.

$$R_{em} \approx \int \rho_i(E_i)\rho_f(E_f)(E_f) \left(1 - f_f(E_f)\right) M(i, f)\delta(E - E_i + E_f)dE \quad (20)$$

En la ecuación 20, los valores de  $\rho_i$  representan la densidad de estados en el nivel inicial que puede ser la banda de conducción, el nivel excitónico o los niveles donadores;  $\rho_f$  es la densidad en el nivel final que puede ser la banda de valencia, el nivel excitónico o los niveles aceptores;  $f_i(E_i)$  es la función de distribución de Fermi-Dirac que nos da la probabilidad de que el nivel inicial esté ocupado;  $(1 - f_f(E_f))$  es la probabilidad de que el estado final esté desocupado u ocupado por huecos;  $M(i, f)$  es la probabilidad de transición entre los estados inicial y final, y es igual al elemento de matriz del operador momento evaluado entre las funciones de onda correspondientes a los estados inicial y final; finalmente, el término  $\delta(E - E_i + E_f)$  expresa la conservación de la energía en el proceso de recombinación. Los procesos descritos son los que dan origen a los espectros de fotoluminiscencia que nos permiten estudiar las propiedades ópticas de los semiconductores y relacionarlas con sus propiedades cristalinas y con la presencia de impurezas y defectos.



---

## CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 3.1. Materiales

El crecimiento nanopelículas de CdS y CdS:TR<sup>3+</sup>, se hicieron por deposición de baño químico en la modalidad de inmersión sobre un sustrato amorfo, vidrio corning. La preparación se llevó a cabo a una temperatura de  $70 \pm 2^\circ\text{C}$ , con diferentes tiempos de síntesis (60-135 min), implicando que la concentración varió como función del tiempo de deposición. Para la deposición se utilizó un cryo-termostato de recirculación Polyscience que cuenta con un controlador de temperatura desde  $-40$  hasta  $200^\circ\text{C}$ , el cual se graduó a  $70^\circ\text{C}$  para la generación de las nanopelículas y de esta manera evitar la emisión de gases dañinos a la atmósfera. Se utilizó nitrato de amonio como agente complejante 0.10 M. Los demás precursores utilizados se enlistan a continuación:

- Cloruro de cadmio di-hidratado ( $\text{CdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Productos Químicos Monterrey S.A.).
- Hidróxido de potasio (KOH) (JT Baker, pureza 98.6%).
- Nitrato de amonio ( $\text{NH}_4(\text{NO}_3)_2$ ) (Sigma-Aldrich, pureza 99.5%).
- Tiourea tiocarbamida (Fermet, pureza 99.9%).
- Nitrato de europio III penta-hidratado ( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ ) (Sigma-Aldrich, pureza 99.999%).
- Nitrato de cerio IV hexa-hidratado ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Sigma-Aldrich, pureza 99.999%).

### 3.2. Método experimental

El procedimiento experimental llevado a cabo fue el siguiente:

1.- Preparación de soluciones para la deposición de películas de CdS puras: En un vaso de precipitados se colocó nitrato de amonio y posteriormente con ayuda de pipetas se adicionaron soluciones de cloruro de cadmio ( $\text{CdCl}_2$ ) 0.05 M, urea tiocarbamida 0.05 M de hidróxido de sodio (KOH) 0.05 M (Figura 3.1) y se agitó con una bala magnética para homogenizar la mezcla. Posteriormente en el vaso de precipitado se colocó un soporte de vidrio Corning y se sumergió en baño maría para mantener la temperatura de  $70^\circ\text{C}$ . A partir de que la mezcla de soluciones

---



alcanzó los  $70^{\circ}\text{C}$ , se cronometró el tiempo de deposición. La deposición se observó homogénea a partir de 60 min, posteriormente se realizaron deposiciones a 65, 70, 74, 80 y 85 min.

**2.- Preparación de soluciones para la deposición de películas de CdS impurificadas con iones de tierras raras:** Se realizó con el mismo procedimiento del paso 1, agregando en esta ocasión la solución de los precursores de tierras raras,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  (0.001 M) y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (0.001 M) (Figura 3.2). La deposición se observó homogénea a partir de 80 min, por lo tanto se realizaron 6 deposiciones subsecuentes a partir de 85 min con intervalos de 5 min. Las películas obtenidas por esta técnica, son color amarillo claro, textura lisa homogénea, que se muestran en las fotografías de la Figura 3.3.

Las películas sintetizadas se analizaron por HRTEM para confirmar la formación de nanoestructuras y la homogeneidad de la deposición. En el caso de las películas impurificadas se analizaron para confirmar la reducción del tamaño de partícula a tamaños menores que el radio de Bohr que en el caso del CdS es de 2.88 nm.

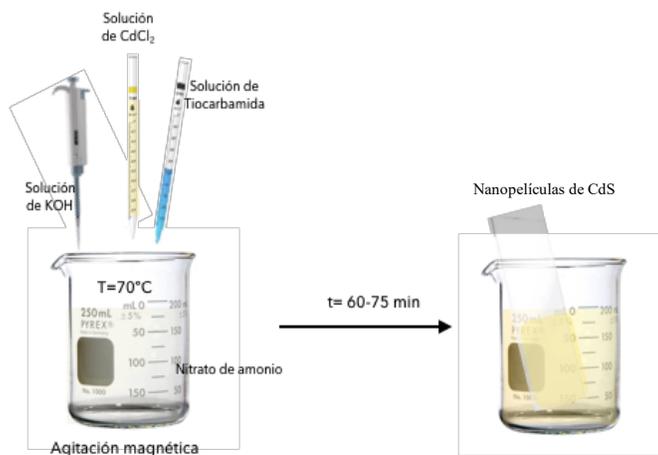


Figura 3.1. Esquema representativo de la técnica de preparación de soluciones para la preparación de nanopelículas de CdS.

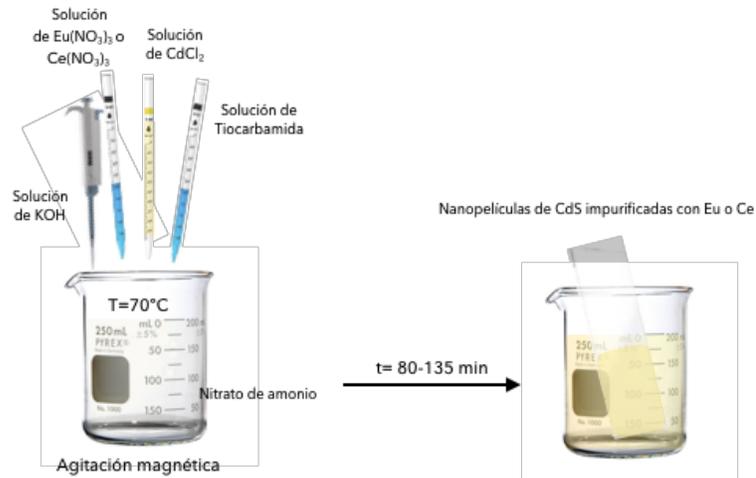


Figura 3.2. Esquema representativo de la técnica de preparación de soluciones para la preparación de nanopelículas de CdS impurificadas con iones lantánidos.

Una vez que la formación de NPs y QDs fue confirmada, las nanopelículas fueron analizadas por Difracción de Rayos X y Raman para determinar la fase cristalina obtenida, por transmitancia para el cálculo de la brecha energética y fotoluminiscencia para la determinación de las propiedades ópticas. En la Tabla 3.1, se desglosan el total de muestras preparadas mediante esta técnica.

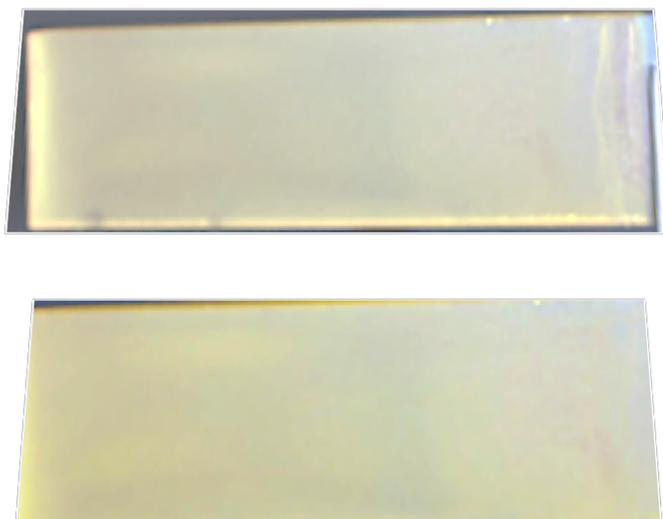


Figura 3.3. Fotografía de nanopelículas de CdS y CdS:TR<sup>3+</sup>, obtenidas por la técnica de deposición por baño químico.



Tabla 3.1. Tabla de muestras de CdS y CdS:TR<sup>3+</sup>, obtenidas por deposición de baño químico.

Tiempo de deposición (min)	Muestras puras de CdS	Muestras impurificadas con europio	Muestras impurificadas con cerio	Etiqueta de Identificación
60	✓	No hubo deposición	No hubo deposición	M <sub>60</sub>
65	✓	No hubo deposición	No hubo deposición	M <sub>65</sub>
70	✓	No hubo deposición	No hubo deposición	M <sub>70</sub>
74	✓	No hubo deposición	No hubo deposición	M <sub>74</sub>
80	-	✓	Deficiente deposición	MEu <sub>80</sub>
85	-	✓	Deficiente deposición	MEu <sub>85</sub>
90	-	✓	Deficiente deposición	MEu <sub>90</sub>
95	-	✓	Deficiente deposición	MEu <sub>95</sub>
100	-	✓	Deposición no homogénea	MEu <sub>100</sub>
105	-	✓	Deposición no homogénea	MEu <sub>105</sub>
110	-	Saturación	✓	M <sub>Ce110</sub>
115	-	Saturación	✓	M <sub>Ce115</sub>
120	-	Saturación	✓	M <sub>Ce120</sub>
125	-	-	✓	M <sub>Ce125</sub>
130	-	-	✓	M <sub>Ce130</sub>
135	-	-	✓	M <sub>Ce135</sub>



---

## CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Análisis de la composición de nanopelículas de CdS por EDS.

La estequiometría química de las nanopelículas de CdS y CdS:TR<sup>3+</sup>, se estimó mediante mediciones de EDS, que permitieron conocer la presencia de cadmio y azufre, además de las impurezas residuales en las muestras. La información de la composición más elemental (análisis puntual) se generó manteniendo el haz de electrones fijo en varios puntos de la muestra, en los que se realizó la exploración total (análisis global). Los valores de las mediciones obtenidas, se condensan en la Tabla 4.1, donde se incluyen los porcentajes atómicos y de masas de los elementos. A partir de los resultados, se observa que la muestra M<sub>60</sub> no es un compuesto estequiométrico, y, que, a partir de ella, un tiempo de síntesis más alto (concentración de tiourea más alta en la solución) se tendrá una mayor presencia de cadmio y una ausencia de azufre. Considerando que el peso atómico de la celda unitaria ideal es ~ 288.95 referente a una estructura cristalina zincblenda (observada por difracción de rayos X), para la cual se tienen 4 átomos totales (2 de S y 2 de Cd) que corresponde a 22.19% de átomos de azufre y 77.81% de átomos de cadmio. Por consiguiente, cuando ocurre una desviación de la composición estequiométrica de la celda unidad, se puede establecer una relación entre vacancias o intersticios de los elementos en la red cristalina. Si hay un exceso de cadmio y falta de azufre, es un indicativo de que el cadmio es intersticial y hay vacantes de azufre. En el caso de la muestra M<sub>65</sub>, esta presenta un exceso de Cd y ausencia de S, indicando que el cadmio es intersticial y hay vacancias de S. Con esto podemos decir que de manera general las muestras contienen una menor concentración de azufre, indicando que hay una alta concentración de vacantes de azufre. También puede inducir a que haya alta concentración de intersticios de cadmio y tierras raras.

En las figuras 4.1-4.3, se muestran los espectros de EDS y el análisis de la composición de elementos presentes en cada una de las muestras.

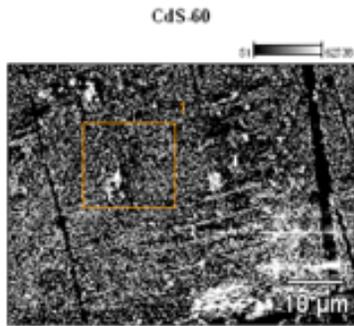
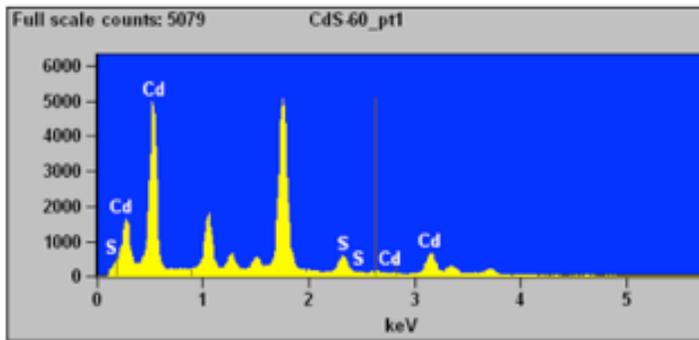


Image Name: CdS-60  
 Accelerating Voltage: 10.0 kV  
 Magnification: 2000



Wed Apr 05 08:02:15 2017  
 Filter Fit Chi-squared value: 1418.370  
 Correction Method: ZAF  
 Acc.Voltage: 10.0 kV Take Off Angle: 30.0 deg

Element	Z	A	E	Element	Wt.%	Atom %	Atom %	Compound
Line					Wt.%	Error	Error	Wt.%
S K	0.897	19.34	+/-0.56	45.68	+/- 1.33	19.34		
Cd L	1.098	80.66	+/-2.56	54.32	+/- 1.72	80.66		
Total		100.00		100.00		100.00		

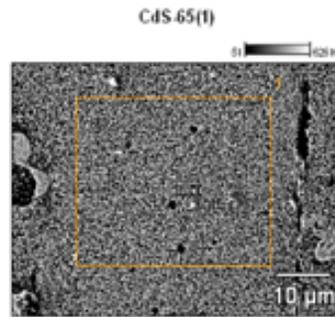
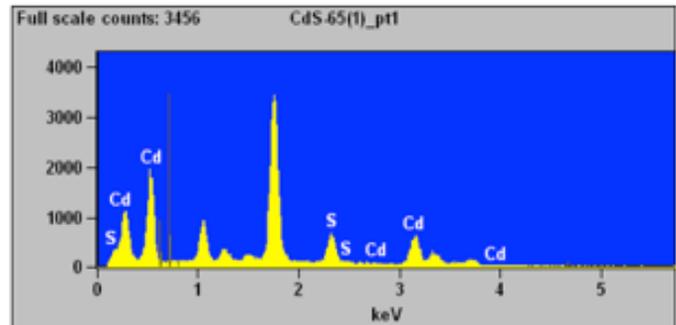


Image Name: CdS-65(1)  
 Accelerating Voltage: 10.0 kV  
 Magnification: 2000



Wed Apr 05 08:23:46 2017  
 Filter Fit Chi-squared value: 932.031  
 Correction Method: ZAF  
 Acc.Voltage: 10.0 kV Take Off Angle: 30.0 deg XXXXX

Element	Z	A	E	Element	Wt.%	Atom %	Atom %	Compound
Line					Wt.%	Error	Error	Wt.%
S K	0.900	20.80	+/-0.52	47.94	+/- 1.20	20.80		
Cd L	1.106	79.20	+/-2.40	52.06	+/- 1.57	79.20		
Total		100.00		100.00		100.00		

Figura 4.1. Espectros EDS de dos muestras típicas de CdS, M<sub>60</sub> (arriba) y M<sub>65</sub> (abajo). Los espectros indican que las películas de CdS, contiene una cantidad significativa de impurezas residuales provenientes del sustrato amorfo usado, vidrio.

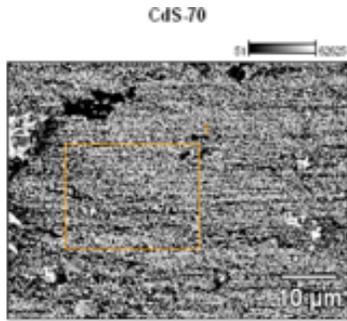
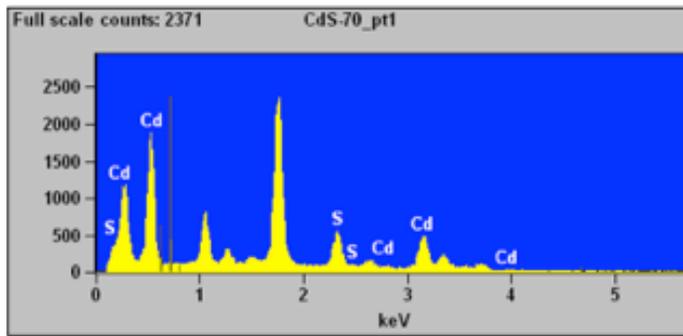


Image Name: CdS-70  
Accelerating Voltage: 10.0 kV  
Magnification: 2000



Wed Apr 05 08:34:24 2017  
Filter Fit Chi-squared value: 630.401  
Correction Method: ZAF  
Acc.Voltage: 10.0 kV, Take Off Angle: 30.0 deg

Element	ZAE	Element	Wt.%	Atom %	Atom %	Compound
Line	Wt.%	Error	Error	Wt.%		
S K	0.902	21.69	+/-0.58	49.26	+/- 1.31	21.69
Cd L	1.110	78.31	+/-2.56	50.74	+/- 1.66	78.31
Total		100.00		100.00		100.00

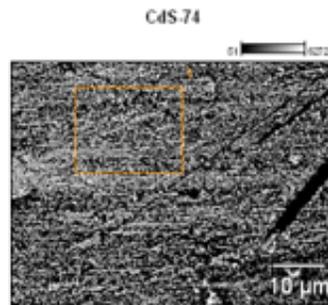
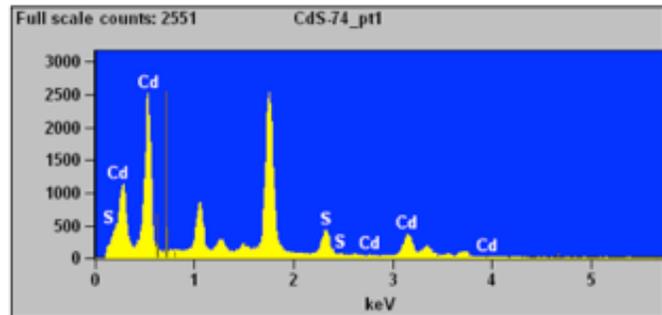


Image Name: CdS-74  
Accelerating Voltage: 10.0 kV  
Magnification: 2000



Wed Apr 05 08:50:03 2017  
Filter Fit Chi-squared value: 691.920  
Correction Method: ZAF  
Acc.Voltage: 10.0 kV, Take Off Angle: 30.0 deg

Element	ZAE	Element	Wt.%	Atom %	Atom %	Compound
Line	Wt.%	Error	Error	Wt.%		
S K	0.904	22.89	+/-0.73	50.99	+/- 1.62	22.89
Cd L	1.116	77.11	+/-3.28	49.01	+/- 2.08	77.11
Total		100.00		100.00		100.00

Figura 4.2. Espectros EDS de dos muestras típicas de CdS, M<sub>70</sub> (arriba) y M<sub>74</sub> (abajo). Los espectros indican que las películas contienen Cd y S, además de una cantidad significativa de impurezas residuales provenientes del sustrato amorfo usado, vidrio.

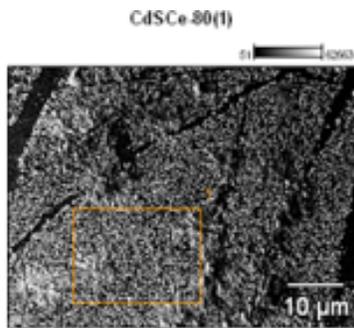
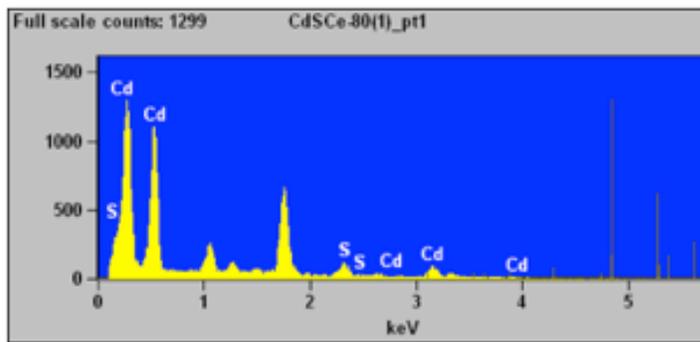


Image Name: CdSCe-80(1)  
Accelerating Voltage: 10.0 kV  
Magnification: 2000



Wed Apr 05 09:10:06 2017  
Filter Fit Chi-squared value: 156.841  
Correction Method: ZAF  
Acc.Voltage: 10.0 kV Take Off Angle: 30.0 deg

Element_ZAE	Element	Wt.%	Atom %	Atom %	Compound
Line	Wt.%	Error	Error	Wt.%	
S K	0.907	24.56	+/-1.85	53.31	+/- 4.03 24.56
Cd L	1.125	75.44	+/-7.69	46.69	+/- 4.75 75.44
Total		100.00		100.00	100.00

Wed Apr 05 09:10:33 2017  
Filter Fit Chi-squared value: 85.499  
Correction Method: ZAF  
Acc.Voltage: 10.0 kV Take Off Angle: 30.0 deg

Element_ZAE	Element	Wt.%	Atom %	Atom %	Compound
Line	Wt.%	Error	Error	Wt.%	
S K	0.908	24.24	+/-1.08	52.95	+/- 2.35 24.24
Cd L	1.123	74.55	+/-4.02	46.45	+/- 2.50 74.55
Ce L	1.234	1.20	+/-1.20	0.60	+/- 1.63 1.20
Total		100.00		100.00	100.00

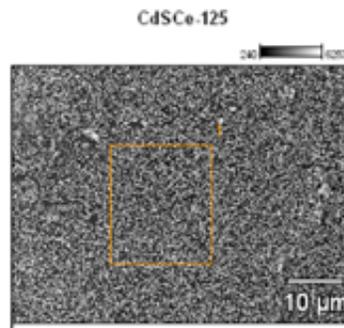
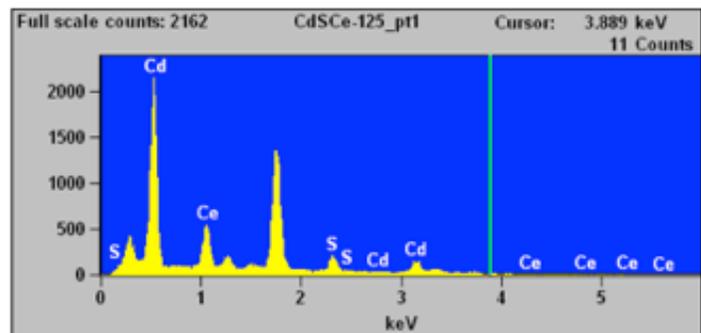


Image Name: CdSCe-125  
Accelerating Voltage: 10.0 kV  
Magnification: 2000



Fri Jul 14 07:23:43 2017  
Filter Fit Chi-squared value: 367.492  
Correction Method: ZAF  
Acc.Voltage: 10.0 kV Take Off Angle: 30.0 deg

Element_ZAE	Element	Wt.%	Atom %	Atom %	Compound
Line	Wt.%	Error	Error	Wt.%	
S K	0.906	24.11	+/-1.34	52.69	+/- 2.91 24.11
Cd L	1.123	75.89	+/-2.94	47.31	+/- 1.83 75.89
Ce L	1.251	0.00	+/-0.00	0.00	---
Total		100.00		100.00	100.00

Figura 4.3. Espectros EDS de dos muestras de CdS impurificadas con cerio:  $\text{M}_{\text{Ce}80}$  y  $\text{M}_{\text{Ce}125}$ . Los espectros indican que las películas  $\text{CdS-TR}^{3+}$ , contienen una cantidad significativa de cerio.



Tabla 4.1. Presenta los valores de fracción molar y masa de las películas CdS y CdS:TR<sup>3+</sup>, así como el volumen de impurificación añadido a cada una. Las concentraciones de Cd, S y TR en las muestras se estimaron por EDS. Los errores promedio con los que se calcularon los porcentajes de masas de diferentes elementos fueron para cadmio 1.25%, azufre 0.35%, europio 0.25% y para cerio 0.30%. Para un compuesto estequiométrico (CdS), el porcentaje de masas atómicas es de cadmio 77.81% y 22.19% de azufre.

Muestra	RE(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Volumen Adicionado (ml)	Peso en masa Cd (%)	Fracción molar Cd (%)	Fracción masa S (%)	Fracción molar de azufre (%)	Fracción masa de TR (%)	Fracción molar TR (%)
M <sub>60</sub>	—	80.66	54.32	19.34	45.68	—	—
M <sub>65</sub>	—	79.20	52.06	20.80	47.94	—	—
M <sub>70</sub>	—	78.31	50.74	21.69	49.28	—	—
M <sub>74</sub>	—	77.11	49.01	22.89	50.99	—	—
	<b>Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>					<b>Eu</b>	<b>Eu</b>
MEu <sub>105</sub>	1	80.62	56.79	17.16	42.36	2.23	0.85
MEu <sub>115</sub>	2	80.25	57.12	16.71	41.70	3.04	1.18
MEu <sub>125</sub>	3	78.98	56.87	16.37	41.32	4.65	1.81
MEu <sub>135</sub>	4	71.06	43.10	22.54	47.57	5.86	3.47
	<b>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>					<b>Ce</b>	<b>Ce</b>
M <sub>Ce80</sub>	1	74.55	46.45	24.24	52.95	1.21	0.6
M <sub>Ce100</sub>	2	75.64	48.01	23.06	51.32	1.31	0.66
M <sub>Ce130</sub>	3	71.06	44.03	25.26	54.32	3.68	1.65

## 4.2. Análisis de la estructura por DRX

La Figura 4.4 muestra los patrones de difracción de rayos X de las nanopelículas de CdS y CdS:TR<sup>3+</sup> obtenidas a diferentes tiempos de síntesis. Se observa a partir de estos patrones que las nanopelículas depositadas son de naturaleza policristalina. Como puede verse, el patrón de difracción de las muestras de CdS coincide con la literatura, se observa claramente el pico predominante en  $2\theta = 26.76^\circ$ , que puede asignarse al plano (111) de la fase cristalina ZB de CdS, indicando una orientación de crecimiento preferencial. Además, cada pico corresponde bastante bien con los datos de CdS marcados en el software DICVOL04 DATA. La constante de red obtenida con el software DICVOL04 DATA coincide con los resultados publicados<sup>88</sup>, los valores



obtenidos del parámetro de red que se muestran en la Tabla 4.2 y la Figura 4.4 que confirmaron que las nanopelículas de CdS:  $\text{TR}^{3+}$  para todas las concentraciones molares pertenecen al sistema cúbico centrado en la cara y sus patrones de rayos X se describen en el Fm-3m (225), cuyos parámetros de red se calcularon utilizando el software DICVOL04 DATA, obteniendo el valor del parámetro de red para  $M_{60}$ :  $a = 5.76 \text{ \AA}$ , que está de acuerdo con los valores reportados<sup>89,90,91</sup>. Como se ha reportado, el sulfuro de cadmio existe en dos modificaciones de la fase cristalina: la wurtzita (WZ)<sup>92</sup> y la fase de blenda de zinc (ZB)<sup>93,94</sup>.

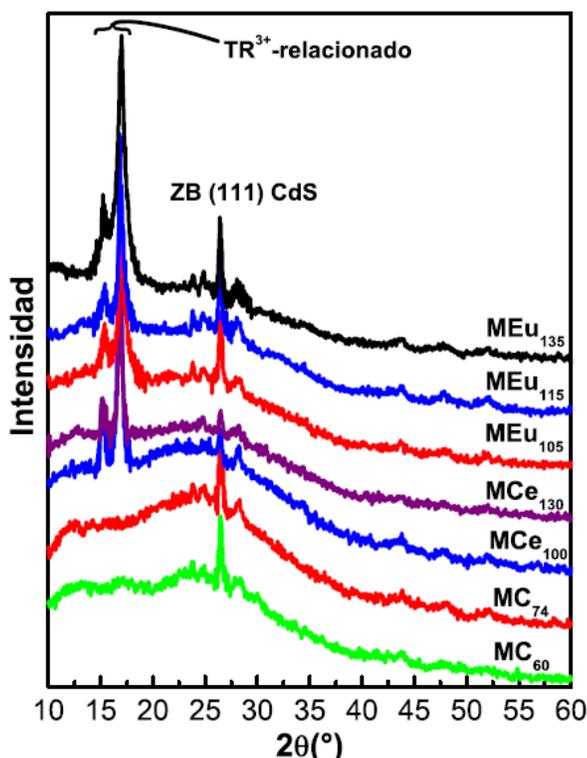


Figura 4.4. Patrones de XRD de las nanopelículas de CdS y CdS:  $\text{TR}^{3+}$ .

Como puede observarse en la Figura 4.4, los patrones de difracción de rayos X obtenidos de las muestras presentan claramente un pico predominante a  $2\theta = 26.76^\circ$ , que puede asignarse al plano (111) de la fase cristalina ZB-CdS. Además, la intensidad débil del pico en  $2\theta = 28.3^\circ$  se debe a la difracción de la fase WZ del plano (101) mientras que a la posición  $2\theta = 26.4^\circ$  puede ser ocupada por el plano (111) de la fase ZB, así como (002) plano WZ. Sin embargo, la posición del pico de máxima intensidad para ambas fases cristalinas es diferente, ZB maximiza a  $2\theta = 26.76^\circ$  correspondiente al plano (111), mientras que la fase cristalina WZ tiene su pico de



intensidad máxima a  $2\theta = 28.2^\circ$  correspondiente al plano (101)<sup>95</sup>. En los difractogramas correspondientes a las muestras  $\text{MCe}_{100}$ ,  $\text{MCe}_{130}$ ,  $\text{MEu}_{105}$ ,  $\text{MEu}_{115}$  y  $\text{MEu}_{135}$ , puede observarse que también presentan un pico intenso relacionado a la presencia de tierras raras presentes en la estructura cristalina. A partir de esto se puede deducir que tanto las muestras de CdS como las muestras de CdS:TR<sup>3+</sup> son cristalinos tipo ZB. Adicionalmente, el pico de intensidad débil en  $2\theta=28.3^\circ$  se debe a la difracción del plano (101) de la fase cristalina wurtzita mientras que el pico en la posición  $2\theta=26.4^\circ$  puede ser co-ocupado tanto por el plano (111) de la fase ZB como por el plano (002) de la fase wurtzita. Los picos observados en el difractogramas en el rango de 15-17° son asociados con las tierras raras (TR<sup>3+</sup>) incorporadas a los sitios de las subredes de Cd<sup>2+</sup>, (Figura 4.5). Se ha reportado en la literatura que la probabilidad de que el CdS se disuelva en la celda unitaria como RE<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (III) a temperatura ambiente es muy baja<sup>96</sup>, sin embargo cuando se aumenta el tiempo de síntesis también aumenta la probabilidad. De los patrones de DRX de las muestras se puede asegurar que el TR<sup>3+</sup> forma TR<sub>2</sub>S<sub>3</sub> de acuerdo con el pico ubicado en  $2\theta \sim 15-17^\circ$ . Del estudio DRX se puede inferir que la formación de CdS: TR<sup>3+</sup> se produce en la etapa inicial, seguida de la formación de nanocristales TR<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en la etapa de crecimiento de la película<sup>97</sup>. Adicionalmente, se observa un ensanchamiento del pico en la dirección preferencial (111) que podría ser causado por las siguientes razones:

- a) Debido al estrés experimentado por la red cristalina.
- b) Debido al tamaño del pequeño dominio cristalino o fluctuaciones en composición química.

Debido a que los sustratos usados son amorfos, no producen desajuste en los parámetros de red de las capas, por lo que el inciso a) no puede ocurrir. De esta manera el ensanchamiento puede ser debido al tamaño pequeño de los cristales y por la presencia de deformación generada por las múltiples fases de los planos de difracción, que son resultado del crecimiento multidireccional de los nanocristales sintetizados. Las posiciones de los picos no coinciden exactamente con el espaciamiento del plano reportado para las fases cristalinas ZB y WZ que pueden ser explicadas por el ensanchamiento de los picos. En el caso de partículas extremadamente pequeñas, donde la contribución de la energía libre de superficie es muy importante, no se pueden excluir algunas desviaciones. La Figura 4.5 muestra la deconvolución de los difractogramas de rayos X de tres

muestras típicas  $\text{M}_{60}$ ,  $\text{MCe}_{130}$  y  $\text{MEu}_{115}$ , para encontrar todos los picos de difracción que componen los difractogramas de difracción.

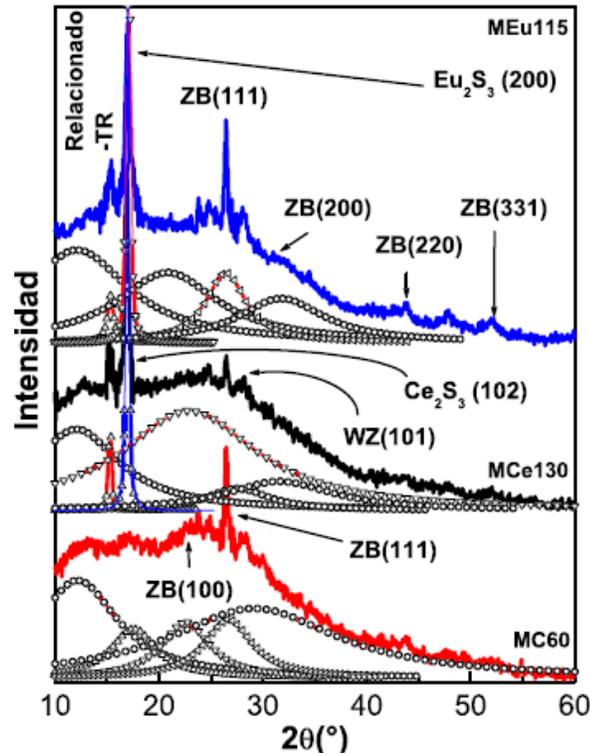


Figura 4.5. Difractograma de Rayos X de la nanopelículas  $\text{MC}_{60}$  que muestra picos en:  $2\theta = 26.8^\circ$ ,  $44.2^\circ$  y  $52.4^\circ$ . Estos están relacionados con los planos de reflexión (111), (220) y (311) para la fase ZB y WZ del CdS, respectivamente. Adicionalmente, Difractograma de Rayos X de  $\text{CdS:TR}^{3+}$ , en los que se muestran claramente los picos asociados a las TRs que están entre  $15$  y  $17^\circ$ . Todos los picos de difracción pueden perfectamente coincidir a los patrones de referencia (JDDC 0531447) que muestran la fase cristalina ZB.

Los tamaños de cristal  $D_{hkl}$  fueron calculados a partir del ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X en  $2\theta$  usando la ecuación de Debye-Scherrer<sup>98</sup> (ecuación 13) Los parámetros de red de CdS y el tamaño medio de grano se presentan en la Tabla 5.2 y la gráfica de la Figura 4.6 donde se muestra la variación del tamaño promedio del cristal con la incorporación de las tierras raras como función del tiempo de síntesis obtenido con la ecuación de Debye-Scherrer midiendo el ancho medio (FWHM) de la dirección preferencial ZB (111) de cada capa depositada. Al aplicar la ecuación encontramos que el dominio cristalino presenta dos comportamientos:



- a) A medida que aumenta el tiempo de síntesis para el CdS, el tamaño de grano promedio disminuye ligeramente de 2.67 a 2.35 nm.
- b)
- c) Para el CdS impurificado con  $\text{TR}^{3+}$  hay una notable disminución en el tamaño del grano, aunque para las muestras impurificadas con  $\text{TR}^{3+}$  hay un ligero aumento de 1.85 a 2.03 nm para Ce y de 1.84 a 1.87 para Eu al aumentar el tiempo de síntesis, donde se observa claramente el efecto de los iones  $\text{TR}^{3+}$  que reemplazan a los iones de  $\text{Cd}^{3+}$  de la red de CdS.

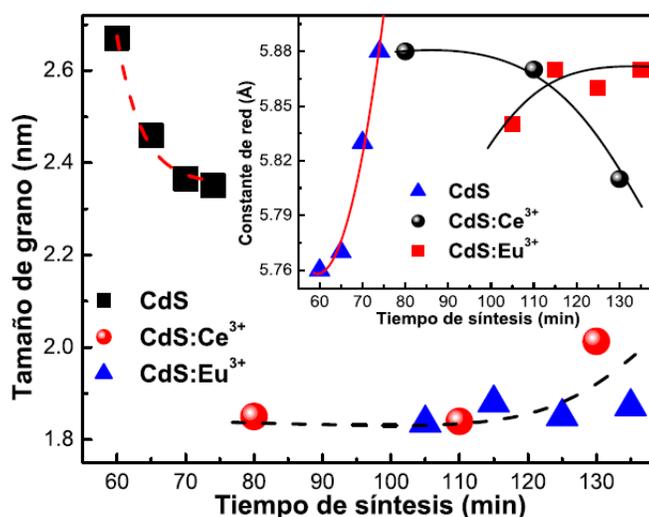


Figura 4.6. Gráfica de tiempo de síntesis vs tamaño de grano para CdS y CdS impurificado con tierras raras. El recuadro muestra los parámetros de red para CdS y CdS:TR<sup>3+</sup>.

Se observa un comportamiento similar para la constante de red, como se muestra en el recuadro de la Figura 4.6, para la constante de red del CdS simple aumenta ligeramente a medida que aumenta el tiempo de síntesis, de 5.76 a 5.88 nm, y para las muestras impurificadas con cerio (europio) aumenta (disminuye) ligeramente. Para la distancia interplanar (DI) (111) de la fase ZB se presenta en la Tabla 4.2, la cual aumenta ligeramente y fue calculada a partir de la posición del pico  $2\theta$  vs el tiempo de síntesis. Esta DI, en la práctica, coincide con la DI (111) de la fase cristalina ZB. En la Figura 4.6 se observa que el tamaño de grano de CdS disminuye a medida que aumenta el tiempo de síntesis, lo que sugiere la formación de una solución sólida como se ha reportado<sup>99</sup>, teniendo una región de discontinuidad cuando se adiciona la concentración molar de  $\text{TR}^{3+}$  ( $\text{V}[\text{TR}^{3+}]$ ), el tamaño del grano disminuye notablemente, permanece casi constante para



tiempos de síntesis más grandes y esto mismo ocurre a concentraciones más altas de  $\text{TR}^{3+}$ . Por otro lado, la constante de red aumenta ligeramente al aumentar el tiempo de síntesis y ocurre una discontinuidad cuando se agrega la concentración molar de  $\text{TR}^{3+}$  en la película, el cual es un efecto de la  $\text{TR}^{3+}$  sustituyendo iones de  $\text{Cd}^{2+}$  en la red de Cd. Una posible explicación a este hecho experimental puede ser por la diferencia de los radios iónicos de  $\text{Cd}^{2+}$  (0.97 Å),  $\text{Ce}^{3+}$  (1.15 Å) y  $\text{Eu}^{3+}$  (1.09 Å). El valor de DI (111) de la fase cúbica ZB es 0.3367 nm, este valor es más pequeño que los valores de DI encontrados para las películas CdS-CdS:TR en este trabajo. Es probable que los valores de DI de las películas CdS:TR<sup>3+</sup> se deban a la existencia de vacancias de  $\text{Cd}^{2+}$ . A concentraciones relativamente bajas de  $\text{TR}^{3+}$ , éstos pueden estar situado en su gran mayoría en tres sitios:

- (a) Sitios de vacancias de  $\text{Cd}^{2+}$  que de otra manera estarían vacíos,
- (b) en sitios  $\text{Cd}^{2+}$  provocando la aparición de intersticiales de  $\text{Cd}^{2+}$ , y
- (c) en posiciones intersticiales.

Para tiempos de síntesis más grandes, que implica mayor valor de  $V(\text{TR}^{3+})$ , el material se comporta como una solución sólida, la generación de vacancias de  $\text{Cd}^{2+}$ , cuya creación es necesaria para el balance de la carga, comienza a ser importante en número y dado que el radio iónico relativo de  $\text{S}^{2-}$ . Hay una tendencia del FWHM del pico (111) de las películas de CdS:TR<sup>3+</sup>, probablemente debido a todas las posibles especies de  $\text{TR}^{3+}$  presentes en los sitios de  $\text{Cd}^{2+}$  y posiciones intersticiales<sup>100</sup> y también a la existencia de  $\text{TR}_2\text{S}_3$ , que distorsiona la red cristalina y provoca desorden. La distorsión produce una fuerte tensión que afecta las distancias interatómicas; este fenómeno ya se ha reportado en otros trabajos similares<sup>101,102</sup>. En este trabajo la deformación y distorsión de la red puede ser más pequeña. La presencia de iones  $\text{S}^{2-}$  en el material favorece la relajación de la red.



Tabla 4.2. Tamaño medio de grano de las nanopelículas obtenidas por la ecuación de Debye-Scherrer para la dirección preferencial de ZB (111) que muestra su dependencia del tiempo de síntesis. Además, presenta los tamaños de grano obtenidos por TEM se muestra y los valores de la DI estimada por difracción de rayos X y por HR-TEM.

Muestra	$a$ por XRD (Å)	$d_{(111)}$ por XRD (nm)	Tamaño de grano por XRD (nm)	Tamaño de grano por TEM (nm)	$d_{(111)}$ por HRTEM (nm)
M <sub>60</sub>	5.76	0.332	2.67	---	
M <sub>65</sub>	5.77	0.333	2.46	5.10	0.29
M <sub>70</sub>	5.83	0.337	2.37	5.44	0.33
M <sub>74</sub>	5.88	0.339	2.45	---	--
MEu <sub>105</sub>	5.84	0.337	1.84	--	--
MEu <sub>115</sub>	5.87	0.339	1.88	3.55	0.33
MEu <sub>125</sub>	5.86	0.338	1.85	3.50	0.33
MEu <sub>135</sub>	5.87	0.339	1.87	--	--
M <sub>Ce80</sub>	5.88	0.339	1.85	--	--
M <sub>Ce100</sub>	5.87	0.339	1.84	3.33	0.33
M <sub>Ce130</sub>	5.81	0.335	2.01	--	--

#### 4.3. Análisis de la morfología y tamaño de partícula de CdS y CdS:TR<sup>3+</sup> por TEM y HRTEM

Las mediciones TEM de las muestras sintetizadas corroboran la presencia y el tamaño nanométrico de las partículas. En la Figura 4.7, se muestra una micrografía TEM y HRTEM de tres muestras típicas, donde se hace evidente la presencia de partículas con forma esféricas y de tamaño nanométrico. Basándose en más de 100 mediciones tomadas de las micrografías TEM de las muestras típicas, se obtuvo un histograma de distribución de tamaños, que se muestran en el recuadro interno de la Figura 4.7, para lo cual se hizo un ajuste gaussiano con una distribución de tamaños estrecha y valores máximos de 5.44 y 3.55 nm, para las muestras CdS y CdS:Eu<sup>3+</sup>. La ausencia de distribución del tamaño bimodal en los histogramas de distribución de tamaños sugiere que las nanopartículas obtenidas por el proceso de síntesis en diferentes tiempos corresponden a la formación de un sistema CdS:TR<sup>3+</sup> y no a la mezcla física de tamaños de nanopartículas. Se hizo un análisis comparable del tamaño de algunas muestras, los cuales son enlistados en la Tabla 5.2. Se obtuvieron nanopartículas semiconductoras más grandes para el caso de las muestras de CdS. Por lo tanto, el tiempo de reacción podría jugar un rol bastante importante en el control de la formación y el tamaño. De acuerdo a la información mostrada en

la tabla, los valores de tamaño de partícula obtenidos a partir de la información proporcionada por DRX (por medio de la ecuación de Debye-Scherrer) y los medidos a partir de las micrografías TEM, no muestran diferencias importantes entre los dos. Sino, más bien pequeñas diferencias en el tamaño de partícula que podrían deberse a las aproximaciones involucradas en los cálculos que usan la ecuación de Debye-Scherrer o la coalescencia de nanocristales durante la preparación para el análisis por TEM.

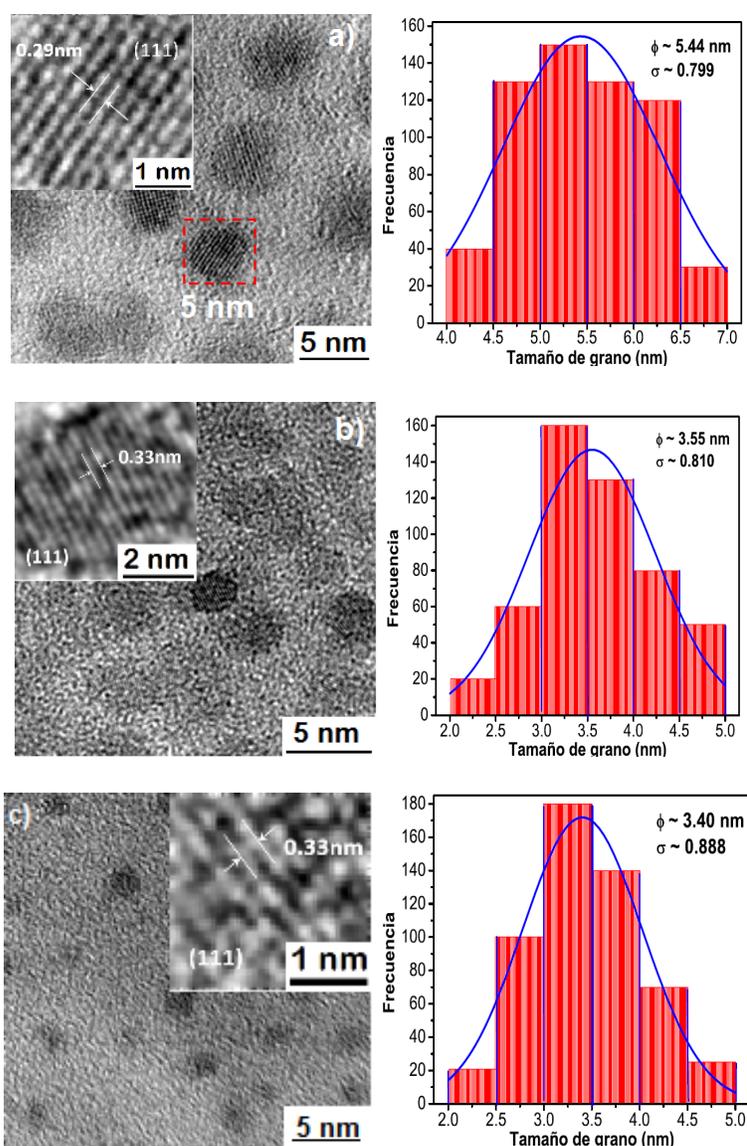


Figura 4.7. Micrografías TEM y HRTEM de las muestras típicas de CdS: a) M<sub>60</sub>, b) MEu<sub>100</sub> y c) MCE<sub>130</sub>. A la derecha de ellas se muestran los histogramas que se utilizan para estimar el tamaño de grano medio de las nanopartículas.



Con el objetivo de verificar la calidad de la estructura y la fase cristalina de las nanopartículas semiconductoras sintetizadas, se tomaron imágenes HRTEM y los resultados se incluyen en el recuadro de la Figura 4.7, que son el resultado del procesamiento de la imagen HRTEM usando filtros en el espacio de Fourier. A partir de las micrografías HRTEM de muestras típicas, se observa la formación de nanopartículas con una estructura cristalina definida, ZB. Amplificando y analizando el área seleccionada de la micrografía fue posible calcular las distancias interplanares de 0.33 nm correspondientes al plano (111) de las partículas de CdS cristalizado en la fase cristalina tipo ZB. Como puede verse, los resultados obtenidos por HRTEM están en concordancia con los resultados calculados a partir de la difracción de rayos X.

#### 4.4. Caracterización estructural por espectroscopía de dispersión Raman

La caracterización estructural de las nanoestructuras de CdS y  $\text{CdS:TR}^{3+}$  se corroboró mediante espectroscopia Raman. La Figura 4.8, ilustra los espectros Raman de muestras. Cada uno de los números de onda del fonón se extrajo ajustando el espectro Raman a una forma de línea Lorentziana, los fonones 1LO y 2LO y los procesos de múltiple fonones se pueden observar claramente, correspondiente a una fase cristalina del tipo ZB que fue confirmada por difracción de rayos X.

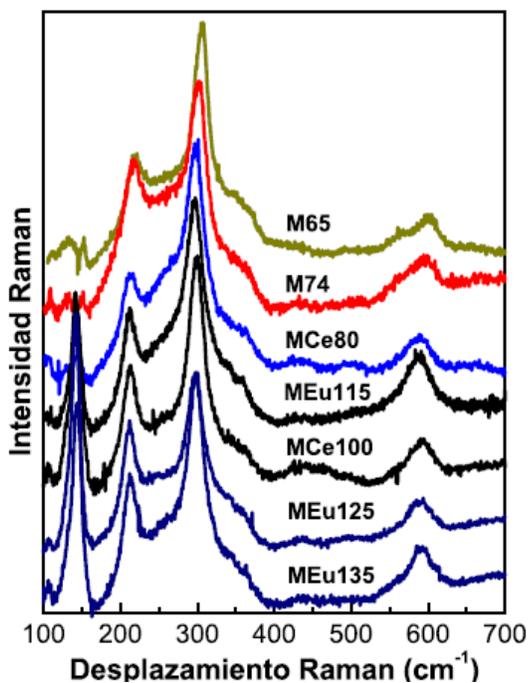


Figura 4.8. Espectros Raman a temperatura ambiente de algunas nanopelículas de CdS sintetizadas.



La dispersión Raman muestra que la dinámica de la red es característica del comportamiento bimodal y el ajuste multipicos del primer modo óptico longitudinal denota el CdS. Los espectros Raman muestran picos cristalinos relativamente agudos. En la Figura 4.9 se muestran los espectros Raman de tres muestras típicas. El desplazamiento Raman de CdS (nanopartículas), de la muestra  $M_{65}$ , aparece a  $305 \text{ cm}^{-1}$  que se atribuye al modo A1 (LO) (donde LO es un fonón óptico longitudinal) con una anchura (FWHM) de  $24.82 \text{ cm}^{-1}$ . El desplazamiento Raman 1LO de CdS:  $\text{Ce}^{3+}$  (nanopartículas), de la muestra  $M_{100}$ , aparece a  $298 \text{ cm}^{-1}$  con un FWHM de aproximadamente  $27.91 \text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, el desplazamiento Raman 1LO de CdS:  $\text{Eu}^{3+}$  (nanopartículas), de la muestra  $M_{115}$ , aparece a  $296 \text{ cm}^{-1}$  con FWHM de aproximadamente  $30.84 \text{ cm}^{-1}$ . Como se observa de estos resultados, el modo A1 (LO) se desplaza al rojo ligeramente a medida que se incorporan las TR. Además, el ligero aumento del FWHM a tiempos de síntesis más altos se puede atribuir a un ligero deterioro de la cristalinidad de los nanocristales de CdS debido a la incorporación de TR a la subred del Cd.

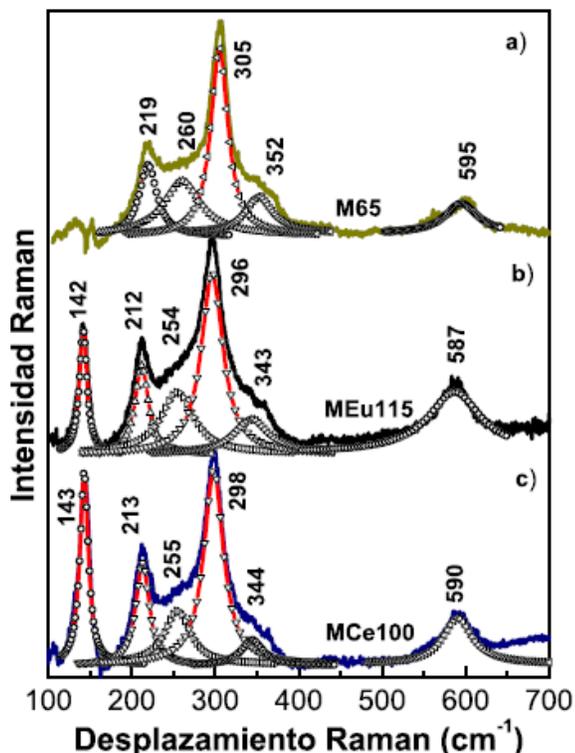


Figura 4.9. Deconvolución de los espectros Raman medidos en componentes individuales (forma de Lorentz) para tres mejores muestras: a) CdS no impurificado, b) CdS impurificado con Ce y c) CdS impurificado con Eu. Las líneas -o- son sus respectivos ajustes.



Como se ha reportado, una película de CdS cristalina sin defectos debe tener un FWHM de  $8.0 \text{ cm}^{-1}$ <sup>103</sup>. Por lo tanto, las muestras sintetizadas contienen una alta densidad de defectos cristalinos. Adicionalmente, para el fonón 1LO y sus réplicas fonónicas para la muestra  $M_{65}$ , varias bandas vibracionales son resueltas a 219, 260 y  $352 \text{ cm}^{-1}$ , lo que sugiere que la muestra tiene una mejor calidad cristalina<sup>104</sup>. Las bandas se pueden asignar a la dispersión de multifonón, lo cual es consistente con los trabajos reportados<sup>105,106</sup>. El pico de alta energía, que es un pico muy débil a  $352 \text{ cm}^{-1}$ , es el tema de un estudio reciente de Dzhagan *et al.*<sup>107</sup>, y sugiere que es el resultado de la participación de los fonones acústicos en el proceso de dispersión y el modo correspondiente al hombro de baja energía se origina en los modos de fonón óptico superficial (SO) a  $260 \text{ cm}^{-1}$ <sup>108,109</sup> y se puede asignar a  $E_2^H$ <sup>110</sup>. Como se observa en la Figura 4.9, las frecuencias de las bandas vibratorias disminuyen a medida que aumenta la fracción molar de TR, esto es consistente porque el radio iónico de ellas es mayor. Además, se observa que los espectros Raman de CdS impurificado presentan un modo de vibración alrededor de  $142 \text{ cm}^{-1}$  bien resuelto, que puede asociarse a la combinación de modos de fonones acústicos longitudinales y transversales en nanocristales de TRS<sup>111</sup>, que dependen fuertemente de la fracción molar de TR. Además, se observa que estas bandas sufrieron un desplazamiento al rojo. Modos vibracionales similares fueron obtenidas por las teorías de Raman y están de acuerdo con los resultados de Wijs *et al.*<sup>112</sup>

#### 4.5. Análisis del ancho de brecha energética por transmitancia

El efecto de la adición de  $\text{TR}^{3+}$  sobre las propiedades ópticas de las nanocapas de CdS se investigó mediante mediciones de transmitancia a temperatura ambiente. Los espectros de transmitancia en los rangos visible e infrarrojo se registran para las nanopelículas de CdS:  $\text{TR}^{3+}$  en el rango de longitud de onda 350-900 nm (Figura 4.10). Se estudiaron en detalle el efecto de la adición de  $V[\text{TR}^{3+}]$  en las nanopelículas sobre las propiedades ópticas que incluyen el porcentaje de transmitancia (% de T) y la banda prohibida fundamental ( $E_g$ ).

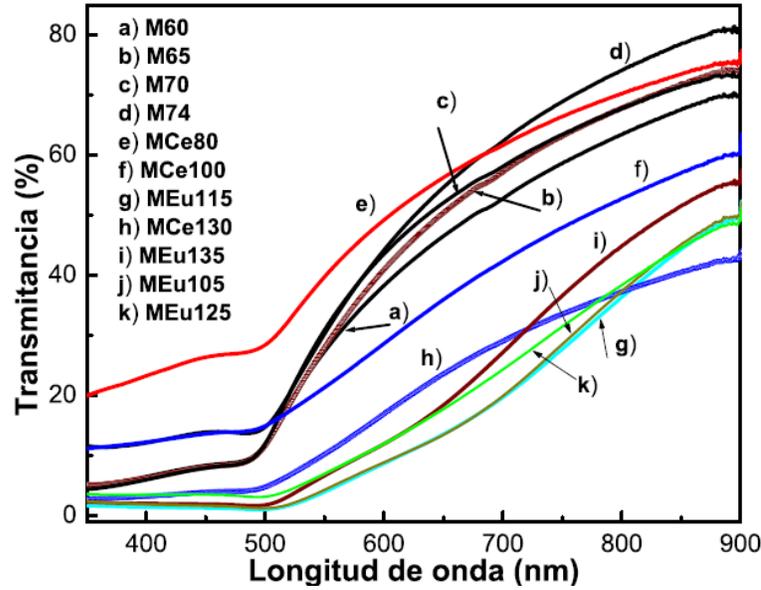


Figura 4.10. Espectros de Transmancia de las muestras de CdS obtenidas a diferentes tiempos de síntesis.

La medición de transmittancia para la muestra  $M_{60}$ , varía desde cero hasta 86.5% (sin considerar la contribución del sustrato) y es la más grande de todos los espectros de Transmittancia medidos. La reducción abrupta en los espectros de transmittancia a longitudes de onda más bajas que 500 nm es debida a los bordes de absorción de las diferentes películas. El borde de absorción intrínseco de las nanopelículas de CdS se puede evaluar y discutir en términos de transición indirecta entre bandas. Como es bien sabido, el ancho de la banda prohibida óptica ( $E_g$ ) de un material semiconductor está relacionado con el coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) y la energía del fotón incidente ( $E$ ). El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) para una película con espesor ( $d$ ) y reflectancia ( $R$ ) es determinada cerca del borde de absorción usando la relación siguiente:

$$\alpha = \ln\left\{\frac{(1 - R)^2}{T} + \left[\frac{(1 - R^2)}{2T}\right]^2 + R^2\right\}^{1/2} / d \quad (21)$$

Donde se toman las reflexiones múltiples, pero se desprecian las interferencias, y  $d$  es el espesor de la película. La energía del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) para los diferentes tiempos de síntesis y la impurificación fue calculada a partir de datos de transmittancia óptica.

La Figura 4.11 muestra la primera derivada de la densidad óptica  $d(DO)/dE$ , como función de la energía del fotón incidente ( $E$ ) de las muestras sintetizadas. Los mínimos relativos en los



espectros de transmitancia de la primera derivada  $d(\text{OD})/dE$  vs  $E$ , definen los puntos críticos de la estructura de la banda<sup>113,114</sup>, las cuales están asociadas a bandas de absorción debidas a impurezas y vacancias<sup>115</sup>.

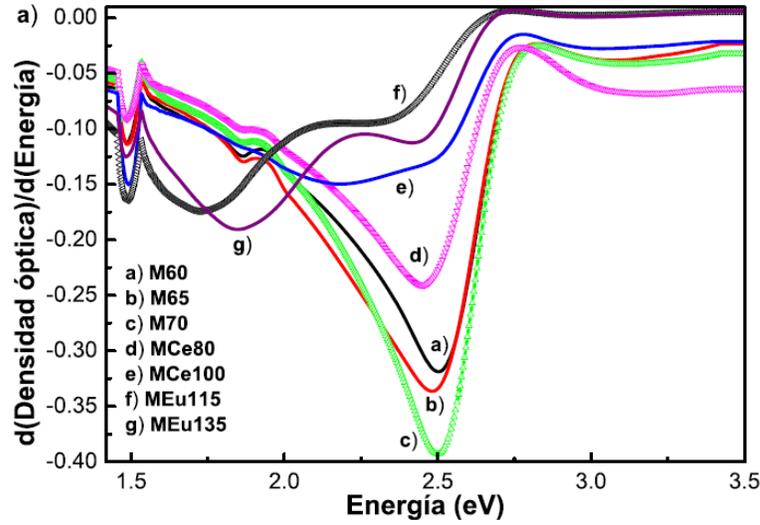


Figura 4.11. Se muestra la primera derivada de la absorción óptica (OD) como función de la energía del fotón ( $h\nu$ ), para los diferentes valores de tiempos de síntesis.

En la Figura 4.12, se ilustra la gráfica del comportamiento de la segunda derivada de DO vs  $E$  de muestras típicas  $\text{MC}_{60}$ . Como se observa en esta figura, la muestra presenta dos bandas prohibidas, la primera en 2.50 eV y la otra en 2.891 eV. Una posición más precisa del punto crítico  $E_g$  en el eje x (para  $E$ ) es definido por el cruce de la curva de la segunda derivada con el eje x. La energía de banda prohibida de las nanopelículas de CdS es de 2.50 eV que corresponde a muestras de CdS puras y es 82 meV más grande que el valor de CdS en bulto. Esta discrepancia está asociada al tamaño de grano promedio<sup>116,117</sup>. Como se observa en la Figura 4.12 el valor de la energía de banda prohibida se desplaza ligeramente hacia el rojo conforme aumenta  $V[\text{TR}^{3+}]$ , o lo que es lo mismo con el incremento del tiempo de síntesis, estos resultados se muestran en la Figura 4.13.

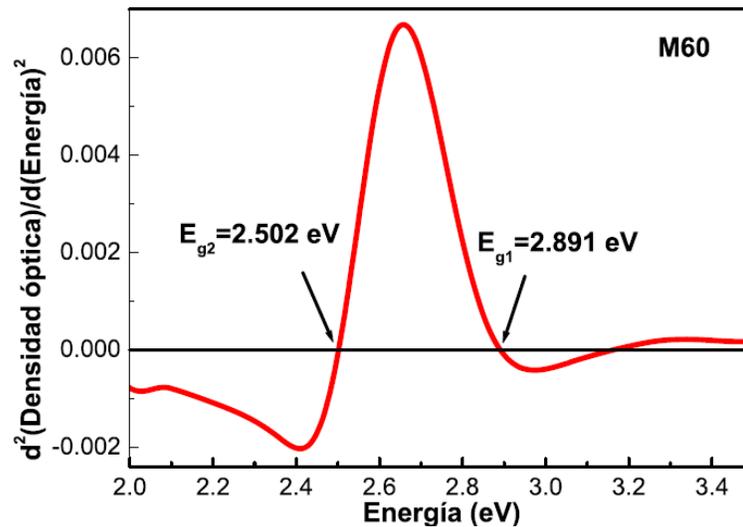


Figura 4.12. Se muestra la segunda derivada de  $OD$  vs  $E$ , para la muestra  $M_{60}$ , la cual permite calcular el valor de la energía de la banda prohibida. Como se observa en la figura, ésta presenta dos bandas prohibidas; la  $E_{g1}$  es asociada al confinamiento cuántico y  $E_{g2}$  es asociada al CdS. Las flechas indican el valor de las energías de banda prohibida.

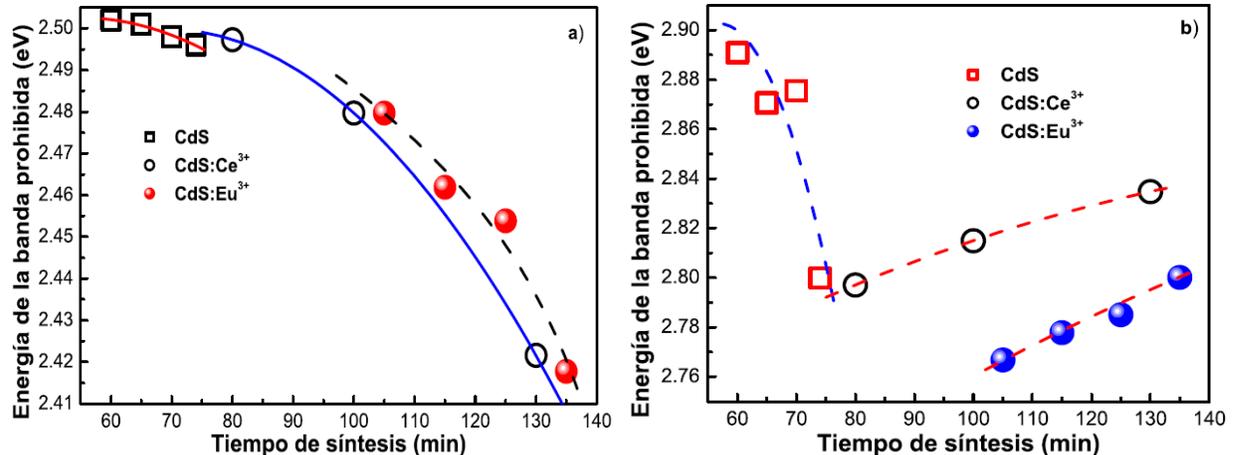


Figura 4.13. Se muestran los valores de la energía de banda prohibida como función del tiempo de síntesis para tres series de muestras. a) Energía prohibida asociada a CdS y b) asociada al confinamiento cuántico.

Los espectros de transmitancia de las muestras impurificadas con  $\text{TR}^{3+}$ , son similares al de la muestra de CdS con solo algunos ligeros desplazamientos en las bandas de absorción, las cuales son causadas por la incorporación de TR en la subred de Cd. La banda de absorción principal se desplaza ligeramente hacia el rojo conforme aumenta el tiempo de síntesis. La ligera reducción de los bordes de absorción principal es indicativo de la compensación de los enlaces rotos, pero también indica que los átomos de TR están incorporados en los sitios intersticiales de la celda



unidad (véase Tabla 4.1). La banda óptica para la muestra  $\text{MCE}_{135}$ , disminuyó ligeramente en aproximadamente 84.22 meV en comparación con la energía de banda prohibida de la muestra  $\text{C}_{60}$ , lo que puede estar relacionada a la incorporación de  $\text{TR}^{3+}$  en la molécula y al tamaño grano promedio. Esta disminución en el valor de la energía de banda prohibida puede ser explicada por la sustitución de los átomos de cadmio en la sub red (radio iónico  $\sim 0.95 \text{ \AA}$ ) por átomos de Ce (radio iónico  $\sim 1.15 \text{ \AA}$ ) y átomos de Eu (radio iónico  $\sim 1.09 \text{ \AA}$ ) que son un poco más grandes. Como se observa en la Figura 4.13, la energía de la banda prohibida asociada al tamaño de grano tiene un comportamiento similar.

#### 4.6. Caracterización óptica por fotoluminiscencia

En la figura 4.14 se ilustran los espectros de fotoluminiscencia de las muestras de CdS obtenidas para cuatro diferentes tiempos de síntesis. La energía de las transiciones radiativas y del ancho de línea a la mitad del máximo (FWHM) de cada banda ha sido determinada por un ajuste cuantitativo de los espectros experimentales usando una suma de líneas de distribución Gaussiana, el pico dominante fue ajustado primeramente y los picos adicionales fueron adicionados conforme fue necesario. La muestra  $\text{MC}_{65}$  fue la que presentó mejor luminiscencia, las bandas radiativas se observaron en 434 nm (2.86 eV) (violeta), 523 nm (2.37 eV) (verde), 565 nm (2.19 eV) (naranja), 659 nm (1.88 eV) (rojo) y 898.21 nm (1.38 eV) (Infrarrojo) eV que se etiquetaron como A B, C, D y E en el espectro de fotoluminiscencia de la muestra  $\text{MC}_{65}$ . La banda A está asociada a las transiciones radiativas banda-banda asociada al confinamiento cuántico, la cual es más alta que para la banda de energía de CdS puro (358 meV). Esto es debido a confinamiento cuántico asociado al tamaño de grano que en este caso es menor que el radio excitónico de Bohr. La banda B es claramente identificada con el crecimiento de las películas de CdS por CBD en 523 nm (2.37 eV), la cual es conocida como la huella óptica del oxígeno intersticial<sup>118</sup>. Su intensidad relativa aumenta con el tiempo de síntesis hasta que alcanza un máximo a los 65 min y luego disminuye conforme aumenta el tiempo de síntesis, como se observa en la Figura 4.14. Se ha reportado que en muestras crecidas por la técnica de sublimación (CSS) el efecto del oxígeno es diferente ya que el uso de oxígeno durante el crecimiento da lugar a la aparición de una banda a 563 nm (2.2 eV)<sup>118</sup>. Adicionalmente, la banda C, podría ser atribuida a la probable formación del complejo CdO durante el crecimiento debido a la presencia de oxígeno durante la nucleación de las capas, ya que la energía de la banda prohibida del CdO está alrededor



de 574 nm ( $2.16 \text{ eV}$ )<sup>119</sup>. Para las tres muestras de CdS, se observó otra banda ancha, la banda D, alrededor de 659 nm ( $1.88 \text{ eV}$ ), esta banda llamada "banda naranja" ha sido observada entre 610 a 596 nm ( $2.03\text{-}2.08 \text{ eV}$ )<sup>120,121</sup>, y está asociado posiblemente a una transición radiativa del par donador-aceptor (DAP) entre un nivel donador relacionado al cadmio intersticial ( $\text{I}_{\text{Cd}^{2+}}$ )<sup>122</sup> y un nivel aceptor no identificado. La energía de ionización de este donador se estima entre 120 y 206 meV, que corresponde a  $\text{I}_{\text{Cd}^{2+}}$ .

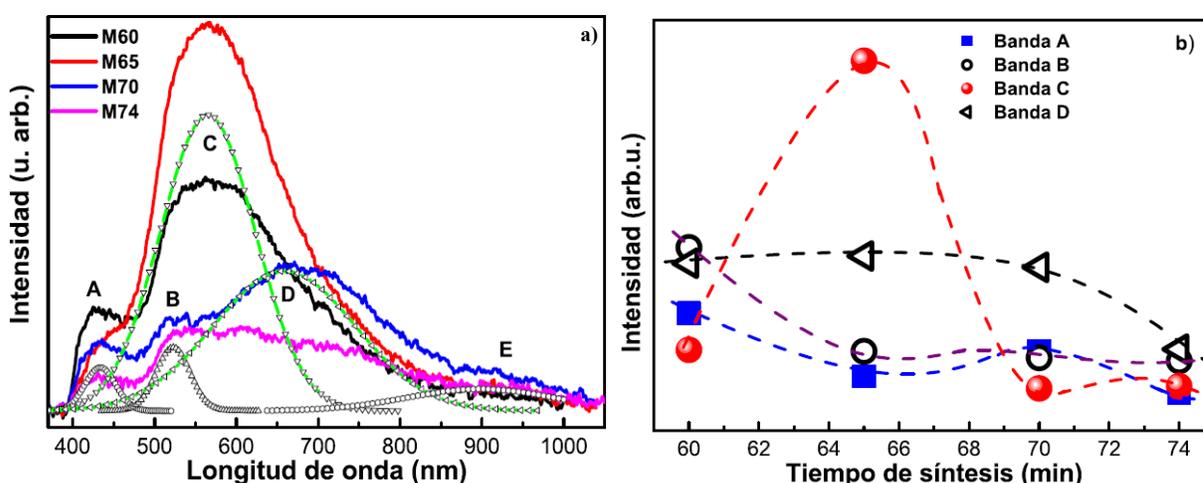


Figura 4.14. a) Espectros de fotoluminiscencia correspondientes a muestras de CdS para cuatro tiempos de síntesis diferentes. Se muestra la deconvolución de fotoluminiscencia de la muestra  $\text{M}_{65}$ . b) Se muestra la intensidad de 4 de las principales transiciones radiativas como función del tiempo de síntesis.

Finalmente, el ancho y débil pico observado en 892 nm ( $1.39 \text{ eV}$ ), desaparece cuando el tiempo de síntesis aumenta, este se encuentra en la región infrarroja y es asociado con impurezas profundas no identificadas.

En la figura 4.14a se muestran los espectros de fotoluminiscencia de las muestras obtenidas para cuatro diferentes tiempos de síntesis impurificadas con europio, en los espectros de fotoluminiscencia cabe resaltar que la banda radiativa que se conoce como huella óptica del oxígeno que aparece en 523 nm ( $2.37 \text{ eV}$ ) no está presente, esto nos indica que la incorporación de Eu en la red de CdS disminuye la concentración del oxígeno intersticial. En la Figura 4.14b, se observa el comportamiento de la intensidad de las cuatro principales bandas, claramente se observa que la banda C es la dominante a un tiempo de 65 min y es más débil para otros tiempos.

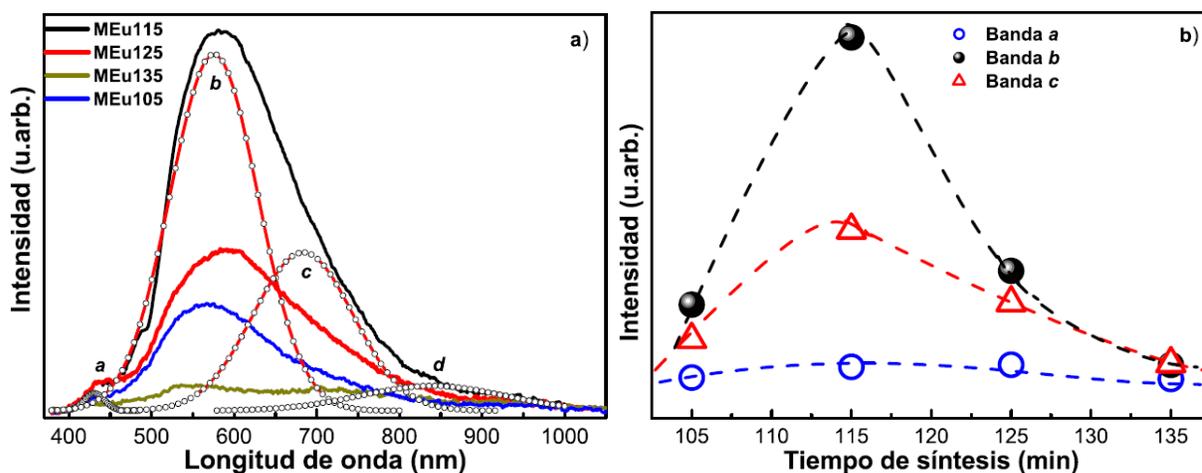


Figura 4.15. a) Espectros de fotoluminiscencia para CdS impurificado con iones de  $\text{Eu}^{3+}$ , se observa la deconvolución de fotoluminiscencia del espectro dominante, muestra MEu<sub>115</sub>. b) se ilustra el radiativo de bandas de transición de los espectros en función del tiempo de síntesis.

Los análisis de luminiscencia presentados en los espectros de la Figura 4.15, se observa que la muestra M<sub>115</sub> es la que presenta una mejor luminiscencia y exhibe cuatro principales transiciones radiativas en 431 nm (2.88eV), 576 nm (2.15 eV), 683nm (1.81 eV) y 840 nm (1.48 eV). Se observa claramente la emisión del pico violeta *a* en 431 nm, que está asociado a la transición radiativa banda-banda, que como se vio anteriormente, la energía de banda prohibida disminuye ligeramente al incorporar tierras raras en la subred del cadmio. Esta banda está relacionada a la transición radiativa de las nanoestructuras de CdS en el borde de la banda y a los defectos superficiales debidos a efectos de confinamiento cuántico, porque el tamaño del grano es más pequeño que el radio excitónico de Bohr, el cual es más grande que la banda prohibida del CdS puro por 409 meV. El pico dominante radiativo *b* en una longitud de onda de 576 nm (2.15 eV), se asocia a las transiciones radiativas intra-4f de iones  $\text{Eu}^{3+}$  correspondientes a la transición del dipolo magnético ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ), el cual fue desplazado hacia el azul comparándolo con los resultados previos<sup>123</sup>. En las muestras de CdS impurificadas con  $\text{Eu}^{3+}$ , la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  está magnéticamente permitida (transición dipolo-magnético). Las transiciones radiactivas de los defectos superficiales son causadas por las vacancias en el azufre y/o enlaces sueltos de azufre generados durante la impurificación, éstos se encuentran en el rango de longitud de onda de entre 700-500 nm (1.77-2.48 eV)<sup>124</sup>. El pico etiquetado como *c*, encontrado a una longitud de onda de 683 nm (1.81 eV), está asociado con los defectos superficiales de nanocristales de CdS. Adicionalmente el pico etiquetado como *d* en la región de bajas energías 840 nm (1.48 eV), está



asociado a las impurezas residuales más profundas. Estas observaciones indican que una parte de iones  $\text{Eu}^{3+}$  contenidos en los nanocristales de CdS y la energía pueden transferirse significativamente desde el CdS hacia los iones  $\text{Eu}^{3+125,126}$ . Debido a la excitación, la energía de recombinación no radiativa puede transferirse desde los pares electrón-hueco hacia niveles de energía altas de los iones<sup>127,128</sup>.

El mecanismo de la intensificación de ETR (emisión de tierras raras) ya se ha reportado anteriormente<sup>130</sup> y respalda los resultados observados en este estudio. Estos resultados indican que las partículas de CdS adsorbidas influyen significativamente la excitación de electrones  $4f$  en iones TR. Se observaron cambios significativos en la intensidad de las bandas de emisión para las muestras preparadas a diferentes tiempos de síntesis, lo cual se debe a la variación de las estructuras. Como se ve en la figura 4.15, el pico b aumenta su intensidad con el tiempo de síntesis, alcanzando un máximo a los 115 minutos y luego disminuye. También puede atribuirse al cambio en la velocidad de transferencia de energía, a la variación del tamaño de partícula y a la forma de los nanocristales.

En la Figura 4.16a se muestran los espectros de fotoluminiscencia de las muestras impurificadas con  $\text{Ce}^{3+}$ , los cuales son similares a los obtenidos para las muestras impurificadas con  $\text{Eu}^{3+}$ .

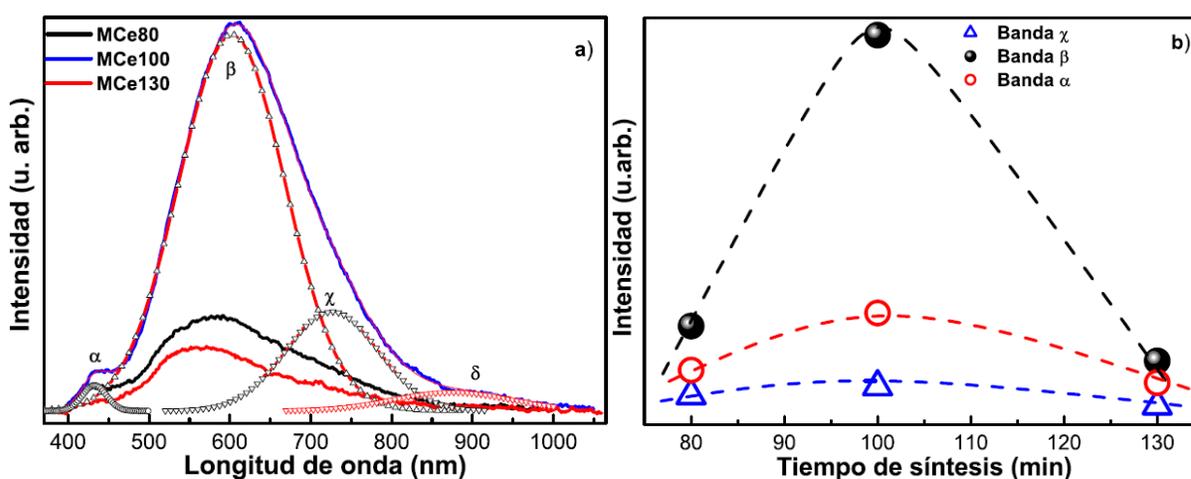


Figura 4.16. Espectros de fotoluminiscencia de las muestras de CdS impurificadas con Ce a tres tiempos de síntesis, en los que se presenta la deconvolución de la muestra MCE100. b) muestra la intensidad de las cuatro principales transiciones radiativas como función del tiempo de síntesis.



Los espectros de fotoluminiscencia de la muestra  $M_{100}$  presenta el mejor pico de luminiscencia, las bandas radiativas aparecen en 432 nm (2.87 eV), 602 nm (2.06 eV), 726 nm (1.71 eV) y 875 nm (1.42 eV). La banda  $\alpha$  en 432 nm corresponde a la transición banda-banda. La banda  $\beta$  en 602 nm es la banda dominante del espectro de fotoluminiscencia, el cual está asociado al  $\text{Ce}^{3+}$  incorporado en la subred del Cd. Por lo tanto, se considera que las transiciones radiativas presentes en el espectro de fotoluminiscencia para el CdS impurificado con  $\text{Ce}^{3+}$  tienen el mismo origen que los del fotoluminiscencia de los CdS impurificados con  $\text{Eu}^{3+}$  y su desplazamiento hacia el rojo se debe a que el radio iónico del  $\text{Ce}^{3+}$  es mayor que el del Cd, razón por la cual se deforma la red.

En la Figura 4.17 se muestra la comparación de los espectros de fotoluminiscencia de las tres muestras de CdS con los mejores resultados de fotoluminiscencia, para muestras tanto puras como sin impurificar con TR. Se observa que la intensidad de los espectros de fotoluminiscencia para las muestras impurificadas, incrementa notablemente, lo que indica que hay una pasivación de los defectos de superficie en los nanocristales, pero su banda dominante se desplaza al rojo.

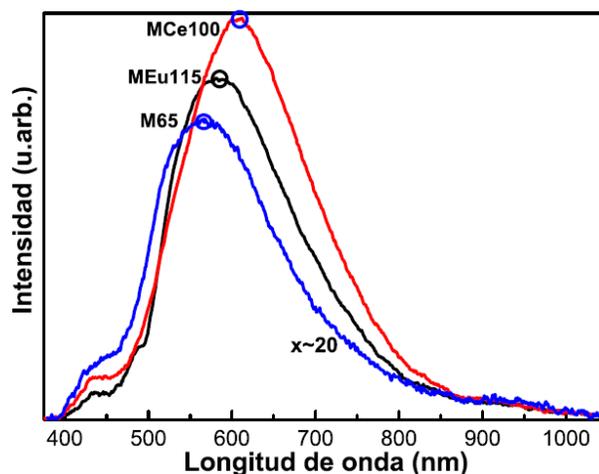


Figura 4.17. Espectros de fotoluminiscencia, donde se hace una comparación de los mejores resultados. La fotoluminiscencia para las muestras impurificadas se desplaza hacia el rojo.



---

## CONCLUSIONES

En este trabajo se reportó el crecimiento exitoso de nanoestructuras de CdS impurificadas con iones de tierras raras (Eu, Ce) sintetizadas mediante la técnica de deposición de baño químico a diferentes tiempos de síntesis a temperatura de  $70 \pm 2^\circ\text{C}$ .

La estructura cristalina de las nanoestructuras obtenidas fue preferencialmente en la dirección cúbica en la dirección (111) de la fase ZB, las cuales fueron corroboradas por XRD.

La incorporación de tierras raras en la red CdS se confirmó con éxito mediante mediciones de EDS y difracción de rayos X.

El tamaño del nanocrystal se determinó mediante la ecuación de Debye-Scherrer de la dirección ZB (111), que varió de 2.35 a 2.67 nm para el CdS y 1.84-2.33 nm para el CdS impurificado con tierras raras que se confirmó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Se observó que la estructura, el tamaño del cristalito y la banda prohibida de los nanocristales CdS impurificados con europio y cerio se pueden controlar finamente simplemente variando el tiempo de síntesis.

Los tamaños de partícula obtenidos por la técnica de CBD presentan confinamiento cuántico, debido a que son inferiores al radio excitónico de Bohr para el CdS.

Las nanoestructuras de  $\text{CdS:TR}^{3+}$ , exhiben una ligera disminución de la brecha energética con el incremento del tiempo de síntesis, de 2.50 a 2.42 eV, obtenido mediante mediciones de transmitancia.

La fotoluminiscencia a temperatura ambiente del CdS no impurificado presenta la transición de banda asociada a los nanocristales CdS y las transiciones asociadas con impurezas residuales y defectos estructurales, principalmente la huella óptica del oxígeno intersticial.



---

Para el caso de las muestras impurificadas con cerio, los resultados obtenidos fueron similares a los del europio. Los resultados confirman que al menos una parte de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  se dopa eficazmente en nanocristales CdS y la transferencia de energía se produce a partir de nanocristales CdS a iones  $\text{Eu}^{3+}$ .

La pasivación del CdS con TRs fue aproximadamente de un orden de magnitud obteniendo mejores resultados con cerio.

Los espectros de transmitancia revelan desplazamiento azul del borde de absorción por incorporación de tierras raras, lo que permitió estimar los anchos de banda de CdS con  $\text{TR}^{3+}$ , que confirma el efecto cuántico por tamaño de grano en las muestras sintetizadas.

Las muestras impurificadas con europio presentan la transición banda-banda, además de la banda radiativa asociada a las transiciones de radiación intra- $4f$  de iones  $\text{Eu}^{3+}$  que corresponde a la transición del dipolo magnético ( ${}^5\text{D}^0 \rightarrow {}^7\text{F}^1$ ).



---

## PRODUCTOS

*Materials Research*. 2018; 21(2): e20170626  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0626>



### Characterization of CBD-CdS Doped with Some Rare Earths III ( $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$ ) as Function of Synthesis Time

*Mariana Enelia Linares-Avilés<sup>a</sup>, Jorge Indalecio Contreras-Rascón<sup>b</sup>, Joel Díaz-Reyes<sup>c\*</sup>, Javier Martínez-Juárez<sup>d</sup>, Roberto Saúl Castillo-Ojeda<sup>e</sup>, Miguel Galván-Arellano<sup>f</sup>, José Abraham Balderas-Lopez<sup>a</sup>, Mario Álvarez-Ramos<sup>b</sup>*



---

## PERSPECTIVAS

Las nanopelículas del semiconductor CdS se sintetizaron con éxito a baja temperatura y aunque la calidad estructural de ellas fue regular, la obtención de mejores valores de fotoluminiscencia de las nanopelículas impurificadas con cerio respecto a las puras representa una gran aportación, resultando necesaria la evaluación del su comportamiento para una aplicación final como en celdas solares o displays

Derivado de los resultados obtenidos con la impurificación que produce pasivación de los enlaces rotos y disminución de los radios, es importante trabajar las nanopelículas a mayores temperaturas entre  $80^{\circ}\text{C}$  y  $120^{\circ}\text{C}$ , con el objetivo de observar evolución de la pasivación, y evaluar los efectos de la temperatura sobre el tamaños de partícula.

Una vez que se ha observado y comprobado que la técnica de deposición por baño químico es útil para la obtención de nanopelículas abaja temperatura, es importante utilizar otros semiconductores diferentes al cadmio que sean menos tóxicos y más amables con el medio ambiente como el ZnO y el ZnS para la generación de QDs impurificados con tierras raras y evaluar su impacto sobre la fotoluminiscencia.

En este trabajo por razones de acotamiento no se evaluaron las propiedades eléctricas, sin embargo es importante evaluar la conductividad que las películas presentan.

Con él con el objeto de tener un mayor rango de aplicación, es importante evaluar la posibilidad de la inserción de QDs de semiconductor impurificados con iones de tierras raras en polímeros por ejemplo para la generación de master batch fotoluminiscente, generación de nanoarcillas acopladas con QDs de semiconductor no tóxico para aplicación cosmética.



---

## BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> H.Murai, T.Abe, J. Matsuda, H.Sato, S.Chiba, Y.Kashiwaba. Improvement in the light emission characteristics of CdS:Cu/CdS diodes. *Applied Surface Science*, 2005; **244(1-4)**: 351-354.
- <sup>2</sup> Parthania D, Sarita, B.S. Rathore. Synthesis, caracterización y photocatalytic of bovine serum albumin capped with cadmium sulfide nanoparticles. *Chalcogenide Lett.* 2011; **8**: 396-404.
- <sup>3</sup> J.AHo,Y.-C.Lin,L.-SWang.K.-C.Hwang,P.-T.Chou, Carbon nanoparticle –enhaced immunoelectrochemical detection for protein tumor marker with cadmium sulfide biotracers. *Anal. Chem.* 2009; **81**: 1340-1346.
- <sup>4</sup> A.N.Shipway, E.Katz, I.Willner. Nanoparticle arrays on Surface for electronic, optical and sensor applications. *Chem physchem*, 2000; **1**:18-52.
- <sup>5</sup> De Mello Donegá C. The Nanoscience Paradigm: Size Matters, *Nanoparticles*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2014, pp 1-12.
- <sup>6</sup> Lee WJ, Okada H, Wakahara A y Yoshida A. *Ceram Int.* 2006; **32**: 495-498.
- <sup>7</sup> Liu Ch, Tang X, Mo C. y Qiang Zh. *J.solid State Chem .* 2008; **181**: 913-919.
- <sup>8</sup> Lang J, Han Q, Yang J, Li C, Li X, Yang L, Zhang Y, Gao M, Wang D y Cao J. Fabrication and optical properties od Ce-doped ZnO nanorods. *J. Appl. Phys.* 2010;**107**:2.
- <sup>9</sup> Vij Ankush, Singh Surender, Kumar Ravi, Lochab SP, Kumar VVS y Singh Nafa. Synthesis and luminescence studies of Ce doped SrS nanostructures, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009; **42**: 105103.
- <sup>10</sup> Vinay Kumar, Ravi Kumar, S P Lochab y Nafa Singh, Thermoluminescence studies of CaS : Bi nanocrystalline phosphors, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**: 5137.
- <sup>11</sup> Kim KJ y Park YR. Large and abrupt optical band gap variation in In-doped ZnO. *Appl. Phys. Lett.* 2001;**78**: 475-477.
- <sup>12</sup> Guo G, Li D, Wang Z, Guo H. Antibacterial characteristics of ZnO–CeO<sub>2</sub> nanopowder prepared by laser vapor condensation. *J Rare Earths*. 2005;**23**:362–6.
- <sup>13</sup> J. Liqiang , S. Xiaojun , X. Baifu, W. Baiqi, C.Weimin, F. Honggang. Structural phase transformation of La-doped and Ce-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Mater Sci Technol .* 2004;**12**:148-5.
- <sup>14</sup> Kumar S, Sharma P, Sharma V. CdS nanofilms: Synthesis and the role of annealing on structural and optical properties. *J. Appl Phys.* 2012; **111**: 043519.
- <sup>15</sup> Koole Rolf, Groeneveld Esther, Vanmaekelbergh, Meijerink Andries and De Mello Donegá C, Size Effect on Semiconductor nanoparticles, *Nanoparticles* 2014, DOI 10.1007/978-3-662-44823-6\_2, pp 13-51.



- 
- <sup>16</sup> Xiangdong Zhou, Ziheng Li, Zhiyou Li, Shuang Xu. Preparation and formation mechanism of CdS nano-films via chemical bath deposition. *Frontiers of Chemistry in China*, 2008; **3(1)**: 18-22.
- <sup>17</sup> Hong CH, Jo YJ, Kim HA, Lee IH, Kwak JS. Effect of electron beam irradiation on the electrical and optical properties of ITO/Ag/ITO and IZO/Ag/IZO films. *Thin solids films*, 2011;519(20): 6829-6833.
- <sup>18</sup> Lang J, Han Q, Yang J, Li C, Li X, Yang L, Zhang Y, Gao M, Wang D y Cao J. Fabrication and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods. *J. Appl. Phys.* 2010;**107**:2.
- <sup>19</sup> Murugadoss G, Jayavel R, Kumar M. Structural and optical properties of highly crystalline Ce, Eu and co-doped ZnO nanorods. *Supperlattices Microst.* 2015;**82**: 538.
- <sup>20</sup> Z. Mierczyk, A. Majchrowski, K. Oźga, A. Slezak, I.V. Kityk, *Opt. Laser Technol.* 2006; 38, 558 .
- <sup>21</sup> Yousefi R, Beheshtian J. Seyed-Talebi S.M, Azimi H.R, Jamali-Sheini F. *Chem. Asian J.* 2017; <https://doi.org/10.1002/asia.201701423>.
- <sup>22</sup> L. Saravanan, A. Pandurangan, R. Jayavel. Synthesis and luminescence enhancement of Cerium doped CdS nanoparticles. *Materials Letters.* 2012;**66**:343–345.
- <sup>23</sup> Wade L.G Jr. Química Orgánica. Séptima edición , volumen 1, 2011. Ed. Pearson.
- <sup>24</sup> Schackerlford FJ. Introducción a la ciencia de Materiales para Ingenieros. Cuarta edición Ed. Prentice Hall, 1998.
- <sup>25</sup> Schackerlford FJ. Introducción a la ciencia de Materiales para Ingenieros. Cuarta edición Ed. Prentice Hall, 1998.
- <sup>26</sup> Lugo Loredo Shadai. Diseño de Celdas Solares en película delgada usando CuInS<sub>2</sub> CuInSe<sub>2</sub> y AgInS<sub>2</sub> como capas absorbedoras: Tesis Universidad Autónoma de Nuevo León. Agosto 2014.
- <sup>27</sup> Gissler W y Hehn HA. Advanced techniques for Surface Engineering. *Kluwer Academic Publisher.* 1992.
- <sup>28</sup> P. Nath, R.F. Bunshah, B.M. Basol, O.M. Staffsud. Electrical and optical properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn films prepared by activated reactive evaporation. *Thin Solid Films.* 1980; 72(3): 463–468.
- <sup>29</sup> DoYoung Lee, Chee Won Chung. Etch characteristics of indium zinc oxide thin films in C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/Ar plasma. *Thin solid films*, 2009; 518(1): 372-377.
- <sup>30</sup> Albella Martín J.M. Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones. Biblioteca de Ciencias. Consejo superior de Investigaciones Científicas. Madrid, 2003.
- <sup>31</sup>
- <sup>32</sup> M. Cardona and P. Yu, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*, Springer, Third Edition, 2003.
- <sup>33</sup> J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, vol. 4, Longman, NY, USA, 1946.
-



- 
- <sup>34</sup> Rabkin Alexander, Golan Yuval. Time, illumination and solvent dependent stability of cadmium sulfide nanoparticle suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2014;430:283–292.
- <sup>35</sup> CDC, Cadmium Sulfide, *International Chemical Safety Card*.
- <sup>36</sup> Roselund C, First Solar sets new cadmium telluride thin-films cell efficiency record at 22.1%. *PV Magazine*. 2016.
- <sup>37</sup> Acta Crystallographic. Section A Foundations of Crystallography (ACTA CRYSTALLOGR A). *International Union of Crystallography*.
- <sup>38</sup> Digonnet, MJF. Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Revised and Expanded; Boca Raton: *CRC Press*; 2001.
- <sup>39</sup> Reisfeld R, Jørgensen, CK, Lasers and Excited States of Rare Earths. Berlin Heidelberg: Springer Verlag; 1977.
- <sup>40</sup> Stouwdam JW, Hebbink GA, Huskens J, van Veggel FCJM. Lanthanide-Doped Nanoparticles with Excellent Luminescent. Properties in Organic Media. *Chemistry of Materials*, 2013; **15 (24)**: 4604-4616.
- <sup>41</sup> Blasse G, Grabmaier BC. *Luminescent Materials*. Berlin Heidelberg: Springer Verlag. 1994.
- <sup>42</sup> Zhang H. Ma X, Ji Y, Xu J, Yang D. Single crystalline CdS nanorods fabricated by a novel hydrothermal method. *Chem Phys Lett*. 2003;377:654-657.
- <sup>43</sup> Romano R, Alves L O. Semiconductor/porous silica glass nanocomposites via the single-source precursor approach. *Mater. Research Bull*, 2006;**41**:376.
- <sup>44</sup> Bao C, Jin M, Lu R, Xue P, Zhang Q, Wang D, Zhao Y, Surfactant-ligand co-assited solvothermal technique for the synthesis of different-shaped CdS nanorod-based materials. *J. Solid State Chem*. 2003;175:322-327.
- <sup>45</sup> Bandaranayake RJ, Wen GW, Lin JY, y Sorensen CM. Structural phase behavior in II–VI semiconductor nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 1995; **67(6)**: 831-833.
- <sup>46</sup> Visible Light-Induced Degradation of Methylene Blue in the Presence of Photocatalytic ZnS and CdS Nanoparticles - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: [https://www.researchgate.net/figure/shows-the-XRD-patterns-of-ZnS-and-CdS-nanocrystals-In-this-figure-the-peaks-observed-in\\_fig16\\_233829201](https://www.researchgate.net/figure/shows-the-XRD-patterns-of-ZnS-and-CdS-nanocrystals-In-this-figure-the-peaks-observed-in_fig16_233829201). [accessed 13 Feb, 2019].
- <sup>47</sup> Hai-Tao Guo, Ming-Jie Zhang, Yan-Tao Xu, Xu-Sheng Xiao, Zhi-Yong Yang. Structural evolution study of additions of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and CdS into GeS<sub>2</sub> chalcogenide glass by Raman spectroscopy, *Chinese Physics B*, 2017; **26(10)**: 104208.
- <sup>48</sup> Zhao Rui, Yang Tianye, Yang Luo, Mingyan Chuai, Xiaoxin Wu, Yanyan Zhang, Yanzhang Ma and Zhang Mingzhe. Structural phase transition and photoluminescence properties of wurtzite CdS:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles under high pressure, *RSC Adv*, 2017; **7**: 31433-31440.
- <sup>49</sup> Marquez-Marin,J, Torres Castanedo,C.G, Torres Delgado, G, Aguilar Frutis, M.A, Castanedo Pérez, R, Zelya Ángel O. Very Sharp zinc blende-wurtzite phase transition of CdS nanoparticles. *Superlattices and Microstructures*, 2017; **102**: 442-450.
-



- 
- <sup>50</sup> Christian Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, y Thierry Gacoin. Structural transformations in II-VI semiconductor nanocrystals. *The European Physical Journal D*. 1999; **9(1)**: 565-570.
- <sup>51</sup> López Cabañas, Zoraya Elena. Nanocompositos híbridos orgánicos-inorgánicos con directores de estructura. *Obtención y Estudio de sus propiedades*, 2009.
- <sup>52</sup> H.Murai, T.Abe, J. Matsuda, H.Sato, S.Chiba, Y.Kashiwaba. Improvement in the light emission characteristics of CdS:Cu/CdS diodes. *Applied Surface Science*, 2005; **244(1-4)**: 351-354.
- <sup>53</sup> Parthania D, Sarita, B.S. Rathore. Synthesis, caracterización y photocatalytic of bovine serum albumin capped with cadmium sulfide nanoparticles. *Chalcogenide Lett*. 2011; **8**: 396-404.
- <sup>54</sup> J.A.Ho, Y.-C.Lin, L.-S.Wang, K.-C.Hwang, P.-T.Chou, Carbon nanoparticle –enhanced immunoelectrochemical detection for protein tumor marker with cadmium sulfide biotracers. *Anal. Chem*. 2009; **81**: 1340-1346.
- <sup>55</sup> A.N.Shipway, E.Katz, I.Willner. Nanoparticle arrays on Surface for electronic, optical and sensor applications. *Chem physchem*, 2000; **1**:18-52.
- <sup>56</sup> Battisha I.K, Afify H.H., ABD El Fattah G, y Y. Badr. Raman and photoluminescence studies of pure and Sn-enriched thin films of CdS prepared by spray pyrolysis. *FIZIKA A*. 2002; **11**: 31-42.
- <sup>57</sup> H. Zhao *et al*. The effect of impurities on the doping and VOC of CdTe/CdS thin film solar cells. *Thin Solid Films*. 2009; **517(7)**: 2365-2369.
- <sup>58</sup> Ji Hyun Choi, Sung Hee Jung, Chee Won Chung. Effect of process pressure and substrate temperature on CdS buffer layers deposited by using RF sputtering for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Journal of the Korean Physical Society*, 2016; **68(3)**: 425-430.
- <sup>59</sup> Mondal SP, Ray SK. Cadmium sulfide nanostructures for photovoltaic devices. *Proc.Natl.Acad.Sci. Sect.A.Phys Sci*, 2012; **2**: 21-29.
- <sup>60</sup> D.Lincot, Gary Hodes. Chemical Solution Deposition of Semiconducting and Non-Metallic Films: *Proceedings of the International Symposium The Electrochemical Society*. 2006, ISBN 1-56677-433-0.
- <sup>61</sup> Reisfeld R, Nanosized semiconductor particles in glasses prepared by the sol–gel method: their optical properties and potential uses. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002; **341(1-2)**: 56.
- <sup>62</sup> López Hernández Israel Alejandro. Interacciones excitón-plasmón en superestructuras de CdS-Ag y CdS-Au: Un nuevo conector molecular. Universidad Autónoma de Nuevo León, 2015.
- <sup>63</sup> Kudera S, Carbone L, Manna L, Parak W.J. Growth mechanism, shape and composition control of semiconductor nanocrystals. *Síntesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*, 2008: 1-34.
- <sup>64</sup> Smith R. Low-Field Electroluminescence in Insulating Crystals of Cadmium Sulfide. *Physical Review*. 1957; **105(3)**: 900.
- <sup>65</sup> Egon Wiberg, Arnold Frederick Holleman. *Inorganic Chemistry* 2001, Elsevier, ISBN 0-12-352651-5.
- <sup>66</sup> Hugh MacDonald Smith. *High Performance Pigment*, Wiley-VCH, 2001, ISBN 3-527-30204-2.
-



- 
- <sup>67</sup> N.L. Pickett, P. O'Brien. *Chemical Record*. 2001; 467-479.
- <sup>68</sup> N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, London, Prentice Hall, 1969
- <sup>69</sup> H.T. Grahn, *Introduction to Semiconductor Physics*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. New Jersey, 1999.
- <sup>70</sup> Rossetti R, Brus L, Electron-hole recombination emission as a probe of surface-chemistry in aqueous CdS colloids. *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 4470–4472.
- <sup>71</sup> Alivisatos AP, Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals, *J. Phys. Chem.* 1996; **100**: 13226–13239.
- <sup>72</sup> Brus LE, *J. Chem. Phys. B*, 1984, **80(9)**: 4403.
- <sup>73</sup> R. Dingle, W. Wiegmann, C.H. Henry, *Phys. Rev. Lett*, 1974; **3(14)**: 827.
- <sup>74</sup> Atkins P, De la Palma J. *Physical Chemistry*. Oxford University Press. Oxford, 2002.
- <sup>75</sup> Juárez B. H., Nanopartículas semiconductoras coloidales y aplicaciones, *An. Quím.* 2011; **107(3)**: 229-236.
- <sup>76</sup> De Mello Donegá C, Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals. *Chem. Soc. Rev.* 2011; **40**: 1512–1546.
- <sup>77</sup> L.H. Hung, K.M. Choi, W.Y. Tseng, Y.C. Tan, K. J. Shea, A.P. Lee, *Lab Chip*, 2006, **6**, 174.
- <sup>78</sup> S.H. Xin, P.D. Wang, A. Yin, C. Kim, M. Dobrowolska, J.L. Merz, J.K. Furdyna, *Appl. Phys. Lett.* 1996, **69**, 3884-3886.
- <sup>79</sup> D. Leonard, M. Krishnamurthy, C.M. Reaves, S.P. Denbaars, P.M. Petrof, *Appl. Phys. Lett.* 1993, **63**, 3203-3205.
- <sup>80</sup> E. Kurtz, J. Shen, M. Schmidt, M. Grun, S.K. Hong, D. Litvinov, D. Gerthsen, T. Oka, T. Yao, C. Klingshirn, *Thin Solid Films*, 2000, **367**, 68-74.
- <sup>81</sup> F.C. Frank, J.H. Van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. London A*. 1949, **198**, 205.
- <sup>82</sup> M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.* 1926, **119**, 277.
- <sup>83</sup> I.N. Stranski, V.L. Krastanow, *Akad. Wiss. Lit. Mainz Math.-Natur. Kl. Iib.* 1939, **146**, 797.
- <sup>84</sup> Roco M. C., International perspective on government nanotechnology funding in 2005. *Nanopart. Res.*, 2005, **7**, 707-712.
- <sup>85</sup> Nieto E, Fernandez JF, Duran P, y Moure C, Películas delgadas: fabricación y aplicaciones, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 1994: **33 (5)**: 245-258.
-



- 
- <sup>86</sup> Chavez Rivas F, Rodriguez Iznaga I, and Petranovskii. Caracterización por SEM, EDS y micro-Raman de la influencia de la relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y temperatura de reducción sobre el sistema CuZSM5. *Revista Mexicana de Física*. 2014; **60**: 340-349.
- <sup>87</sup> Skoog Douglas A, Holler F. James, Nieman Timothy A. Principios de Análisis Instrumental, quinta edición, Mc GRAW-HILL, 2001.
- <sup>88</sup> J. Díaz-Reyes *et al.*, *Braz. J. Phys.* 2016; **46**: 612.
- <sup>89</sup> Díaz-Reyes J, Contreras-Rascón JI, Galván-Arellano M, Arias-Cerón JS, Gutiérrez-Arias JEM, Flores-Mena JE, et al. Physical Property Characterization of  $\text{Pb}^{2+}$ -Doped CdS Nanofilms Deposited by Chemical-Bath Deposition at Low Temperature. *Brazilian Journal of Physics*. 2016; **46(6)**: 612-620.
- <sup>90</sup> Singh J. Physics of Semiconductors and Their Heterostructures. New York: McGraw-Hill; 1993.
- <sup>91</sup> Yamaguchi K, Yoshida T, Sugiura T, Minoura H. A Novel Approach for CdS Thin-Film Deposition: Electrochemically Induced Atom-by-Atom Growth of CdS Thin Films from Acidic Chemical Bath. *Journal of Physical Chemistry B*. 1998; **102(48)**: 9677-9686.
- <sup>92</sup> Ziabari AA, Ghodsi FE. Influence of Cu doping and postheat treatment on the microstructure, optical properties and photoluminescence features of sol-gel derived nanostructured CdS thin films. *Journal of Luminescence*. 2013; **141**: 121-129.
- <sup>93</sup> Yamaguchi K, Yoshida T, Sugiura T, Minoura H. A Novel Approach for CdS Thin-Film Deposition: Electrochemically Induced Atom-by-Atom Growth of CdS Thin Films from Acidic Chemical Bath. *Journal of Physical Chemistry B*. 1998; **102(48)**: 9677-9686.
- <sup>94</sup> A. Abdolazadeh Ziabari, F.E. Ghodsi, Growth, characterization and studying of sol-gel derived CdS nanocrystalline thin films incorporated in polyethyleneglycol: Effects of post-heat treatment. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, **105**, 249-262.
- <sup>95</sup> Murugadoss G. Synthesis of high quality and monodisperse CdS: $\text{Mn}^{2+}$ /ZnS and CdS: $\text{Mn}^{2+}$ /CdS core-shell nanoparticles. *Superlattices and Microstructures*. 2012; **52(5)**: 1026-1042.
- <sup>96</sup> Guglielmi M, Martucci A, Fick J, Vitrant G. Preparation and Characterization of  $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  and  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  Quantum Dots and Doped Thin Films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1998; **11(3)**: 229-240.
- <sup>97</sup> J. A. Dean. Handbook of Chemistry. McGraw Hill Book Co., Beijing, 1999.
- <sup>98</sup> N. A. Lange, J. A. Dean. Handbook of Chemistry, 13th Ed. New York: McGraw-Hill. 1987.
- <sup>99</sup> Jing L, Sun X, Xin B, Wang B, Cai W, Fu H. The preparation and characterization of La doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and their photocatalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry*. 2004; **177**: 3375-3382.
- <sup>100</sup> Díaz-Reyes J, Contreras-Rascón JI, Arias-Cerón JS, Sánchez-Ramírez JF, Galván-Arellano M, Martínez-Juárez J, *et al.* Structural and optical characterisation of CdSe $_1$ -ySy. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015; **37**: 199-206.
-



- 
- <sup>101</sup> Díaz-Reyes J, Contreras-Rascón JI, Galván-Arellano M, Arias-Cerón JS, Gutiérrez-Arias JEM, Flores-Mena JE, *et al.* Physical Property Characterization of  $\text{Pb}^{2+}$ -Doped CdS Nanofilms Deposited by Chemical-Bath Deposition at Low Temperature. *Brazilian Journal of Physics*. 2016; **46(6)**: 612-620.
- <sup>102</sup> Singh J. Physics of Semiconductors and Their Heterostructures. New York: McGraw-Hill; 1993.
- <sup>103</sup> M. Froment, M.C. Bernard, R. Cortes, B. Makili, and D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, 1995; **142**: 2642.
- <sup>104</sup> V. Sivasubramanian, A.K. Arora, M. Premila, C.S. Sundar, and V.S. Sastry,; Low-dimensional Systems and Nanostructures, *Physica E*, 2006; **31**: 93.
- <sup>105</sup> C. Hu, X. Zeng, J. Cui, H. Chen, and J. Lu, *J. Phys. Chem. C*, 2013; **117**: 20998.
- <sup>106</sup> S. Kar, B. Satpati, P.V. Satyam, and S. Chaudhuri, *J. Phys. Chem. B*, 2005; **109**: 19134.]
- <sup>107</sup> V.M. Dzhagan, I. Lokteva, M. Ya. Valakh, O.E. Raevska, J. Kolny-Olesiak, and D.R.T. Zahn, *J. Appl. Phys*, 2009; **106**: 084318.
- <sup>108</sup> F. Comas, N. Studart, and G.E. Marques, *Solid State Commun*, 2004; **130**: 477.
- <sup>109</sup> H. Lange, M. Artemyev, U. Woggon, and C. Thomsen, *Nanotechnology*, 2009; **20**: 045101.
- <sup>110</sup> H.M. Fan, *et al*, *Appl. Phys. Lett*, 2007; **91**: 171911.
- <sup>111</sup> G.D. Smith, S. Firth, R.J.H. Clark, and M. Cardona, *J. Appl. Phys*, 2002; **92**:4375.
- <sup>112</sup> G.A. de Wijs, and R.A. de Groot, *Electrochim. Acta*, 2001; **46**: 1989.
- <sup>113</sup> B.G. Potter Jr., and J.H. Simmons, *J. Appl. Phys*, 1990; **68**: 1218.
- <sup>114</sup> L. Katsikas, A. Eychemüller, M. Giersig, and H. Weller, *Chem. Phys. Lett*, 1999; **172**: 201.
- <sup>115</sup> J. Díaz-Reyes *et al*, *Braz. J. Phys*, 2016; **46**: 612.
- <sup>116</sup> D.J. Seo, *J. Korean, Phys. Soc*, 2004; **45**: 1575.
- <sup>117</sup> B.J. Jin, H.S. Woo, S. Im, S.H. Bae, and S.Y. Lee, *Appl. Surf. Sci*, 2001; **169/170**: 521.
- <sup>118</sup> F. Gemain, I.C. Robin, S. Renet, and S. Bernardi, *Phys. Status Solidi C*, 2012; **9**: 1740.
- <sup>119</sup> P.H. Jefferson *et al.*, *Appl. Phys. Lett*, 2008; **92**: 022101.
- <sup>120</sup> K. Mochizuki, M. Satoh, and K. Igaki, *Jpn. J. Appl. Phys*, 1983; **22**: 1414.
- <sup>121</sup> A. E. Abken, D. P. Halliday, and K. Durose, *J. Appl. Phys*, 2009; **105**: 064515.
- <sup>122</sup> F. Gemain, I.C. Robin, S. Renet, and S. Bernardi, *Phys. Status Solidi C*, 2012; **9**: 1740.
- <sup>123</sup> A. Patra *et al*, *J. Phys. Chem. B*, 1999; **103**: 3361.
- <sup>124</sup> F. Gemain, I.C. Robin, S. Renet, and S. Bernardi, *Phys. Status Solidi C*, 2012; **9**: 1740.
-



<sup>125</sup> T. Hayakawa, S.T. Slevan, and M. Nogami, *Appl. Phys. Lett.*, 1999; **74**: 1513.

<sup>126</sup> K. Singh, S. Kumar, N.K. Verma, and H.S. Bhatti, *J. Nanopart. Res.*, 2009; **11**: 1017.

<sup>127</sup> Eu.J. Del Castillo, V.D. Rodríguez, A.C. Yanes, J. Méndez-Ramos, and M.E. Torres, *Nanotechnology*, 2005; **16**: S300.

<sup>128</sup> R. Reisfeld, M. Gaft, T. Saridarov, G. Panczer, and M. Zelner, *Mater. Lett.* 2000; **45**: 154.