



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y
TECNOLOGÍA AVANZADA**

**SINTESIS DE NANOPARTICULAS
SEMICONDUCTORAS RECUBIERTAS CON
ALMIDÓN**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

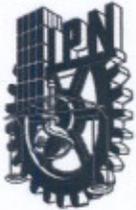
DOCTOR EN TECNOLOGÍA AVANZADA

PRESENTA:

Patricia Rodríguez Fragoso



México, D. F., Junio del 2008.



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México D. F. siendo las 11:00 horas del día 25 del mes de junio del 2008 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-LEGARIA para examinar la tesis de grado titulada:
Síntesis de nanopartículas semiconductoras recubiertas con almidón

Presentada por el alumno:

Rodríguez
Apellido paterno

Fragoso
materno

Patricia
nombre(s)

Con registro:

B	0	4	1	0	3	3
---	---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de: Doctor en Tecnología Avanzada

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

LA COMISION REVISORA

Director de tesis

Dr. Eduardo San Martín Martínez

Dr. Gerardo González de la Cruz

Dr. Edilso Reguera Ruiz

Dr. Orlando Zelaya Angel

Dr. José Antonio Calderón Arenas

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora

SECRETARIA DE INVESTIGACION EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA
DEL IPN



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de **México D. F.** el día **09** del mes de **Junio** del año **2008**, el (la) que suscribe **Patricia Rodríguez Fragoso** alumno (a) del Programa de **Doctorado en Tecnología Avanzada** con número de registro **B041033**, adscrito a **Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada**, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de: **Dr. Gerardo González de la Cruz y Dr. Eduardo San Martín Martínez**, y cede los derechos del trabajo intitulado **“Síntesis de nanopartículas semiconductoras recubiertas con almidón”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

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

Patricia Rodríguez Fragoso
Nombre y firma

AGRADECIMIENTOS

A mis hijos: **Marco Edwin y Ricardo Sebastian**

Por el gran amor que siempre me brindan y que me impulsa para salvar obstáculos muy difíciles y seguir adelante

Gracias.

A mis padres: **Carlos y Rafaela**

Que por ustedes soy, lo que soy;
Sus consejos y enseñanzas me han traído aquí.

No soy más que una imagen que;
ustedes han formado con muchos sacrificios.

Por su incondicional apoyo y confianza.

Cualquier palabra que pueda expresar,
sería nada, comparada con el gran cariño
y agradecimiento que siento por ustedes.

Gracias.

A mis hermanos: **Ma. Eugenia, Gloria, Carlos y Lourdes**

En especial a la memoria de mi hermano **Víctor Federico.**

Por su gran cariño, estímulo y apoyo brindado.

A todos mis sobrinos: Con cariño.

Quiero agradecer en especial a mi asesor el Dr. Gerardo González de la Cruz por impulsar mi formación científica, por su acertada dirección en la realización de esta tesis, por su incondicional ayuda y comprensión, por sus consejos, comentarios y su amistad.

Agradezco al Dr. Eduardo San Martín M. por la dirección en la realización de esta tesis, por su incondicional apoyo y comprensión, por sus consejos, comentarios y su amistad.

A los doctores Orlando Zelaya Angel y Julio Mendoza Alvarez, quienes siempre me demostraron su buena disposición, ayuda y confianza para que continuara mis estudios de postgrado.

A los doctores Edilso Reguera Ruiz, J. Antonio Calderón Arenas, Sergio A. Tomas Velásquez y Alfredo Cruz Orea agradezco sus comentarios y sugerencias.

A Leticia Cardona Gómez, por su extraordinaria atención, ayuda y apoyo desinteresado que me ha brindado y su amistad.

Al grupo de trabajo que conforman el Programa en Tecnología Avanzada: Ing. Pablo Méndez Ortiz, C. P. Horacio Ortiz Cárdenas, Laura Vega Haro y Andrés por sus finísimas atenciones, ayuda y asesoría, por su comprensión y amistad.

A todo el personal administrativo y técnico que conforman la comunidad del **CICATA-IPN Legaria**, por sus amables servicios prestados a una servidora y a este centro de investigación.

En particular a los Investigadores de la Sección de Física del Estado Sólido del Departamento de Física del **CINVESTAV-IPN** por el asesoramiento teórico y experimental proporcionado para la realización de esta tesis.

Agradezco también al *CONACyT* por el apoyo económico que me otorgó durante mis estudios de Doctorado.

CONTENIDO

Resumen	iv
Abstract	v
Lista de Figuras	viii
Lista de Tablas	xi
Introducción	1
Capítulo 1. Estado del arte	4
1.1. Nanopartículas Semiconductoras	9
1.2. Efectos de Confinamiento Cuántico	11
1.3. Métodos de Síntesis de Nanopartículas	16
1.3.1. Procesado “top-down”	16
1.3.2. Síntesis “bottom-up”	17
1.3.3. Síntesis Química	18
1.3.4. Síntesis Coloidal	19
1.4. Aplicaciones de las Nanopartículas Semiconductoras	19
Capítulo 2. Técnicas Experimentales	27
2.1. Síntesis de Nanopartículas Semiconductoras	27
2.1.1. Sulfuro de Cadmio Volumétrico	28
2.1.2. Agente de Pasivación (Almidón)	29
2.2. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	32
2.3. Difracción de Rayos X	35
2.3.1. Formula Debye-Scherrer	37
2.4. Espectroscopia Fotoacústica (PAS)	40
2.4.1. Casos Especiales	44
2.4.1.1. Sólidos Ópticamente Transparentes	44
2.4.1.1.A. Sólidos Térmicamente Delgados	44
2.4.1.1.B. Sólidos Térmicamente Gruesos	44
2.4.1.2. Sólidos Ópticamente Opacos	45
2.4.1.2.A. Sólidos Térmicamente Delgados	45
2.4.1.2.B. Sólidos Térmicamente Gruesos	45
2.5. Fotoluminiscencia	46
2.5.1. Transición Banda-Banda	49
2.5.2. Transición Banda-Impureza	49
2.5.3. Transición Excitónica	50
2.5.4. Transición Directa	51
2.5.5. Transición de Excitones Ligados	51
2.6. Espectroscopia Raman	52

2.6.1 Descripción Clásica de la Dispersión Rayleigh y Raman	55
2.6.2. Dispersión Raman Resonante	56
Capítulo 3. Desarrollo Experimental	59
3.1. Síntesis de Nanopartículas Semiconductoras de CdS	59
3.1.1. Reactivos	59
3.1.2. Equipos de Laboratorio	59
3.1.3. Metodología	59
3.2. Caracterización Estructural y Óptica	61
3.2.1. Microscopia Electrónica de Transmisión	61
3.2.2. Difracción de Rayos X	61
3.2.3. Espectroscopía Fotoacústica	62
3.2.4. Fotoluminiscencia	63
3.2.5. Espectroscopia Raman	64
Capítulo 4. Discusión y Resultados	65
4.1. Síntesis de Sulfuro de Cadmio (CdS)	65
4.1.1. Formación de Nanopartículas Semiconductoras de CdS	66
4.2. Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución	69
4.3. Difracción de Rayos X	76
4.4. Espectroscopia Fotoacústica	80
4.5. Fotoluminiscencia	86
4.6. Espectroscopia Raman	91
Conclusiones	98
Referencias	100

Lista de figuras

1.1	La figura compara el tamaño de nanoestructuras en relación con otros objetos.	4
1.2	El Microscopio de Efecto Túnel permite observar la posición de los átomos y sus propiedades electrónicas.	6
1.3	Molécula de C ₆₀ constituida por 60 átomos de carbono ubicados en los vértices de 20 hexágonos y 12 pentágonos, exactamente igual a la pelota de fútbol.	6
1.4	Nanotubos de Carbono presentan propiedades mecánicas únicas, son los materiales más resistentes y flexibles.	7
1.5	El transporte de carga libre en un semiconductor tiene una relación de dispersión parabólica ($E(k) \propto k^2$). En una nanopartícula las cargas están confinadas en un pequeño volumen. Modelo de un pozo de potencial infinito con un ancho d. Donde el ancho d corresponde al pozo de potencial de la nanopartícula.	10
1.6	Energía de bandas en un semiconductor.	11
1.7	Densidad de estados de un semiconductor para diferentes sistemas (volumétrico, 2 y 0 dimensiones).	13
1.8	Dependencia del tamaño de la nanopartícula en función de su $E_g(d)$.	15
1.9	La manipulación de los átomos mediante técnicas de Litografía.	16
1.10	La autoorganización de puntos cuánticos obtenidos mediante el método de Stranski-Krastanov.	17
1.11	Espectro de absorción de nanopartículas de CdS de diferente tamaño.	20
1.12	Espectro de emisión de diversas nanopartículas a diferentes tamaños: Serie azul CdSe (2.1, 2.4, 3.1, 3.6, 4.6 nm). Serie verde InP (3.0, 3.5, 4.6 nm). Serie roja InAs (2.8, 3.6, 4.6, 6.0 nm).	20
1.13	Nanopartículas de CdSe recubiertas con ZnS encapsuladas en micelas de fosfolípidos y acopladas a ADN.	22
1.14	Esquema de sensor propuesto para la técnica de Transferencia de energía por resonancia de fluorescencia.	24
1.15	Estructura de una nanopartícula semiconductor bioconjugada utilizada en estudios de cáncer <i>in vivo</i> .	25
1.16	Imágenes de ratones con tumores de cáncer <i>in vivo</i> .	25
1.17	Imágenes para el mapeo del SLN en el colon de porcinos.	26
2.1	Estructura de banda directa para el CdS.	28
2.2	Estructuras cristalinas del CdS: a. Fase cúbica, b. Fase hexagonal.	29
2.3	Estructura lineal de la amilosa.	30
2.4	Estructura de la hélice de la amilosa.	31
2.5	Estructura de la amilopectina.	32
2.6	Representación esquemática de los componentes principales de un microscopio electrónico típico. El cañón electrónico se encuentra en lo alto de la columna, C1 y C2 son las dos lentes condensadoras. La	34

	muestra se encuentra en un sujetador entre la segunda lente condensadora y la lente objetiva O. A continuación se tiene la lente intermedia I. La lente proyectora P forma la imagen final sobre la pantalla fluorescente. Una cámara fotográfica se encuentra debajo de la pantalla y permite registrar la imagen.	
2.7	Difracción de rayos X en los planos cristalinos de un sólido.	36
2.8	Dispersión de un número finito de planos cristalinos equidistantes de un sólido.	38
2.9	FWHM para un cristal finito (izquierda) y para un cristal infinito (derecha).	39
2.10	Celda fotoacústica cerrada convencional.	41
2.11	Estructura de bandas de un semiconductor (a) banda prohibida directa, (b) banda prohibida indirecta.	47
2.12	El diagrama presenta los procesos durante la generación par electrón-hueco: 1) absorción. 2) termalización. 3) difusión. 4) recombinación.	48
2.13	El diagrama presenta los procesos de recombinación mas comunes que pueden ocurrir en un semiconductor. 1. Transición banda-banda. 2. Banda de conducción-nivel aceptor. 3. Nivel donador-banda de valencia. 4. Nivel donador-nivel aceptor. 5. Excitónica.	48
2.14	Representación esquemática de la dispersión de luz.	53
2.15	Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman. Nótese los diferentes mecanismos de la (a) Dispersión Stokes, (b) Dispersión Anti-Stokes. La molécula permanece momentáneamente en un nivel de energía más alto (estado virtual). Para posteriormente llegar a su estado final.	54
2.16	Ejemplo del cambio de polarizabilidad de la molécula de dióxido de carbono. Cualitativamente se puede visualizar como un cambio en la nube electrónica.	55
2.17	Proceso de Dispersión Raman Resonante.	58
3.1	Difractómetro de rayos X.	61
3.2	Esquema del sistema de espectroscopia fotoacústica.	62
3.3	Esquema del montaje experimental de la técnica de fotoluminiscencia.	63
3.4	Espectrofotómetro Raman.	64
4.1	Preparación de nanopartículas coloidales de oro.	67
4.2	Preparación de glicon nanopartículas de CdS.	67
4.3	Preparación de nanopartículas semiconductoras de CdS.	68
4.4	Imagen de alta resolución de nanopartículas semiconductoras de CdS.	69
4.5	Imagen de alta resolución de nanopartículas semiconductoras de CdS aglomeradas e inmersas en la matriz de almidón.	69
4.6	Imagen de alta resolución de nanopartículas semiconductoras de CdS.	70
4.7	Porcentaje de la superficie de los átomos que cambia con el tamaño del diámetro de los aglomerados de Paladio.	71
4.8	Figura esquemática que muestra las nuevas superficies cuando el sólido es dividido en dos pedazos equivalentes.	73
4.9	Representación esquemática de una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc): (a) 100, (b) 110 y (c) 111.	73
4.10	Representación esquemática de la estabilización electroestérica de partículas cargadas con polímeros no iónicos.	74
4.11	Espectro de difracción de rayos X de CdS obtenido por la técnica CBD.	77
4.12	Espectro de difracción de rayos X del almidón.	77

4.13	Espectro de difracción de rayos X de nanopartículas semiconductoras de CdS a diferente concentración de almidón.	78
4.14	Espectro de difracción de rayos X de nanopartículas semiconductoras de CdS sintetizadas a diferente pH.	79
4.15	Espectro de difracción de rayos X de nanopartículas semiconductoras de CdS sintetizadas a diferente tiempo.	79
4.16	Espectro de fotoacústica para el CdS obtenido por la técnica CBD.	81
4.17	Grafica de $(SF \cdot E)^2$ en función de E para el CdS obtenido por la técnica CBD.	82
4.18	Espectro de absorción fotoacústica para nanopartículas semiconductoras de CdS sintetizadas a diferente concentración de almidón.	83
4.19	Espectro de absorción fotoacústica para nanopartículas semiconductoras de CdS sintetizadas a diferente pH.	84
4.20	Espectro de absorción fotoacústica para nanopartículas semiconductoras de CdS sintetizadas a diferente tiempo.	85
4.21	Espectro de fotoluminiscencia para el CdS obtenido por la técnica de CBD.	87
4.22	Espectro de fotoluminiscencia para el almidón.	87
4.23	Espectro de fotoluminiscencia para nanopartículas semiconductoras de CdS obtenidas a diferente concentración de almidón.	88
4.24	Espectro de fotoluminiscencia para nanopartículas semiconductoras de CdS obtenidas a diferente pH.	89
4.25	Espectro de fotoluminiscencia para nanopartículas semiconductoras de CdS obtenidas a diferente tiempo.	90
4.26	Espectro de fotoluminiscencia a diferentes temperaturas de medición en nanopartículas semiconductoras de CdS sintetizadas a pH 11.	90
4.27	Espectro de fotoluminiscencia de nanopartículas semiconductoras de CdS sintetizadas a pH 11 y a una temperatura de medición de 300 °K	91
4.28	Espectro Raman para CdS obtenido por la técnica de CBD.	92
4.29	Espectro Raman para el almidón utilizado como agente de pasivación.	92
4.30	Espectro Raman para nanopartículas semiconductoras de CdS obtenidas a diferente concentración de almidón.	93
4.31	Espectro Raman para nanopartículas semiconductoras de CdS obtenidas a diferente pH.	94
4.32	Espectro Raman para nanopartículas semiconductoras de CdS obtenidas a diferente tiempo.	94

Lista de tablas

2.1	Propiedades físicas del CdS	29
3.1	Condiciones experimentales para cada serie de muestras sintetizadas	60
4.1	Variación de la energía superficial con el tamaño de partícula	71
4.2	Valores estimados del tamaño de nanopartículas de CdS para las tres series de muestras	80
4.3	Valores del ancho de energía prohibida para las tres series de muestras	85
4.4	Valores estimados del tamaño de nanopartículas de CdS para las tres series de muestras	86
4.5	Valores estimados del tamaño de nanopartículas de CdS para las tres series de muestras	95

RESUMEN

Los efectos de confinamiento cuántico en nanopartículas semiconductoras son conocidos debido a que sus propiedades ópticas y eléctricas son significativamente diferentes a las de los materiales volumétricos, particularmente cuando las dimensiones físicas son reducidas a un espacio característico conocido como el diámetro de Bohr del excitón.

Estas nanopartículas semiconductoras (también llamados puntos cuánticos) son interesantes debido a sus aspectos básicos así como sus aplicaciones permisibles en dispositivos. Las nanopartículas semiconductoras han sido intensamente estudiadas a causa de sus características únicas que involucran la aplicación por sus propiedades ópticas, catalíticas, magnéticas y electrónicas. Especialmente, los nanocristales semiconductores que prometen tener una enorme y versátil aplicación como marcadores biológicos. Con los recientes avances en la síntesis de estos materiales se ha logrado la generación de fluoróforos semiconductores luminicentes, sensibles, extremadamente foto-estables y biocompatibles.

Muchos métodos de síntesis de nanopartículas semiconductoras han sido desarrollados sin utilizar un apropiado soporte que ocasiona la formación de agregados indeseables de las nanopartículas semiconductoras debido a su alta energía superficial, reduciendo el área superficial y restringiendo el control sobre el tamaño de partícula. Para vencer este problema, las nanopartículas semiconductoras han sido inmobilizadas en soportes sólidos, como por ejemplo, en películas de SiO_2 , en una matriz de cristal transparente, y en polímeros compuestos. Las nanopartículas semiconductoras pueden ser recubiertas con polímeros que tengan grupos polares como el SO_3^- y OH^- para que actúen como puntos de coordinación en la agregación de iones de cadmio. El polímero surfactante tiene que ser cuidadosamente seleccionado, ya que influye considerablemente en el tamaño y morfología de la nanopartícula.

El propósito del presente trabajo es desarrollar un método simple y efectivo con un buen control en la preparación de nanopartículas de CdS con tamaño uniforme utilizando almidón como agente de pasivación en solución acuosa. Las muestras de las nanopartículas semiconductoras de CdS fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta resolución, Difracción de rayos X, Espectroscopía Fotoacústica, Espectroscopía Raman y Fotoluminiscencia. Los resultados muestran que las nanopartículas son estables y de tamaño controlable.

ABSTRACT

Quantum confined effects in semiconductor nanoparticles are known to make their optical and electrical properties significantly different from those of the bulk material, particularly when physical dimensions are reduced close to characteristic length known as the exciton Bohr diameter.

These semiconductor nanoparticles (also known as quantum dots) are interesting due to their fundamental aspects as well as their potential for device applications. Because of these unique characteristics, semiconductor nanoparticles are being intensively studied with applications involving optical, catalytic, magnetic or electronic properties. Especially, semiconductor nanocrystals hold immense promise as versatile labels for biological applications. Recent advances in the synthesis of these materials have resulted in the generation of bright, sensitive, extremely photo-stable and biocompatible semiconductor fluorophores.

Many synthesis methods for semiconductor nanoparticles have been developed without a suitable support, it is undesirable since semiconductor nanoparticles aggregate due to the high surface energy, reducing surface area and restricting control over particle size. To overcome this problem, semiconductor nanoparticles have been immobilized on solid supports, e.g. SiO₂ films, transparent glass matrix, and polymer composites. The semiconductor nanoparticles can be protected by polymers, with polar groups such as SO₃⁻ and OH⁻, which can act as the coordination sites for cadmium ion aggregation. The protective polymer has to be carefully selected, since it can profoundly influence the particle sizes and morphologies of the resulting nanoparticles.

The purpose of the present work is to develop an effective one-step method for the preparation of well controlled and uniform particle sizes of CdS nanoparticles using starch as capping agent in an aqueous solution. The obtained CdS nanoparticles were characterized by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray Diffraction (XRD), Photoacoustic spectroscopy (PAS), Raman spectroscopy and Photoluminescence (PL). The results show that this system is mild, simple, stable and controllable.

1. INTRODUCCION

El interés por las nanoestructuras semiconductoras empezó en la década de los 60s, sin embargo, la investigación y caracterización de los materiales sólidos es una tarea compleja que requiere de equipos de medición precisos y una teoría adecuada para la interpretación de los datos experimentales. Puede decirse que en los años 70s comienza la investigación intensa de estos sistemas, y fue en la década de los 80s que los avances de la tecnología hicieron posible la creación de sistemas con confinamiento adicional como son: los alambres y puntos cuánticos (1 y 0 dimensiones). Sin embargo los puntos cuánticos resultaron ser más complejos y difíciles de controlar, de manera que en la actualidad continúan siendo objeto de investigación.

El presente trabajo pretende hacer una aportación al conocimiento de nanoestructuras semiconductoras, en específico a nanopartículas semiconductoras de sulfuro de cadmio, su síntesis, obtención y propiedades. Estos materiales son de gran importancia debido a que sus propiedades físicas y químicas dependen fuertemente de sus dimensiones. La reducción de estos materiales se ha encontrado que están en un rango dimensional del mismo orden de magnitud que las distancias del ordenamiento entre planos atómicos de un material sólido, lo cual nos lleva a estudiarlos desde un punto de vista de la mecánica cuántica.

Los semiconductores en la escala de nanómetros, también conocidos como puntos cuánticos (QD's por sus siglas en inglés), son caracterizados porque el movimiento de los electrones y huecos esta restringido en las tres direcciones, por lo tanto la energía de los portadores de carga esta totalmente cuantizada en las tres direcciones, esto es un sistema electrónico en cero dimensiones. Debido a la estructura discreta de los niveles de energía en las nanopartículas semiconductoras, al incremento en la relación superficie volumen, la energía de relajación de los portadores de carga y la dinámica de recombinación del par electrón-hueco son significativamente diferentes a las del semiconductor en tres dimensiones [1].

Las técnicas de crecimiento epitaxial como la de Stranski-Krastanov han sido ampliamente utilizadas en la preparación de puntos cuánticos autoensamblados del grupo III-V con un tamaño del orden de 10nm. Un método alternativo para la fabricación de puntos cuánticos de alta calidad en cuanto a uniformidad y composición es por medio de la síntesis química la cual consiste en la nucleación del semiconductor en la presencia de un material orgánico el cual actúa como surfactante recubriendo a la

nanopartícula semiconductor [2]. Con este método se han obtenido nanopartículas semiconductoras del grupo II-VI de forma esférica del orden de 1-10nm.

Debido a la restricción espacial del movimiento del electrón y el hueco, la absorción óptica de nanopartículas semiconductoras se desplaza hacia energías mayores, es decir que el ancho de la banda de energía prohibida E_g aumenta cuando el tamaño de la partícula decrece, esto es conocido como confinamiento cuántico.

Una de las peculiaridades más importante es la emisión de radiación en el visible con diferente longitud de onda dependiendo del tamaño de la nanopartícula semiconductor. Este fenómeno hace que las nanopartículas semiconductoras sean estructuras versátiles ya que en la actualidad son usados en medicina como marcadores moleculares y en electrónica como dispositivos emisores de luz.

El principal objetivo de este trabajo ha sido desarrollar la metodología para la síntesis y obtención de las nanopartículas semiconductoras de CdS inmersas en una matriz de almidón mediante el método de Deposición por Baño Químico (CBD por sus siglas en inglés) que es una técnica simple y versátil ampliamente utilizada para la obtención de semiconductores.

Así como realizar la caracterización estructural y óptica de las nanopartículas semiconductoras mediante las técnicas de Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), Difracción de rayos X (XRD), Espectroscopia Fotoacústica, Espectroscopia Raman y Fotoluminiscencia.

El trabajo se divide en 4 capítulos, los cuales se estructuran de la siguiente manera:

En el capítulo 1 de este trabajo se ofrece una extensa perspectiva en el avance de las investigaciones y conocimientos acumulados sobre la síntesis, obtención y aplicaciones de las nanoestructuras, específicamente, acerca de las nanopartículas semiconductoras.

En el capítulo 2 se presentan los fundamentos básicos de las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo. Los fundamentos teóricos de cualquier técnica de caracterización nos proporcionan una visión acerca de la información que podemos obtener sobre cualquier material para el mejor entendimiento e interpretación de resultados.

En el capítulo 3 se presenta la metodología para la síntesis y obtención de las nanopartículas semiconductoras de CdS utilizando almidón como agente de pasivación. Las condiciones empleadas en cada una de las diferentes series de muestras. Los

equipos utilizados para la caracterización estructural y óptica, así como la preparación de las muestras para cada técnica.

En el capítulo 4 se presentan los resultados experimentales de la caracterización estructural y óptica de las diferentes series de muestras de nanopartículas semiconductoras de CdS obtenidas en la síntesis y la discusión de resultados.

Los resultados que aquí se presentan han sido publicados en:

“Synthesis and spectral properties of starch capped CdS nanoparticles in aqueous solution.”

P. Rodríguez, N. Muñoz-Aguirre, E. San Martín Martínez, G. González de la Cruz, S. A. Tomas and O. Zelaya-Angel

J. of Crystal Growth 310, (2008), 160-164.

“Formation of CdS nanoparticles using starch as capping agent”

P. Rodríguez, N. Muñoz-Aguirre, E. San Martín Martínez, G. González de la Cruz, O. Zelaya-Angel and J. Mendoza-Alvarez

Appl. Surface Science, in Press, (2008).

CAPITULO 1

La naturaleza depende fundamentalmente de estructuras y procesos que se realizan a nivel nanométrico. Las nanopartículas específicamente, han existido por cientos de años, como por ejemplo: las partículas de humo que se encuentran libres en la naturaleza como subproducto de la combustión; la leche es una solución coloidal que contiene proteínas altamente sofisticadas que actúan como una envoltura que permite la dispersión de las moléculas de grasa; las nanopartículas de oro y plata (menores a 100 nm) han sido usadas como pigmentos en porcelanas y cerámicos; productos químicos como los polímeros (moléculas formadas por cientos o miles de sub-unidades a nivel nanométrico) han sido fabricados mediante procesos químicos, y mas recientemente la creación de dispositivos mas sofisticados como los chips de las computadoras [3].

Por su parte la nanociencia estudia los fenómenos y manipulación de materiales a una escala atómica, molecular y macromolecular en la que las propiedades difieren significativamente de las observadas a gran escala (<100 nm). La nanotecnología se encarga de diseñar, conformar, sintetizar materiales a través del control de materiales a un nivel nanométrico (10^{-9} m) para construir nanopartículas y nanoestructuras, así como la aplicación de estos nanomateriales y sistemas funcionales a través del control de estos [3]. Para darnos una idea de las dimensiones de estos materiales (Fig. 1.1), empezaremos por recordar cuánto es un nanómetro, un nanómetro es aproximadamente la longitud de 10 átomos de hidrogeno o 5 átomos de silicio.

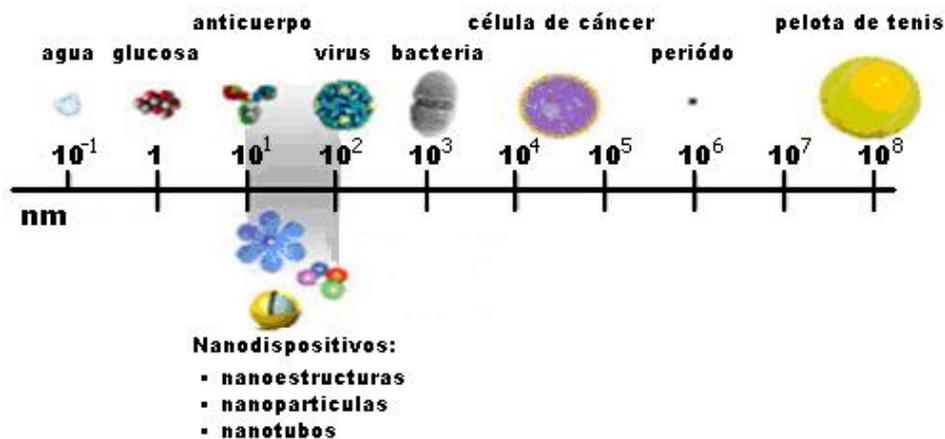


Figura 1.1. La figura compara el tamaño de nanoestructuras en relación con otros objetos

Las nanopartículas pueden ser entre cien y diez mil veces más pequeñas que las células humanas. Su tamaño es similar al de las moléculas biológicas más grandes, como las enzimas o las proteínas. Las nanopartículas menores a 50 nm pueden entrar fácilmente a cualquier célula, mientras que aquellas menores a 20 nm pueden moverse por fuera de los vasos sanguíneos y circular por todo el cuerpo.

Richard Feynman, fue quien sugirió por primera vez en 1959, la posibilidad de construir materiales y dispositivos a escala atómica y molecular [4]. En la década de los 1960s fueron desarrollados los fluidos magnéticos, también llamados ferro-fluidos, son nanopartículas magnéticas dispersas en líquidos que poseen interesantes propiedades y aplicaciones en la presencia de un campo magnético. Estas nanopartículas fueron obtenidas por el proceso de molienda mecánica en presencia de un agente activo superficial (surfactante). La existencia de números mágicos en la estructura de nanopartículas metálicas, fueron obtenidos mediante estudios de espectroscopia de masas en los años 1970s. En 1974, Norio Taniguchi utilizó el término “nanotecnología” en relación con la fabricación de productos mediante métodos mecánicos [4]. Durante los años 70s, en los laboratorios Bell e IBM se inició el desarrollo de sistemas en electrónica de baja dimensionalidad al fabricar el primer sistema bidimensional en un dispositivo Metal-Oxido-Semiconductor (MOS por sus siglas en inglés) y posteriormente en pozos cuánticos semiconductores, QWs (quantum wells, por sus siglas en inglés), mediante la técnica de crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE) obteniendo películas delgadas semiconductoras del orden de varias decenas de angstroms (10^{-8} m).

Desde el inicio de la década de los 1980s se realizó un notable avance en las investigaciones a nivel manométrico cuando se desarrollaron métodos apropiados para la fabricación de nanoestructuras. En 1981, se utilizó un láser para vaporizar metales en un plasma caliente, donde el vapor fue transportado y enfriado por una corriente de gas de Helio, con este método de vaporización por láser se obtuvieron aglomerados metálicos. En 1982, dos científicos rusos Ekimov y Omushchenko realizaron la primera observación del confinamiento cuántico [5].

Heinrich Rohrer y Gerd Binnig dieron a conocer el microscopio de efecto túnel (STM, Scanning Tunnel Microscope, por sus siglas en inglés) que permitió por primera vez observar superficies con resolución atómica; por ello recibieron el Premio Nóbel de Física en 1986, junto con Ernst Ruska quien contribuyó a su perfeccionamiento, estableciendo un gran avance en la investigación y manipulación atómica [6] (Fig. 1.2).

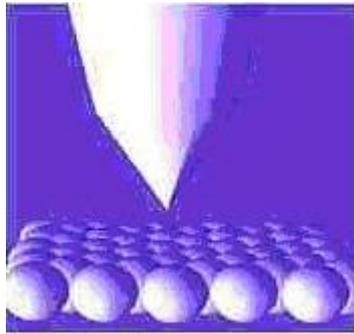


Figura 1.2. El Microscopio de Efecto Túnel permite observar la posición de los átomos y sus propiedades electrónicas

Richard Smalley, Robert Curl y Harold Kroto en 1985, descubrieron la existencia de un tipo de molécula de carbono hasta entonces desconocida (Fig. 1.3), pues sólo se conocían tres tipos: diamante, grafito y amorfo, a esta molécula la llamaron fullereno que se compone de 60 átomos de carbón, y tiene la forma de una pelota de fútbol.

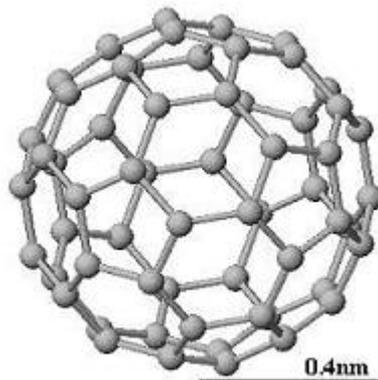


Figura 1.3. Molécula de C₆₀ constituida por 60 átomos de carbono ubicados en los vértices de 20 hexágonos y 12 pentágonos, exactamente igual a la pelota de fútbol.

En 1996 demostraron que estas moléculas tienen la propiedad de ser super-conductivas, altamente estables, capaces de soportar altas temperaturas y presión, por lo que obtuvieron el Premio Nóbel de Química. Aún se desconoce porque los átomos de carbono de esta molécula tienen la capacidad de reaccionar con otros átomos y moléculas manteniendo su estructura y forma estable. Sin embargo los investigadores

advirtieron la posibilidad de formar moléculas que pudieran ser adheridas a los fullerenos para diversos propósitos [5].

En 1986, Eric Drexler publica el libro titulado *Engines of Creation: The Coming era of Nanotechnology*, en el desarrolla la idea de máquinas moleculares, basado en los avances de la ingeniería molecular, Drexler plantea la posibilidad de que robots realicen tareas similares como las que hace el ADN al sintetizar proteínas y que sean capaces de desarrollar funciones específicas [7]. En 1987, B. J. van Wees y H. van Houten observaron por primera vez el efecto del confinamiento de la conductancia de los nanocontactos metálicos. En esta época también se desarrollaron técnicas como la litografía por haz de electrones para la fabricación de dispositivos nanoelectrónicos y nanomecánicos, los cuales son capaces de producir estructuras del orden de 10 nm.

En 1991, Sumio Iijima descubrió los nanotubos de carbono, que consiguió reproducir artificialmente en 1993; y que también presentan propiedades físicas y químicas novedosas asociadas a su tamaño (Fig. 1.4). Al cambiar su diámetro, cambia su conductividad eléctrica, de manera que pueden comportarse como metal, semiconductor o superconductor [5].

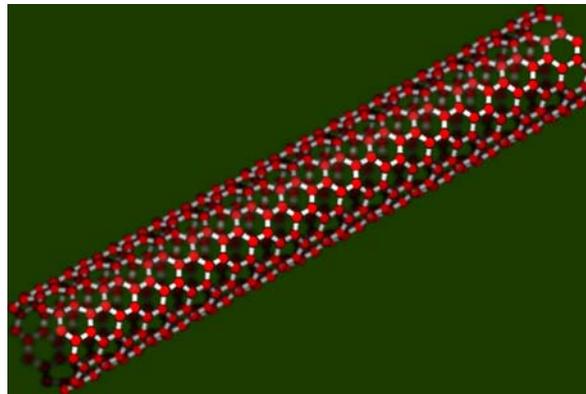


Figura 1.4. Nanotubos de Carbono presentan propiedades mecánicas únicas, son los materiales más resistentes y flexibles.

La comunidad científica de diversas áreas de investigación tanto ingeniería, física, química, ciencia de los materiales y biología molecular tienen un gran interés por el desarrollo de nuevas investigaciones a nivel nanométrico. A esta escala la materia presenta propiedades físicas, químicas, mecánicas, etc., diferentes a los materiales a escala macroscópica y, muchas veces, sorprendentes de tal manera que las fronteras

entre disciplinas científicas y técnicas preestablecidas se desvanecen. A medida que las dimensiones de las partículas se reducen, sobre todo en el intervalo de 1 a 10 nm los efectos de tamaño y de superficie son cada vez más notables. Entre los efectos de tamaño mas importantes se ha determinado el confinamiento de los electrones, y esto en nanopartículas metálicas y semiconductoras tienen interesantes implicaciones, como es la manifestación de efectos cuánticos en el material. Por otra parte los efectos de superficie son de gran importancia, ya que en las nanopartículas se presenta un fuerte incremento en la relación entre energía superficial por unidad de volumen respecto de los sólidos volumétricos [8]. Debido a que los átomos en la superficie de la nanopartícula están menos enlazados y su esfera de coordinación esta incompleta, se incrementa su energía libre superficial afectando propiedades como temperatura de fusión y reactividad química. Se ha reportado por ejemplo, que las nanopartículas de Pt del rango de 8 nm tienen una temperatura de fusión de 600 °C mientras que en un sólido volumétrico es de 1773 °C [9]. La absorción óptica en las nanopartículas también es un fenómeno de superficie que se modifica, dependiendo del material y su tamaño.

El conocimiento de este tipo de propiedades y características ha hecho posible que las nanopartículas se puedan utilizar en diversas aplicaciones tecnológicas, en áreas como la electrónica, medicina y catálisis, también han sido empleadas para crear dispositivos sofisticados de alta precisión.

La fabricación de nanoestructuras como pozos cuánticos, superredes, alambres cuánticos y puntos cuánticos, están revolucionando la electrónica y las comunicaciones. La obtención de drogas nanoestructuradas ha dado lugar a nuevos estudios genéticos y sistemas de liberación controlada de drogas en la salud humana, animal y en general en las ciencias de la vida. La producción de membranas selectivas para eliminar contaminantes permitirá realizar una contribución muy favorable, al cuidado y protección del medio ambiente. Y también nuevos detectores de agentes químicos y biológicos así como recubrimientos nanoestructurados. El desarrollo de la nanoingeniería para el diseño de membranas con mayor eficiencia para la purificación de agua o desalación [3].

La nanotecnología involucra una transición de la mecánica clásica a la mecánica cuántica. El contar con materiales de dimensiones cercanas a las distancias interatómicas, pone de manifiesto la necesidad de entender conceptos de uniones químicas, potenciales de interacción y fuerzas de enlace, lo cual implica trabajar con

sistemas más complejos de baja dimensionalidad en los cuales se pone de manifiesto la mecánica cuántica.

1.1 Nanopartículas Semiconductoras

Actualmente las nanopartículas semiconductoras ocupan el centro de interés científico y tecnológico debido a la naturaleza cuántica que gobierna y explica los fenómenos ópticos y de transporte en estos nanomateriales. En efecto, gracias a estos avances tecnológicos, es posible fabricar sistemas nanométricos artificiales en donde se pueden observar claramente los efectos del confinamiento cuántico en dos, una y cero dimensiones (2D, 1D y 0D respectivamente) [8]. Como ejemplo en 2D podemos mencionar los pozos cuánticos, en 1D los alambres cuánticos y en 0D los puntos cuánticos.

Las nanopartículas semiconductoras, también llamados puntos cuánticos (QD's quantum dots, por sus siglas en inglés), o átomos artificiales son nanoestructuras con propiedades entre el régimen molecular y de estado sólido, sus propiedades son únicas y son controladas por su forma y tamaño. Contienen cientos de miles de átomos, 20 – 200 Å en diámetro. Los nanocristales mantienen un núcleo cristalino con la misma periodicidad del semiconductor volumétrico. En una nanopartícula las cargas están confinadas en un pequeño volumen. Como el modelo de un pozo de potencial infinito con un ancho d . Donde el ancho d corresponde al pozo de potencial del punto cuántico. Únicamente los estados permitidos de las funciones de onda desaparecen en el borde del pozo como se observa en la figura 1.5 [10]. La energía del gap en una nanopartícula semiconductor, la cual se define como la diferencia en energía entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia $E_g(d)$, es mayor que la del semiconductor volumétrico $E_g(\text{bulk})$. El transporte de carga para electrones y huecos está obligado a permanecer atrapado, confinado por la dimensión nanométrica del nanocristal generando diferentes fenómenos cuánticos, los niveles electrónicos en su estructura como consecuencia modifican considerablemente las propiedades ópticas y eléctricas [8]. Para comprender mejor es necesario recurrir a la Mecánica Cuántica de los sólidos donde se ha establecido una completa y rigurosa descripción de los niveles de energía de un semiconductor, de la naturaleza de los portadores de carga en cuanto a su masa e interacción eléctrica y de las leyes que gobiernan su movimiento.

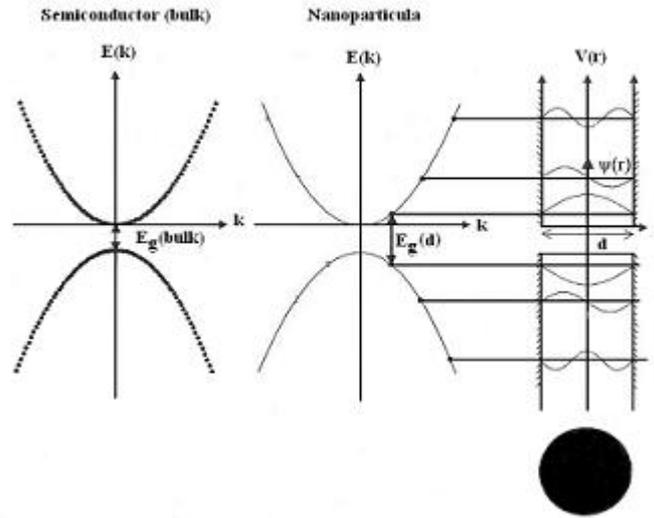


Figura 1.5. El transporte de carga libre en un semiconductor tiene una relación de dispersión parabólica ($E(k) \propto k^2$). En una nanopartícula las cargas están confinadas en un pequeño volumen. Modelo de un pozo de potencial infinito con un ancho d . Donde el ancho d corresponde al pozo de potencial de la nanopartícula.

Todos los átomos en los semiconductores cristalinos presentan una estructura periódica, por lo que un electrón en el semiconductor está sometido a la influencia de un potencial periódico el cual modifica drásticamente su comportamiento dentro del sólido. Debido a la interacción Coulombiana entre los electrones en diferentes átomos, campo cristalino, los niveles energéticos de cada uno de ellos rompen su degeneración, se desplazan ligeramente de su posición en un átomo aislado. Al tener una gran cantidad de átomos constitutivos de la red, el rompimiento de los niveles degenerados origina la formación de una serie de niveles prácticamente contiguos que en conjunto constituyen una banda de energía que son las que determinan las propiedades electrónicas del material. Los electrones de las últimas capas atómicas que son las afectadas por este desdoblamiento se reordenan dentro de estas bandas. En los semiconductores la última banda con electrones (denominada banda de valencia) está completamente llena, mientras que la banda inmediatamente superior (denominada banda de conducción) se encuentra vacía tal y como se muestra en la figura 1.6 [11].

El número máximo de electrones que puede ocupar una banda determinada viene limitado por el principio de exclusión de Pauli que indica que en cada nivel atómico se pueden acomodar, a lo más, dos electrones y siempre que sus espines respectivos sean

opuestos; por tal motivo en una de cualquiera de las bandas correspondientes a una red cristalina formada por N átomos iguales, podrán acomodarse como máximo $2N$ electrones.



Figura 1.6. Energía de bandas en un semiconductor

Las bandas de energía en un semiconductor desempeñan el mismo papel que los niveles electrónicos de un átomo aislado e incluso se representan de la misma manera mediante las letras s , p , d , f etc.; por tanto, la energía de un electrón en un semiconductor solo puede tomar valores comprendidos en alguna de las múltiples bandas de energía. En los semiconductores, las energías de bandas para electrones y huecos libres aparecen separadas por espacios intermedios que representan valores de la energía que no pueden poseer los electrones, por ello se denominan bandas prohibidas o energía del gap (E_g). Por otra parte, en un semiconductor existen dos portadores de carga, los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia. El transporte de carga libre en un semiconductor tiene una relación de dispersión parabólica ($E(k) \propto k^2$). Así mismo en un semiconductor los estados de energía son casi-continuos y cada punto en las bandas de energía representa un estado individual.

1.2 Efectos de Confinamiento Cuántico

Para comprender los efectos de confinamiento cuántico en una nanopartícula recordaremos un problema simple de mecánica cuántica de la partícula en una caja o también conocido como pozo de potencial infinito en el que se aplica la ecuación de Schrödinger. En este simple modelo se estipula en primer lugar, que la partícula sólo puede tener ciertos niveles de energía específicos. En segundo lugar, las probabilidades de detectar la partícula dentro de la caja en cada nivel específico de energía no son

uniformes existen varias posiciones dentro de la caja donde la partícula puede ser encontrada, pero también hay posiciones donde es imposible hacerlo.

El movimiento de electrones en una nanopartícula semiconductora está confinado en las tres dimensiones espaciales (d_x , d_y , d_z), los niveles de energía del sistema estarán determinados por la siguiente ecuación:

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n_x^2}{d_x^2} + \frac{n_y^2}{d_y^2} + \frac{n_z^2}{d_z^2} \right) \quad (1.1)$$

Donde los números cuánticos n_x , n_y y n_z son enteros positivos y especifican los niveles cuánticos en cada dirección. Suponiendo que tenemos una barrera infinita para cada una de las 3 direcciones podemos usar la siguiente ecuación:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n\pi}{d} \right)^2 \quad n=1,2,3,\dots \quad (1.2)$$

Las nanopartículas tienen un espectro discreto de energía cuantizada y solo los niveles discretos de energía están permitidos, análogo al espectro de energía de los átomos. Las funciones de onda correspondientes están espacialmente localizadas dentro de la nanopartícula, pero se extienden sobre muchos períodos de la red cristalina. La diferencia es que podemos sintonizar la posición de los niveles de energía controlando el tamaño de la nanopartícula. El cambio de la densidad de estados de un electrón en la banda de conducción sobre la reducción de las dimensiones de un sistema se ilustra en la figura 1.7. La línea punteada muestra una dependencia de $(E - E_g)^{1/2}$ en el semiconductor volumétrico, esto es, la densidad de estados es continua y cuadrática como función de la energía. La línea delgada formando escalones corresponde a la densidad de estados de un sistema 2D (pozo cuántico), la densidad de estados es constante para cada nivel de energía. Y la línea gruesa muestra la densidad de estados para un sistema 0D (nanopartícula). La densidad de estados es discreta con una serie de funciones delta de las energías descritas en la ecuación (2) [12].

Esta dependencia de la densidad de estados con la dimensionalidad del sistema de electrones afecta considerablemente las propiedades ópticas ya que la probabilidad de

transición de un electrón entre estados cuánticos es proporcional a la densidad de estados finales.

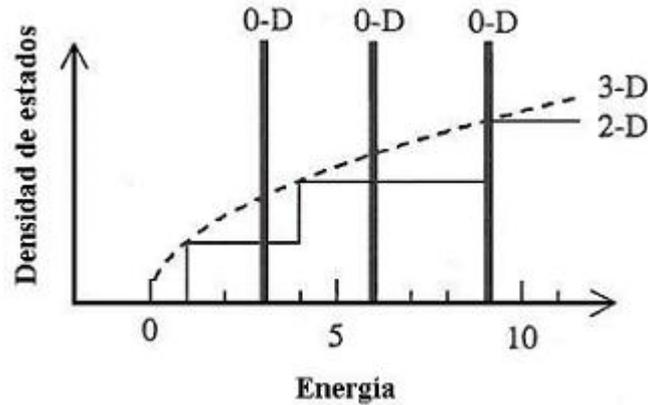


Figura 1.7. Densidad de estados de un semiconductor para diferentes sistemas (volumétrico, 2 y 0 dimensiones)

El electrón excitado en la banda de conducción puede ser acoplado con el hueco en la banda de valencia a través de fuerzas de atracción de Coulomb para crear un excitón. El excitón tiene un cierto tamaño, determinado por las funciones de onda y las distribuciones de probabilidad para las posiciones de electrones y huecos.

Durante este tiempo, se han desarrollado teorías que toman en cuenta la dependencia de los niveles de energía de los excitones confinados en nanopartículas esféricas en función de sus dimensiones.

El radio de Bohr del excitón (a_B) está dado por la siguiente ecuación:

$$a_B = a_e + a_h = \frac{\varepsilon \hbar^2}{e^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (1.3)$$

En donde a_e y a_h son el radio de Bohr del electrón y el hueco respectivamente; m_e y m_h son la masa efectiva del electrón y hueco respectivamente; y ε es la constante dieléctrica del semiconductor. Cuando el radio de una nanopartícula se acerca al tamaño del radio de Bohr del excitón, el movimiento de los electrones y de los huecos se confina en la nanopartícula. Consecuentemente la banda prohibida aumenta cuando el tamaño de la nanopartícula disminuye. En este régimen de confinamiento espacial de portadores de carga (partículas en una esfera), la energía cinética llega a ser cuantizada

y las bandas de energía estarán en niveles discretos. Estos fenómenos se conocen como efectos del confinamiento cuántico. Debido a estos efectos el espectro de absorción y el espectro de la emisión de las nanopartículas semiconductoras cambian a energías más altas cuando el tamaño de la nanopartícula disminuye. Recientemente han sido estudiadas las propiedades ópticas de nanopartículas semiconductoras de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, CdS y CdSe embebidas en un material aislante (vidrio), debido a que existe un gran interés en el confinamiento cuántico de sólidos con las características de un pozo cuántico para aplicaciones de dispositivos ópticos. Las investigaciones en estos materiales se han realizado para el estudio de sus propiedades electrónicas. Mei y col. realizaron el estudio de los efectos del confinamiento cuántico en partículas semiconductoras de CdS dopadas con Se utilizando el modelo de la masa efectiva m_{ef} [13]. Diversos estudios han sido desarrollados y muchos experimentos han sido realizados. Típicamente el Hamiltoniano que describe el sistema en la ecuación de Schrödinger para un excitón en las tres dimensiones de una esfera puede escribirse como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 + V(r_e, r_h) \quad (1.4)$$

La solución de la ecuación de Schrödinger depende de las aproximaciones formuladas y de la aproximación de $V(r_e, r_h)$. Las funciones de onda de los portadores tienden a cero en las condiciones a la frontera de la esfera. El modelo de las masas efectivas desarrollada por Brus para calcular la transición de energía del electrón y el hueco en nanopartículas de diferentes tamaños ha sido ampliamente utilizado [14]. La interacción Coulombiana y el termino relacionado con la polarización son incluidos en $V(r_e, r_h)$. Para partículas mas pequeñas que el radio de Bohr del excitón en el semiconductor volumétrico, los efectos de la atracción Coulombiana y el término relacionado con la polarización pueden ser tratados como perturbaciones. Para partículas grandes se incrementa la interacción del electrón y el hueco. Aunque este modelo puede explicar con éxito las características de las propiedades electrónicas, se puede observar un gran corrimiento en el primer nivel de energía cuantizado para diversos experimentos.

De acuerdo al modelo teórico propuesto por Brus se puede estimar el tamaño de la nanopartícula semiconductora en función de E_g en la siguiente ecuación:

$$E_g(d) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu r^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon r} \quad (1.5)$$

En el 2º y 3º términos se puede observar una dependencia del tamaño del radio de la nanopartícula. En la ecuación (1.5) se tiene una primera aproximación. Se pueden considerar otros efectos más sofisticados para el cálculo tales como el cristal anisótropo y el acople del número cuántico de espín. La aproximación básica en la ecuación anterior para el cálculo de la energía del gap de una nanopartícula semiconductor ($E_g(d)$) comprende dos términos que dependen de las dimensiones de su radio (r): el término del confinamiento de la energía para electrones y huecos varía en una proporción $1/r^2$, y el término de la interacción de Coulomb varía en una proporción $1/r$. El término del confinamiento de la energía para electrones y huecos siempre es positivo, y los estados de mínima energía posible para electrones y huecos siempre son mayores con respecto al semiconductor volumétrico. Por otro parte, la interacción de Coulomb para un par electrón – hueco siempre es debido a fuerzas de atracción por lo tanto los mínimos niveles de energía se forman. La dependencia de $1/r^2$ predomina en el término del confinamiento cuántico cuando el tamaño del radio de la nanopartícula es muy pequeño.

La dependencia en el tamaño del radio de la nanopartícula semiconductor en el cálculo de $E_g(d)$ puede ser una útil herramienta para el diseño de materiales con un buen control de sus propiedades ópticas. En el artículo de Efros y Rosen se reportan más detalles en el análisis de este tópico [15]. En la figura 1.8 se puede observar la dependencia de $E_g(d)$ con el tamaño del diámetro de la nanopartícula semiconductor de CdSe.

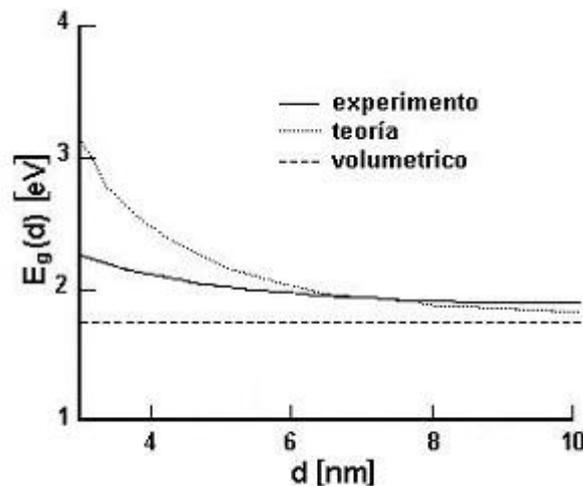


Figura 1.8. Dependencia del tamaño de la nanopartícula en función de su $E_g(d)$.

En el semiconductor volumétrico E_g tiene un valor de 1.74 eV. En la figura anterior se muestra la curva obtenida con el cálculo teórico utilizando la ecuación (1.5), los parámetros necesarios para este cálculo son: masa efectiva del electrón $m_e=0.13m_0$; masa efectiva del hueco $m_h=0.4m_0$; masa del electrón libre $m_0=9.1095 \times 10^{-31}$; y la constante dieléctrica $\epsilon_{CdSe}=5.8$. La curva de los valores experimentales fue obtenida por Alivisatos y su grupo de trabajo de acuerdo al análisis de los espectros de absorción de las nanopartículas de CdSe y sus diferentes tamaños de diámetro fue determinado por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) [10].

1.3 Métodos de Síntesis de Nanopartículas

1.3.1 Procesado “top-down”

A través de estos métodos se pueden obtener nanoestructuras con alta precisión, sobre todo mediante el refinamiento de diferentes tecnologías de fabricación. La capacidad de controlar con precisión la fabricación a escala nanométrica esta proporcionando muchos beneficios. La tecnología de semiconductores ha sido aplicada en el área de la microelectrónica para construir dispositivos microelectromecánicos (MEMs), así como la producción de circuitos integrados, componentes optoelectrónicos (moduladores y conmutadores ópticos, diodos láser, detectores de infrarrojo), displays y componentes electrónicos. Los procedimientos más utilizados son el mecanizado ultrapreciso mediante técnicas de litografía [16] como la Fotolitografía, Litografía por haces de electrones, Litografía por haces de iones, Litografía por haces de átomos, Litografía por UV con ataque químico y por ataque seco (plasma de iones) (Fig. 1.9).

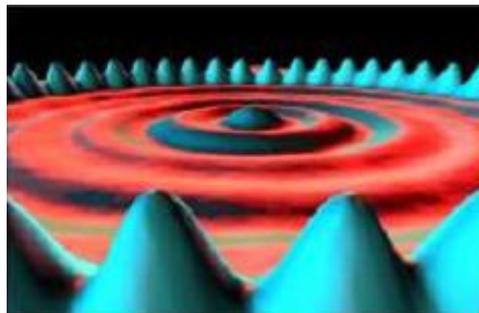


Figura 1.9. La manipulación de los átomos mediante técnicas de Litografía.

La manipulación por Microscopía de Fuerza Atómica (Atomic Force Microscopy, AFM) permite la obtención de imágenes tridimensionales de la superficie de muestras tanto conductoras como aislantes sin ninguna preparación especial de las muestras. Otra alternativa es el uso de la Microscopía de Efecto Túnel (Scanning Tunnel Microscopy, STM) en donde se puede generar imágenes directas de superficies con resolución atómica, además de lograr ver los átomos individuales también se puede obtener un mapa de la densidad de estados electrónicos en la superficie tanto en muestras conductoras como en semiconductoras.

1.3.2 Síntesis “bottom-up”

Estos métodos de síntesis aprovechan los fenómenos de auto-organización a nivel molecular o cristalino, cuyos ejemplos más espectaculares se encuentran en biología. Existen numerosos sistemas de materiales que en condiciones apropiadas siguen una pauta de orden espontáneo. Un ejemplo de este tipo de materiales nanoestructurados son los dispositivos ópticos activos (láseres), basados en heteroestructuras semiconductoras auto-organizadas que consisten en uniones de diferentes compuestos semiconductores obtenidos por la técnica de Epitaxia por Haces Moleculares (Molecular Beam Epitaxia, MBE). Con el desarrollo de esta técnica se han empleado diferentes métodos de crecimiento (Stranski-Krastanov, Frank-van der Merwe, Volmer-Weber), haciendo posible la creación de estructuras artificiales.



Figura 1.10. La autoorganización de puntos cuánticos obtenidos mediante el método de Stranski-Krastanov

Se ha reportado que al depositar InAs sobre un sustrato de GaAs mediante el método de Stranski-Krastanov, se formaron inicialmente las primeras monocapas (1 a 5

monocapas) debido a los fuertes enlaces químicos entre estas, posteriormente, sobre las monocapas creció una estructura en forma de isla (pirámide) por el incremento de la tensión en la superficie debido a las diferencias existentes entre la red del sustrato de GaAs y del InAs [10].

Entre otras técnicas que se han utilizado para la fabricación de nanoestructuras, se pueden mencionar: a) depósito químico de vapores metal-orgánicos (MOCVD); b) depósito químico por vapor (CVD) mediante el cual se han obtenido nanopartículas de InGaAs [17], nanotubos de carbono [18,19], nanovarillas de GaN [20], nanoestructuras de GaAs [21, 22] y nanoalambres de GaN [23]; c) depósito físico por vapor (PVD) por medio del cual se obtuvieron nanoalambres de Si [24] y nanotubos de carbono [25]. Otros métodos que también se pueden mencionar son el depósito por sputtering, y el depósito por rocío pirolítico. Sin embargo, con estos métodos no se tiene un control estequiométrico de las nanoestructuras.

1.3.3 Síntesis Química

Es un método extensamente empleado para producir nanoestructuras a partir de la disolución de los precursores químicos de las nanopartículas y un agente reductor que reaccionan en solución acuosa o en presencia de algún solvente químico. De esta forma se han obtenido nanotubos de CdS [26], nanopartículas de CdS [27-30] y nanopartículas de CdSe [31]. Sin embargo, el inconveniente de este método es que algunas veces se puede presentar la nucleación de nanopartículas ya sea en forma homogénea o heterogénea debido a factores termodinámicos y cinéticos.

La preparación de nanopartículas por síntesis química generalmente involucra la reducción de iones metálicos en solución, o bajo una atmósfera controlada a altas temperaturas. La gran energía superficial de estas partículas hace la superficie extremadamente reactiva, y en diversos sistemas reaccionan con la superficie del sustrato o forman aglomerados, lo que altera profundamente sus propiedades físicas y químicas [32, 33]. Recientemente se ha demostrado que los polímeros solubles en agua son agentes que pasivan la superficie de la nanopartícula para controlar la forma, tamaño, y distribución tanto de nanopartículas metálicas como semiconductoras [34]. Los principales parámetros que pueden afectar la forma y tamaño de las nanopartículas

durante la síntesis química son la temperatura, pH, concentración del agente reductor y el tiempo de síntesis.

1.3.4 Síntesis Coloidal

En la síntesis coloidal las nanopartículas están dispersas dentro de un medio dispersante. Si el medio dispersante es un líquido, a estos sistemas coloidales se les llaman soles. Generalmente son sistemas perfectamente dispersos con una alta energía superficial, lo cual es equivalente a la energía libre requerida para incrementar el área superficial al medio de dispersión. En la actualidad es uno de los métodos ampliamente conocidos para sintetizar nanoestructuras del grupo II-IV. Se han reportado diversos estudios de la síntesis coloidal en nanopartículas de CdSe-CdS [35], así como de CdSe recubiertas con ZnS [36], o simplemente nanocristales de CdSe [37], también en este método se puede presentar rápidamente la nucleación de nanopartículas.

Se han sintetizado sistemas autoensamblados que consisten de arreglos de nanopartículas dispuestas en superficies planas de manera ordenada formando estructuras que pueden ser bidimensionales (una monocapa de partículas) o tridimensionales (muchas capas de partículas apiladas). Estos arreglos se preparan a partir de suspensiones coloidales de nanopartículas recubiertas. Este recubrimiento, generalmente de un ácido graso, surfactante o una emulsión, que controla la energía superficial por fuerzas intermoleculares (atracciones electrostáticas, fuerzas de van der Waals, etc.) evitando su aglomeración, según la naturaleza del recubrimiento también se puede controlar el tipo de estructura [38, 39].

1.4 Aplicaciones de las Nanopartículas Semiconductoras

Las nanopartículas semiconductoras son nanoestructuras novedosas con propiedades entre el régimen molecular y de estado sólido, sus propiedades son únicas y son controladas por su forma y tamaño.

En estas nanoestructuras los electrones y huecos están obligados a permanecer atrapados, confinados por la dimensión nanométrica de los nanocristales generando diferentes fenómenos cuánticos, los niveles electrónicos en su estructura como consecuencia modifican considerablemente las propiedades ópticas y eléctricas [8]. Otra característica importante de las nanopartículas semiconductoras es el azul del espectro

de absorción visible por el efecto de su tamaño, además de que se produce un gran desplazamiento en el espectro óptico hacia menores longitudes de onda. La energía del gap aumenta al disminuir el tamaño de la nanopartícula por lo tanto la transición interbanda se corre a mayor frecuencia como se observa en la figura 1.11.

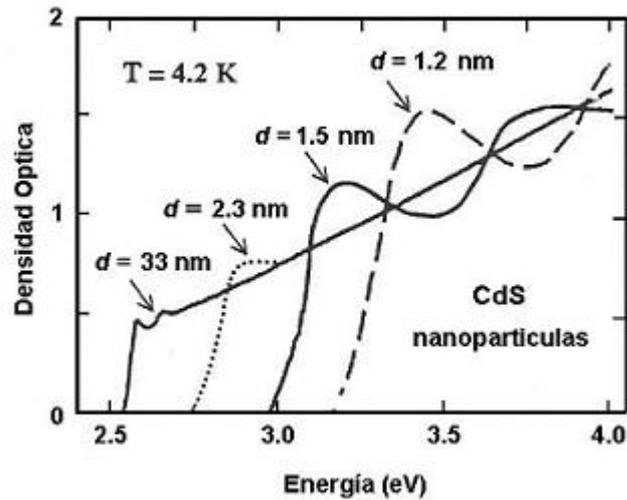


Figura 1.11. Espectro de absorción de nanopartículas de CdS de diferente tamaño.

Otra peculiaridad importante, de los puntos cuánticos es que al ser iluminados, reemiten luz en una longitud de onda muy específica y que depende del tamaño del punto cuántico (Fig. 1.12). Este fenómeno hace de las nanopartículas semiconductoras, nanoestructuras versátiles que en la actualidad son usadas en medicina como marcadores moleculares [40] y en electrónica como dispositivos emisores de luz [41].

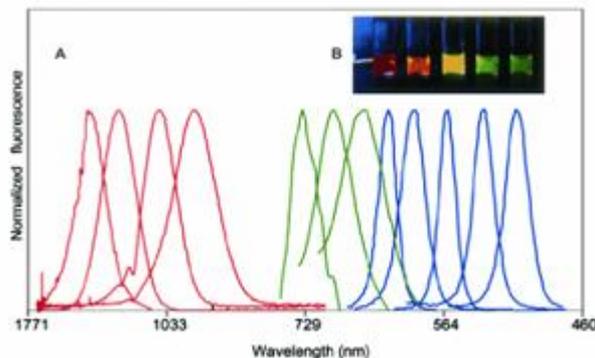


Figura 1.12. Espectro de emisión de diversas nanopartículas a diferentes tamaños: Serie azul CdSe (2.1, 2.4, 3.1, 3.6, 4.6 nm). Serie verde InP (3.0, 3.5, 4.6 nm). Serie roja InAs (2.8, 3.6, 4.6, 6.0 nm).

Todas estas propiedades de las nanopartículas semiconductoras se han dirigido para la aplicación en diversos campos del área biológica, incluyendo marcadores celulares, biosensores y también pueden ser usadas en investigación biomédica, para el diagnóstico de enfermedades y en terapia fluorescente *in vivo*, debido a que es posible usarlos para transferir y suministrar droga al 100% en dosis determinadas para tumores malignos.

Los primeros trabajos efectuados para demostrar la utilidad en el área biológica por las características ópticas de las nanopartículas semiconductoras fueron realizados por A. P. Alivisatos y col. [35] y S. Nie y col. [36]. Ambos grupos emplearon las nanopartículas como marcadores fluorescentes, esencialmente porque conservan sus propiedades bajo condiciones acuosas, presentan una alta eficiencia fluorescente, así como una alta estabilidad coloidal y además una baja adsorción. Las nanopartículas fueron sintetizadas con moléculas hidrofóbicas que recubren su superficie. Para que las nanopartículas puedan formar monocapas [36] y multicapas [35] deben ser solubles en agua y generalmente la superficie de las especies organofílicas son intercambiadas por especies más polares. Se ha demostrado que el método para formar nanopartículas en monocapas es más reproducible y rápido, pero las nanopartículas son menos estables aunque presentan una forma más regular con una cubierta delgada y bien orientada [41]. En cambio el método para formar multicapas produce nanopartículas estables *in vitro*, pero es un proceso muy largo y difícil de controlar [43]. En las nanopartículas semiconductoras se han logrado acoplar directamente diferentes moléculas orgánicas como anticuerpos, proteínas, ADN, ácidos nucleicos, etc..

Los marcadores fluorescentes son una importante herramienta en biología debido a que han sido empleados para investigar las posiciones de células, estructuras intracelulares, detectar gérmenes patógenos, diagnosticar cáncer o realizar pruebas genéticas. Las nanopartículas semiconductoras ofrecen una mejor alternativa que los fluoróforos (colorantes orgánicos fluorescentes) que son típicamente utilizados como marcadores biológicos [44]. Los fluoróforos exhiben una menor eficiencia cuántica o fluorescente, debido a que pueden ocurrir reacciones irreversibles que pueden producir productos no fluorescentes por interacciones intermoleculares, este proceso es conocido como fotoblanqueamiento y ocurre rápidamente en solución acuosa. Sin embargo las nanopartículas semiconductoras han presentado una mejor alternativa porque exhiben una continua fluorescencia por periodos de tiempo mayor que los fluoróforos. Se ha

podido demostrar que las nanopartículas semiconductoras encapsuladas con micelas de fosfolípidos y acopladas con ADN, mejoran la eficiencia luminiscente y la reducción al proceso de fotoblanqueamiento, además son coloidalmente estables y tienen una baja adsorción (Fig. 1.13) [45]. Otra ventaja que presentan las nanopartículas semiconductoras es que pueden ser pasivadas, un material envolvente y protector impide la interacción superficial con otras partículas logrando optimizar su eficiencia luminiscente [46].

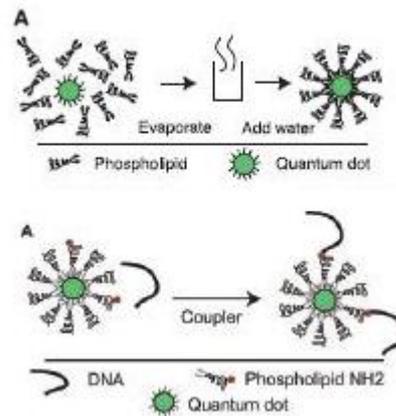


Figura 1.13. Nanopartículas de CdSe recubiertas con ZnS encapsuladas en micelas de fosfolípidos y acopladas a ADN.

Así mismo se lograron obtener nanopartículas semiconductoras de CdS con una gran estabilidad y una fuerte luminiscencia mediante la activación con foto-oxidación. Esta activación modifica su superficie debido a que se produce la disolución de iones libres de S^{-2} , Cd^{+2} en un pH alcalino [47].

Por otra parte se ha reportado la aplicación de nanopartículas semiconductoras conjugadas con ADN en microarreglos de bases complementarias de ADN (cDNA) para detección de polimorfismo de nucleótido simple (SNP, por sus siglas en inglés) en genotipos humanos y detección de patógenos en sistemas de alelos múltiples en virus de hepatitis B y hepatitis C [48]. Para la localización *in situ* de cromosomas anormales o con mutaciones se utilizaron nanopartículas semiconductoras como marcadores ópticos [49]. En inmunoensayos también se han detectado satisfactoriamente células cancerosas marcadas con proteína her2 [50], así como en nanopartículas semiconductoras marcadas con anticuerpos de toxinas de difteria y tetanos [51]. Se ha desarrollado una novedosa técnica para caracterizar las nanopartículas conjugadas con ADN que combina la

fluorescencia de la superficie del plasmón y la microscopía para localizar la hibridación del ADN [52]. Gerion y col., han demostrado la viabilidad de clasificar cuatro diferentes nanopartículas semiconductoras interaccionando en diferentes posiciones de las bases complementarias del ADN (cDNA) [53]. En otros experimentos realizados por Han y col. [54] y Rosenthal [55] se han utilizado las nanopartículas semiconductoras para identificación de etiquetas que reconocen varias secuencias de ADN en diferentes longitudes de onda en un esquema de intensidad múltiple para su localización. Las nanopartículas semiconductoras de CdSe pasivadas con ZnS de diferente tamaño (diferentes colores) fueron embebidas en microcamas poliméricas a una relación controlada. Wang y col. fueron los primeros en reportar la utilidad de las nanopartículas semiconductoras de CdS para el monitoreo de la hibridación del ADN mediante un método basado en el protocolo análogo al desprendimiento electroquímico utilizado en nanopartículas de plata [56]. También han logrado ser útiles con este método las nanopartículas de PbS [57] y ZnS [58]. Otra estrategia desarrollada fue reportada posteriormente involucrando el uso de nanopartículas de CdS cargadas con nanotubos de carbono [59].

Con el avance y desarrollo en nanotecnología puede ser posible la construcción de nuevos dispositivos basados en nanopartículas semiconductoras para el diagnóstico, la exploración y detección por ejemplo de alteraciones genéticas causadas por alguna enfermedad, nanopartículas sensoras capaces de penetrar en células cancerígenas y liberar enzimas que inicien su apoptosis o secuencia auto-destructiva. El monitoreo continuo y en tiempo real del daño causado por la radiación en células del flujo sanguíneo, son una amplia variedad de novedosos estudios que se ofrecen debido a que los nanosensores funcionan con el principio de reconocimiento molecular de anticuerpos, péptidos, proteínas, enzimas, secuencias de ADN, células enteras o combinación de los mismos, todos tienen el objetivo de enlazarse estrechamente con alta especificidad a la bio-molécula. Los marcadores pueden ser acoplados para el reconocimiento de moléculas para producir eventualmente fluorescencia cuando se enlazan. Las nanopartículas semiconductoras utilizadas como biosensores ofrecen muchos beneficios basados en colorantes orgánicos. La superficie de la nanopartícula semiconductoras puede fácilmente alterarse por conjugación mediante una ruta fácil para el reconocimiento de moléculas. Adicionalmente, su pequeño tamaño permite la incorporación en dispositivos electrónicos. Diversos tipos de biosensores han sido

estudiados, pero el uso más común ha sido la técnica de transferencia de energía por resonancia de fluorescencia (Fluorescence Resonance Energy Transfer, FRET) o en la agregación de pruebas fluorescentes para detectar analitos [8]. Williard y col., propusieron un esquema de un sensor como se observa en la figura 1.14, con albúmina de suero bovino marcada con biotina y la tetrametilrodamina marcada con streptavidina conjugadas con nanopartículas semiconductoras de CdSe-ZnS [60]. Otro grupo de investigadores desarrolló un prototipo de nanosensor químico con nanopartículas semiconductoras derivatizadas con una proteína que ofrece mejores ventajas por sus propiedades físicas y ópticas para uso de ensayos químicos basados en la técnica de FRET [61]. La combinación del análisis de espectroscopía y cristalografía han sido desarrollados para el estudio de la orientación de las proteínas en la superficie de las nanopartículas semiconductoras [62].

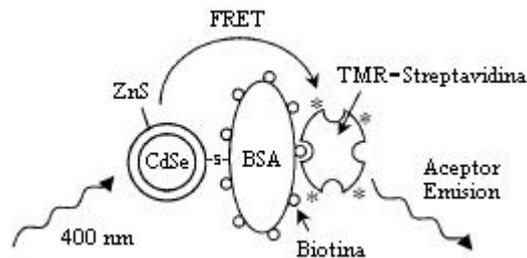


Figura 1.14. Esquema de sensor propuesto para la técnica de Transferencia de energía por resonancia de fluorescencia

La nanotecnología también ha proporcionado medios para diseñar sistemas de liberación de fármacos que puedan transportar drogas más efectivamente y mejorar la liberación del fármaco al objetivo elegido. Los sistemas de liberación desarrollados con esta nueva tecnología han utilizado nanoestructuras tales como nanopartículas semiconductoras. Las ventajas de estos nanosistemas son la disponibilidad de una gran área de superficie y la posibilidad de diseñar nanosistemas multifuncionales. Estos nanosistemas complejos en tamaño están formados por al menos dos componentes de los cuales uno es un principio activo, desarrollado para tratar, prevenir o diagnosticar enfermedades. Un grupo de investigadores ha desarrollado una nanopartícula semiconductor multifuncional para el etiquetamiento y procesamiento de imágenes en animales vivos con tumores de cáncer. La estructura de la nanopartícula semiconductor

multifuncional está constituida por un núcleo, una capa o cubierta (agente de pasivación) y un recubrimiento orgánico acuoso, que pueden ser biomoléculas conjugadas como se muestra en la figura 1.15.

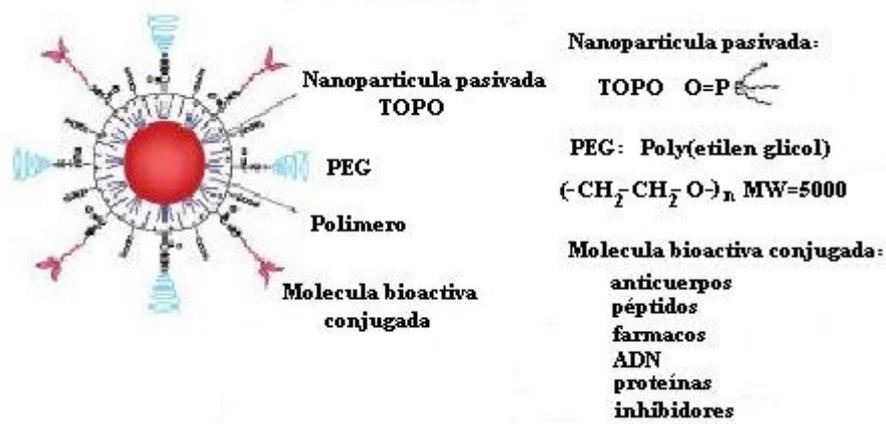


Figura 1.15. Estructura de una nanopartícula semiconductor bioconjugada utilizada en estudios de cáncer *in vivo*.

En estos estudios se modificó la superficie de las nanopartículas semiconductoras multifuncionales con tres diferentes moléculas: grupos carboxílicos QD-COOH, polietilén glicol QD-PEG y antígeno de membrana específico de la próstata QD-PSMA Ab conjugado. Las condiciones en cada prueba para diferentes ratones son las siguientes: para la prueba de QD-COOH se utilizaron 6 nmol y 6 hr; para la prueba de QD-PEG se utilizaron 6 nmol y 24 hr; y para la prueba de QD-PSMA se utilizaron 0.4 nmol y 2 hrs. Posteriormente se realizó el procesamiento de imágenes en los ratones.

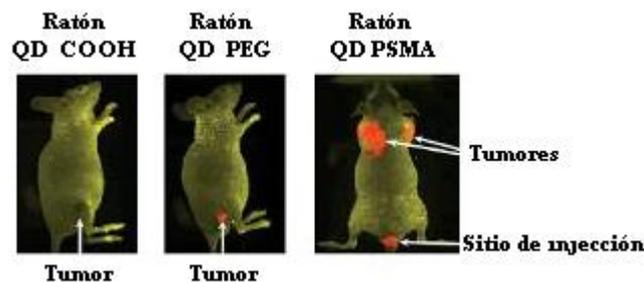


Figura 1.16. Imágenes de ratones con tumores de cáncer *in vivo*.

En la figura 1.16 podemos notar que al ratón que se le aplico la prueba con QD-COOH no se presenta señal del tumor, en el caso del ratón al que se le aplico la prueba con QD-PEG se observa una débil señal y en el caso del ratón que se le aplico QD-PSMA Ab conjugado se observa un intensa señal [63].

Recientemente se desarrolló un nuevo método para la detección de tumores de cáncer, que permite la dilatación rápida y control terapéutico, esto es, la exploración de una terapia foto-dinámica. Los resultados ópticos y en tiempo real para la identificación del nodo linfático centinela y flujo linfático han sido favorables utilizando nanopartículas semiconductoras *in vivo*, resultando una estrategia revolucionaria en el manejo de los tumores sólidos [64]. Soltesz y col. [65], utilizaron nanopartículas semiconductoras en el proceso de etiquetamiento de moléculas en el interior del sistema linfático en estudios *in vivo* para el mapeo e identificación del nodo linfático centinela (Sentinel Lymph Node, SLN) en el colon de porcinos, las imágenes muestran el seguimiento quirúrgico antes, durante y después de inyectar las nanopartículas (Fig. 1.17).

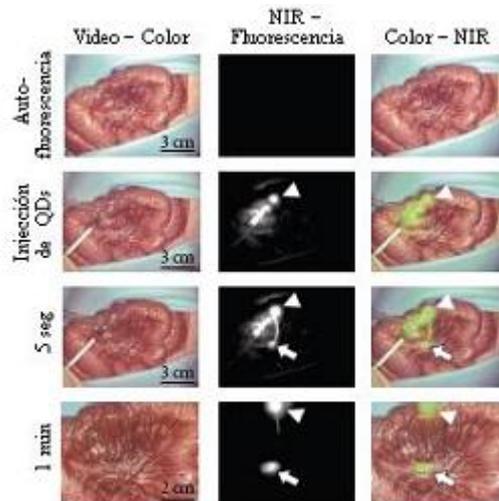


Figura 1.17. Imágenes para el mapeo del SLN en el colon de porcinos.

CAPITULO 2

En este capítulo se presentan los fundamentos básicos de las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo. Los fundamentos teóricos de cualquier técnica de caracterización nos proporcionan una visión acerca de la información que podemos obtener sobre cualquier material para el mejor entendimiento del trabajo.

2.1 Síntesis de Nanopartículas Semiconductoras

En los últimos años se ha mostrado un especial interés por el desarrollo de nuevas investigaciones en la síntesis y obtención de nanopartículas semiconductoras, tanto desde el punto de vista básico como en su aplicación en diversas áreas. Las nanopartículas semiconductoras del grupo II-IV son las más ampliamente estudiadas debido a sus propiedades ópticas y de transporte electrónico, las cuales son altamente dependientes de su tamaño.

Los métodos para la síntesis de nanopartículas semiconductoras son muy diversos, existen actualmente más de 60 técnicas para la obtención de semiconductores, algunas de estas técnicas como ya se mencionó anteriormente son muy sofisticadas y requieren de condiciones de alto vacío además del uso de materiales de alta pureza. También se pueden sintetizar mediante dispersiones coloidales, donde los precursores del material se encuentran reaccionando en presencia de un agente estabilizador que restringe el crecimiento de la partícula, manteniéndola en un rango de tamaño donde los efectos cuánticos son predominantes, sin embargo la síntesis requiere de condiciones de alta temperatura y el manejo de materiales en ambientes inertes. Uno de los métodos más sencillos y versátiles es el de Deposición por Baño Químico (CBD por sus siglas en inglés), esta técnica ha sido una de las mejores alternativas para la síntesis de películas semiconductoras policristalinas, también se han reportado que las propiedades físicas y químicas de los semiconductores obtenidos por esta técnica son muy similares a los obtenidos mediante otras técnicas [66].

La técnica CBD requiere esencialmente del control de parámetros químicos y físicos tales como la concentración de los precursores, pH, agitación mecánica, y la temperatura. Por otra parte, la deposición se realiza a bajas temperaturas (45 – 90 °C) a un tiempo que varía de 15 a 30 minutos, esto es muy versátil en virtud de que las

reacciones que se llevan a cabo para obtener el semiconductor se efectúan en solución acuosa y a temperaturas menores de la temperatura de ebullición del agua. Estas son algunas de las ventajas de esta técnica y que constituyen parte de la motivación para la realización del presente trabajo. En esta tesis, la síntesis de nanopartículas de sulfuro de cadmio (CdS) se llevó a cabo utilizando almidón como agente de pasivación.

2.1.1 Sulfuro de Cadmio Volumétrico

Dentro del amplio grupo de los semiconductores, el sulfuro de cadmio CdS es un semiconductor del grupo II-VI de la tabla periódica, se forma mediante un enlace covalente, esto es, los átomos de Cd y S comparten sus electrones de valencia, es un semiconductor de banda directa (Fig. 2.1). Aunque también tienen una componente iónica.

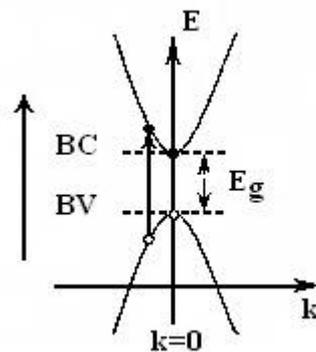


Figura 2.1. Estructura de banda directa para el CdS

Este sólido puede presentar dos estructuras cristalinas, la estructura cúbica (*zincblenda*) y la hexagonal (*wurtzita*) (Fig. 2.2), en la fase cúbica tiene un ancho de banda de energía prohibida (E_g) de 2.42 eV, mientras que la fase hexagonal tiene un ancho de banda de energía prohibida (E_g) de 2.5 eV. Se ha demostrado que las películas de CdS depositadas por la técnica de CBD presentan la formación de la estructura cúbica meta-estable a la temperatura de deposición y hasta temperaturas ambientales entre 300 y 400 °C. Sin embargo cuando las muestras son sometidas a tratamiento térmico a temperatura de 450 °C se confirmó la transformación a la estructura hexagonal [67]. Ichimura y col. [68] también observaron la misma transición estructural en temperaturas entre 400 y 450 °C mediante la técnica de deposición fotoquímica (PCD, por sus siglas en ingles).

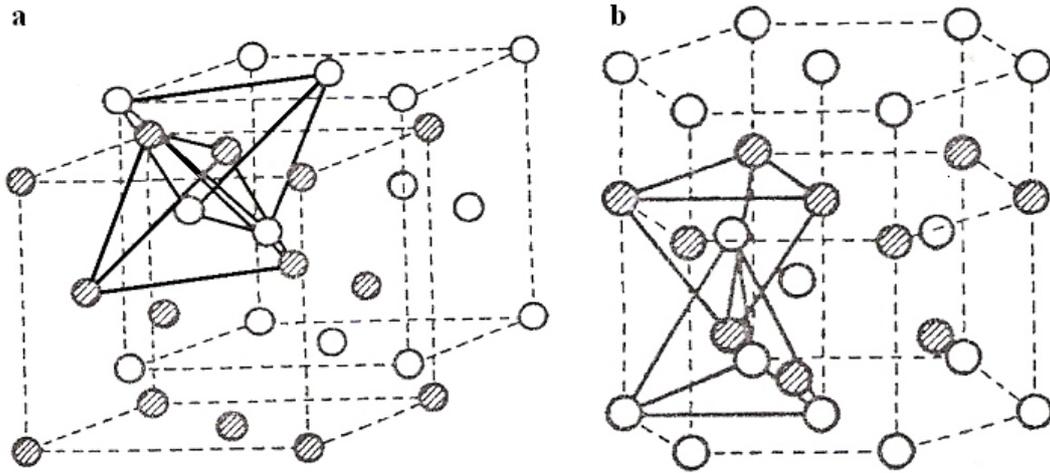


Figura 2.2. Estructuras cristalinas del CdS: a. Fase cúbica, b. Fase hexagonal

Tabla 2.1 Propiedades físicas del CdS.

Propiedades físicas del CdS
$m_e = 0.2 m_0$
$m_h = 0.8 m_0$
$\varepsilon = 5.7$
Fase cúbica: $E_g = 2.42 \text{ eV}$
Zincblenda $a = b = c = 5.818$
Fase hexagonal: $E_g = 2.5 \text{ eV}$
Wurtzita $a = b = 4.136 \quad c = 6.713$

2.1.2 Agente de Pasivación (Almidón)

En términos generales un agente de pasivación es aquel que forma una película o envolvente relativamente inerte sobre un material, que lo enmascara en contra de la acción de agentes externos. Aunque la reacción entre el material y el agente externo sea termodinámicamente factible a nivel macroscópico, la capa o película pasivante no permite que éstos puedan interactuar.

Se han realizado muchos esfuerzos en busca de mejores agentes que permitan pasivar la superficie de la nanopartícula, desafortunadamente la mayoría de estos agentes son orgánicos altamente tóxicos como el tiofeno [69], la tiourea [70] y el acetato de mercapto [71]. Recientemente se ha demostrado [72] que los polímeros solubles en agua son herramientas poderosas para controlar la forma, tamaño, distribución de tamaño y pasivación de la superficie de las nanopartículas metálicas o semiconductoras [73], y las

Las cadenas de la amilosa son helicoidales, requieren alrededor de 6 unidades de glucosa por cada vuelta de la hélice [78]. La amilosa tiene un peso molecular que varía desde 200 hasta 250,000 daltones [79] (Fig. 2.4). Recientes investigaciones sugieren que el polímero de la amilosa presenta algunas ramificaciones [80].

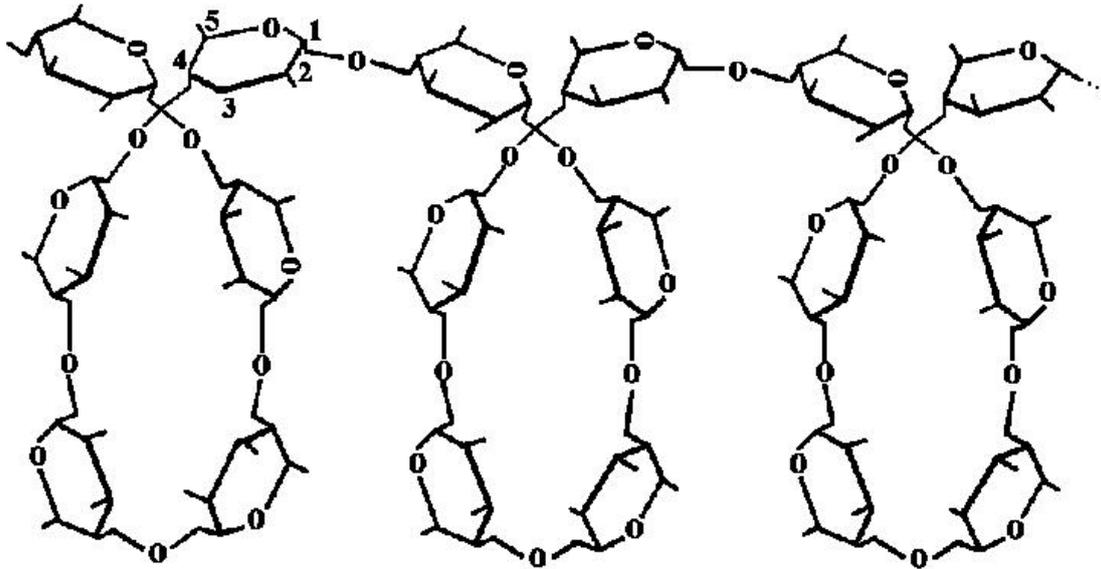


Figura 2.4. Estructura de la hélice de la amilosa.

En el interior de la hélice se encuentran átomos de hidrógeno fijos a los átomos de carbono formando una superficie hidrofóbica, la cual forma un tipo de compuestos de inclusión o clatratos con diversas especies “huésped” que residen en la cavidad o interior de la hélice [81]

La amilopectina es una molécula predominante en los almidones de diversos cereales (~70%), es un polímero ramificado con un grado de polimerización (DP) mucho más grande que la amilosa. Está formada por enlaces α-1,4 que conectan otras ramificaciones por enlaces α-1,6 (Fig. 2.5). Algunos estudios sugieren que las ramificaciones tienen un tamaño de distribución bimodal de pequeñas y grandes cadenas. Las cadenas pequeñas que se conectan por enlaces α-D-(1,6) tienen un número de unidades repetitivas o DP de 20 – 25 residuos de glucopiranosas, mientras que las cadenas grandes son de un DP de cerca de 45 residuos. El peso molecular alcanza hasta 500 millones de daltones.

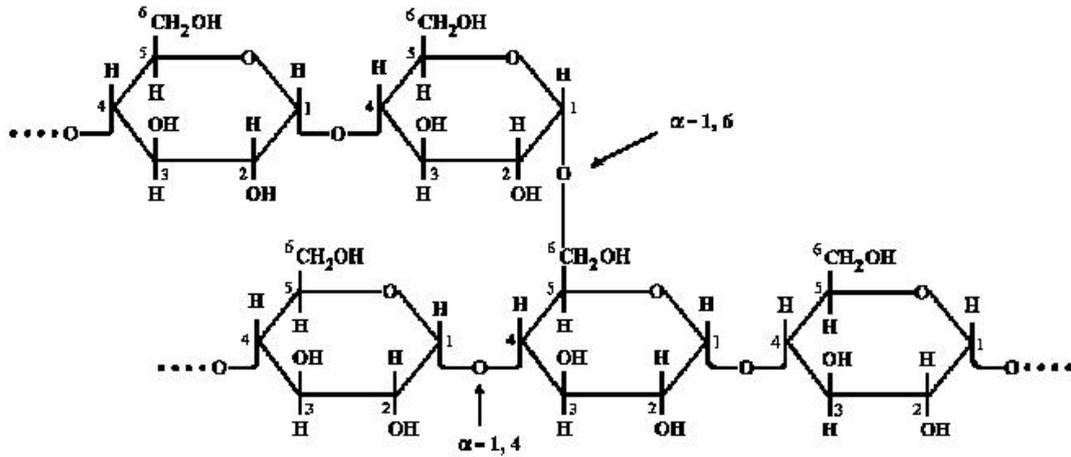


Figura 2.5. Estructura de la amilopectina.

La amilopectina es una de las moléculas más grandes en la naturaleza, es el principal componente en la mayoría de los almidones y juega un papel importante en términos de sus propiedades funcionales [82].

La estructura cristalina del gránulo del almidón está directamente asociada con la amilopectina. Cuando el gránulo de almidón se examina con microscopía electrónica, este revela una estructura de anillos concéntricos los cuales se alternan en semi-cristalinos y amorfos, ambos con una densidad similar del orden de 120 – 400 nm. [83].

El gran número de grupos hidroxilos presentes en el almidón facilitan la formación de nanopartículas debido a su interacción electrostática con la superficie de las nanopartículas. Esta interacción minimiza la energía superficial formando una nanopartícula esférica en la gran mayoría de las soluciones. Diversos autores han reportado este procedimiento para la obtención de nanopartículas uniformes [73] y monodispersas utilizando almidón [84].

2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

En el campo de la ciencia física moderna es primordial entender el comportamiento tanto del haz de luz como el de electrones, todas las aplicaciones ópticas en cuanto a

capturas y ampliación de imágenes que usan este principio prestan gran utilidad para el desarrollo de las ciencias que incursionan a escalas micro y nanométrica.

A diferencia de otros microscopios, éste no explora superficies, por el contrario el haz de electrones incidente atraviesa la muestra observada y la sombra con detalles finos o con una ultra-estructura, es capturada en una pantalla fosforescente con propiedades de emisión de luz, ubicada en la parte inferior de la columna. El tener una adecuada preparación de la muestra da lugar a una excelente definición de imagen.

La operación del microscopio electrónico de transmisión (MET), depende principalmente de la deflexión de los electrones por campos magnéticos, de modo que estos pueden ser enfocados. En principio los electrones pueden ser usados de igual manera que la luz es usada para formar una imagen ampliada de un objeto, con la ventaja de que las longitudes de onda de las ondas que representan a los electrones son tan cortas (por ejemplo a 100 keV es de 0.037 \AA) por lo tanto la resolución es mucho mas alta de la que posee un microscopio óptico.

Los microscopios electrónicos operan fundamentalmente en transmisión. La operación depende de la preparación de las muestras, en algunos materiales la muestra debe ser lo suficientemente delgada para transmitir el haz de electrones sin mucha pérdida de intensidad. El espesor máximo depende del número atómico del material en cuestión, pero es típicamente de 500 nm, sin embargo puede ser mayor en el caso de que la muestra este compuesta de elementos ligeros, y para materiales con número atómico alto debe ser menor de la mitad del valor típico.

Mientras mas alta sea la energía de los electrones mejor es la transmisión a través de la muestra, de esta manera los microscopios son generalmente construidos para operar al más alto voltaje de aceleración, típicamente de 100 kV en los equipos convencionales. Los equipos comerciales que existen actualmente pueden ser operados a energías de hasta 1MeV.

A medida que los electrones pasan a través del material utilizado como objeto, las ondas que representan a estos electrones interaccionan con la estructura interior y pueden sufrir cambios en la amplitud y en su fase. Mediante la operación correcta del microscopio, estos cambios pueden hacerse visibles como contraste en las imágenes resultantes. Las diferentes estructuras modifican las ondas de los electrones transmitidos y esto puede ayudar en la interpretación de la nanoestructura del objeto en estudio.

Los componentes principales de un microscopio electrónico de transmisión típico se muestran en la figura 2.6. El eje óptico del equipo es usualmente vertical, en lo alto de la columna debe estar a alto vacío, en primer lugar se encuentra el cañón electrónico, el cual produce el haz de electrones.

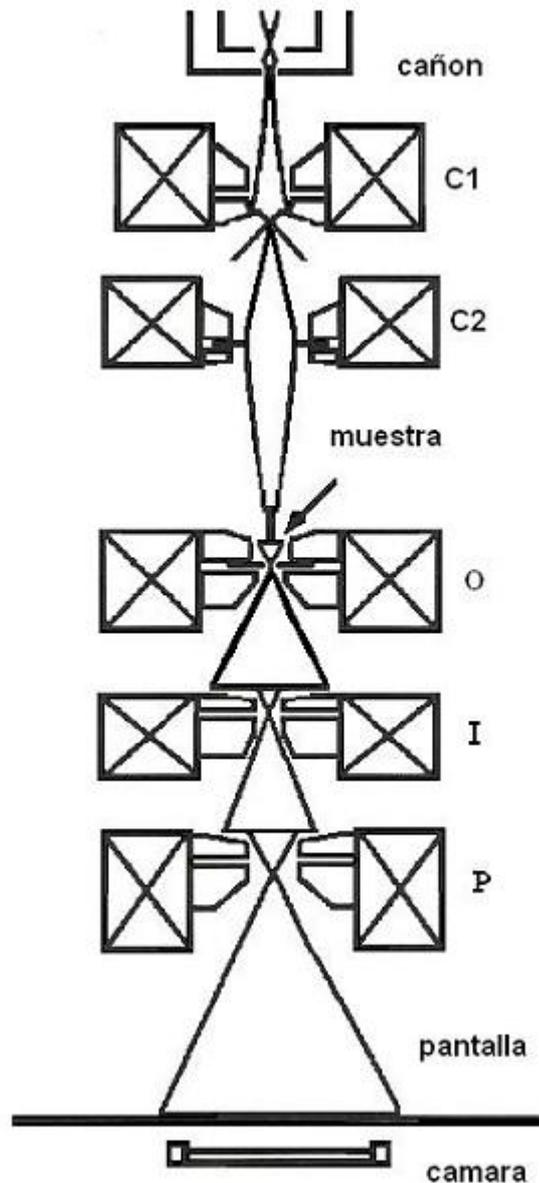


Figura 2.6. Representación esquemática de los componentes principales de un microscopio electrónico típico. El cañón electrónico se encuentra en lo alto de la columna, C1 y C2 son las dos lentes condensadoras. La muestra se encuentra en un sujetador entre la segunda lente condensadora y la lente objetiva O. A continuación se tiene la lente intermedia I. La lente proyectora P forma la imagen final sobre la pantalla fluorescente. Una cámara fotográfica se encuentra debajo de la pantalla y permite registrar la imagen

El haz es enfocado por una o más lentes condensadoras sobre la muestra, la cual esta montada sobre un porta-muestras. Las lentes que se encuentran por debajo del objeto amplifican la imagen formada por los electrones transmitidos a través de éste, la imagen final es enfocada sobre una pantalla fluorescente en la parte baja de la columna. Algunos instrumentos llevan incorporada una pantalla intermedia para facilitar la alineación, pero no poseen, en cambio, este accesorio aquellos equipos que tienen dos lentes proyectoras. Por debajo de la pantalla se encuentra una cámara fotográfica y un porta-placas para permitir que la imagen sea fotografiada después de que la pantalla es levantada hacia arriba.

2.3 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X se utiliza en análisis relacionados con la estructura cristalina de los sólidos, incluyendo la geometría y constantes de red para identificación de materiales desconocidos, la orientación de planos en monocristales y las orientaciones preferenciales de planos cristalinos en policristales. La difracción de rayos X es una de las herramientas más útiles en el campo de la cristalografía [85].

Como toda radiación electromagnética, los rayos X dan patrones de difracción cuando estos son dispersados por los planos atómicos de los sólidos cristalinos. La región de los rayos X dentro del espectro electromagnético es normalmente considerada en el rango de 1 - 100Å, mientras que los planos atómicos en un sólido cristalino son del orden de 10 Å.

En 1912, Von Laue pensó que los planos cristalinos debían de tener espaciamiento suficientemente pequeño para permitir la difracción de los rayos X. Rápidamente se confirmó este efecto, y en 1913 Sir William Bragg y su hijo W. L. Bragg llegaron a una interpretación cuantitativa del fenómeno [86].

El método de Bragg de difracción de los rayos X utiliza la radiación X monocromática característica, como la línea K_{α} del cobre ($\lambda = 1,537 \text{ \AA}$), haciendo incidir un haz colimado sobre una superficie del cristal paralela a uno de los planos principales. La interferencia en los patrones de difracción de rayos X para un sólido ocurre debido a la reflexión de la radiación incidente en una familia de planos de la red cristalina, como se muestra en la figura 2.7.

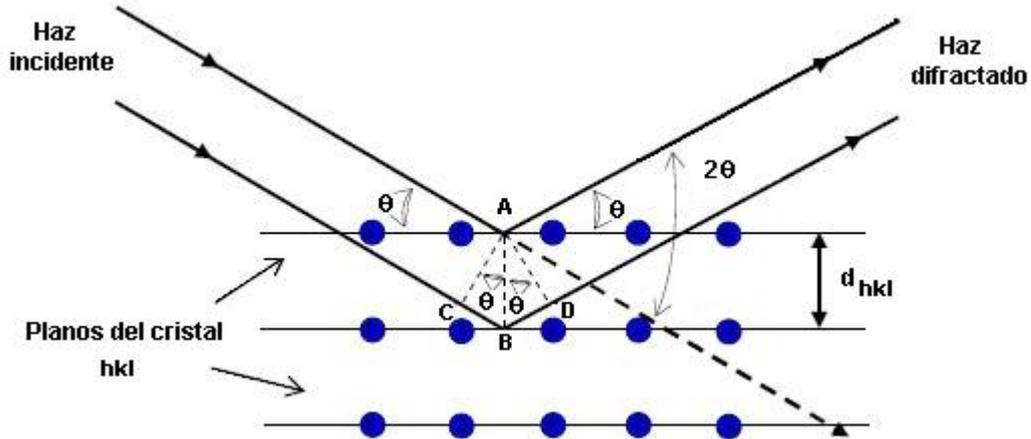


Figura 2.7. Difracción de rayos X en los planos cristalinos de un sólido

La radiación reflejada en un plano y la reflejada en los adyacentes diferirán en un factor de fase que depende de los distintos caminos recorridos. La diferencia de camino recorrido por dos haces reflejados en planos adyacentes es $2d \operatorname{sen}\theta$, donde d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de incidencia.

Para que estos haces interfirieran constructivamente dicha diferencia de camino debe ser igual al número entero de longitudes de onda, condición conocida como ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (2.1)$$

Donde d es la distancia interplanar correspondiente a la familia de planos de índices (hkl) , λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo de incidencia de la radiación y n representa un índice entero, conocido como el orden de la reflexión.

En la mayoría de los casos se utiliza el primer orden de difracción donde $n=1$, así la Ec. (2.1) toma la forma:

$$\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (2.2)$$

Esta ecuación, conocida como ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados y las distancias interplanares de los planos cristalinos de materiales sólidos cristalinos.

2.3.1 Formula Debye-Scherrer

Si dejamos de considerar un cristal infinito y en su lugar nos dejamos guiar por la influencia de las intensidades de la dispersión debido al tamaño finito del cristal. La diferencia de camino entre la dispersión de los rayos X en el primero y segundo orden de difracción de un cristal es únicamente la cuarta parte de la longitud de onda de los rayos X, esta diferencia de camino recorrido por estos dos haces reflejados no se pueden cancelar completamente. Esto es, es necesario aumentar a la diferencia del camino recorrido la mitad de la longitud de onda del tercer orden de difracción para cancelar completamente el rayo reflejado del primer orden de la reflexión. Análogamente, pueden cancelarse el segundo y el cuarto orden de difracción junto con el tercero y quinto orden de la reflexión. Si la diferencia de camino recorrido es ligeramente menor entre los primeros dos haces reflejados que el número entero de la longitud de onda, como es el caso de la condición de Bragg, la radiación reflejada en un plano y la reflejada en los adyacentes diferirán en un factor de fase que depende de los distintos caminos recorridos de la red del cristal. Así, si el tamaño del cristal es pequeño para estos planos, no puede cancelarse completamente la intensidad. Ahora examinaremos un cristal de tamaño t en dirección perpendicular a los planos reflejados. Ahora θ que es el ángulo de incidencia de la radiación, es útil como variable en θ_B , que es el ángulo que satisface exactamente la condición de Bragg.

$$\lambda = 2d \sin \theta_B \quad (2.3)$$

En la figura 2.8 se muestra cuando un haz de rayos X inciden en estos planos con un ángulo θ_B , los rayos de este haz A , D y M forman precisamente este ángulo en que los rayos X son difractados. El rayo dispersado D' , es reflejado por debajo del primer plano por debajo de la superficie, en una longitud de onda fuera de fase con el rayo dispersado A' , el rayo dispersado M' en una longitud de onda m también esta fuera de fase con el rayo dispersado A' .

A un ángulo de incidencia de la radiación $2\theta_B$, los rayos dispersados A' , D' y M' están en fase y se unen para formar un haz con una amplitud máxima. El rayo B forma un ángulo θ_I ligeramente mayor al plano reflejado, así como el rayo dispersado L' desde el plano m de longitud de onda $(m+1)$ fuera de fase con el rayo dispersado B' . Este promedio que es la mitad del cristal en un plano dispersado, un rayo que es exactamente la mitad del número entero de la longitud de onda fuera de fase con el rayo dispersado B' .

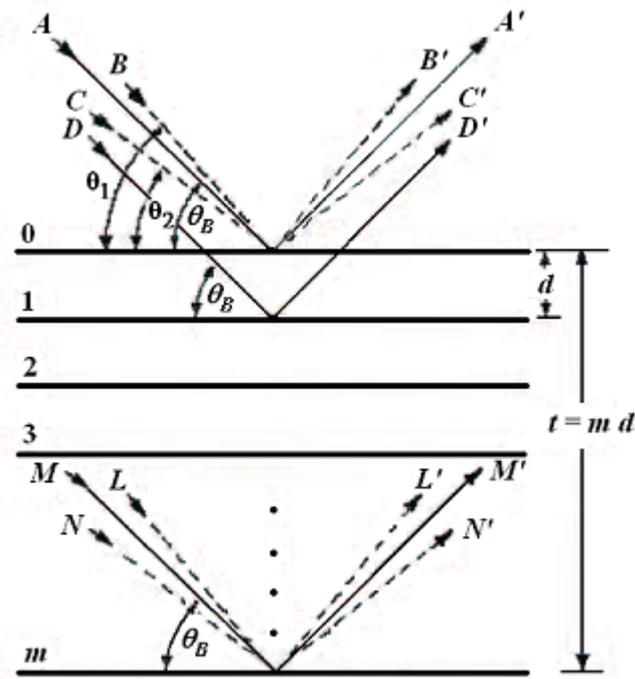


Figura 2.8. Dispersión de un número finito de planos cristalinos equidistantes de un sólido

Así los rayos dispersados por arriba de la mitad del cristal se cancelan exactamente con los dispersados por debajo de la mitad del cristal y θ_1 es el mínimo ángulo en el que las interferencias destructivas se satisfacen completamente. Este es el caso también para el ángulo θ_2 el cual es un poco menor que θ_B así que la diferencia del camino recorrido entre el rayo dispersado por el primero y el último plano es $(m-1)$ longitudes de onda. Estos son los límites de los dos ángulos donde la intensidad del haz difractado se hace cero. Note que esto implica que la intensidad es más grande que cero y todo el camino recorrido desde θ_2 a θ_1 como se muestra en la figura 2.9. El ancho medio de la intensidad máxima de la curva de difracción se incrementa con la disminución del tamaño del cristal, porque el rango angular $(2\theta_1 - 2\theta_2)$ se incrementa cuando m disminuye.

Como una medida del ancho del pico de máxima intensidad, el ancho medio de la intensidad máxima (FWHM), se denota como B . Como una aproximación se tiene que

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2, \text{ cuando se obtiene una gaussiana de la forma FWHM.}$$

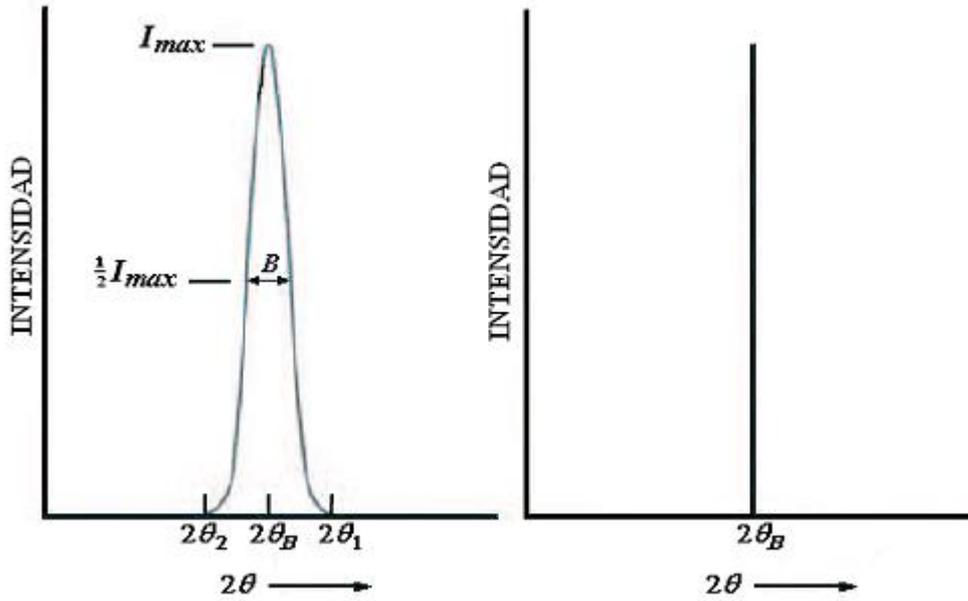


Figura 2.9. FWHM para un cristal finito (izquierda) y para un cristal infinito (derecha)

La ecuación de la diferencia de camino recorrido para estos dos ángulos relacionados para el tamaño del cristal toma la forma:

$$2t \operatorname{sen} \theta_1 = (m+1)\lambda \quad (2.4)$$

$$2t \operatorname{sen} \theta_2 = (m-1)\lambda \quad (2.5)$$

Sustrayendo estas ecuaciones se obtiene:

$$t(\operatorname{sen} \theta_1 - \operatorname{sen} \theta_2) = \lambda \quad (2.6)$$

$$\Leftrightarrow 2t \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad (2.7)$$

Como θ_1 y θ_2 son muy pequeñas para θ_B esta aproximación toma la forma:

$$\operatorname{sen} \theta_1 + \operatorname{sen} \theta_2 = 2\theta_B \quad (2.8)$$

$$\operatorname{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \quad (2.9)$$

Con estas aproximaciones se obtiene:

$$2t \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) \cos \theta_B = \lambda \quad (2.10)$$

Y utilizando la definición de FWHM se introduce el término de la profundidad del cristal $D = m \cdot d$. Esta fórmula es conocida como la fórmula de Debye-Scherrer, así la ecuación toma la forma:

$$D = \frac{K \lambda}{B \cos \theta} \quad (2.11)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, θ_B es el ángulo de difracción de Bragg, B es el ancho medio de la intensidad máxima y K es una constante adimensional que varía en el rango de 0.89 – 1.39 dependiendo de la geometría del material dispersado. En el caso de un semiconductor volumétrico que es el mejor descrito tiene un valor de $K=0.94$. Para un nanomaterial en 2D (pozo cuántico) se obtiene una aproximación numérica de $K=0.89$.

2.4 Espectroscopía Fotoacústica (PAS)

Es una técnica no destructiva que permite estudiar las propiedades ópticas y térmicas de los materiales, además es muy versátil debido a que se pueden caracterizar muy fácilmente diversos materiales, orgánicos e inorgánicos, polvos, compuestos amorfos, aceites, líquidos, sistemas biológicos como piel, pericarpio de maíz, hoja de planta, etc.

En un experimento típico de fotoacústica la muestra es colocada en una celda herméticamente cerrada, la cual es iluminada por un haz de luz monocromática modulada periódicamente por un chopper. Suponiendo una superficie óptimamente opaca, esto es una recombinación superficial fuerte tal que la fuente de calor está confinada en la superficie y convertida en calor y por lo tanto, en esta aproximación las excitaciones electrón-hueco se desprecian y por lo tanto la difusión de los portadores de carga. Como resultado del calentamiento periódico en la superficie de la muestra debido a la absorción de luz, se produce una difusión de calor dinámico en el semiconductor el cual es descrito por la ecuación de difusión de calor dependiente del tiempo. Estas

ondas térmicas decaen exponencialmente al interior de la cámara fotoacústica (aire) produciendo fluctuaciones de presión, las cuales son detectadas como ondas sonoras por un micrófono sensible acoplado a una de las paredes de la celda. La señal fotoacústica detectada depende de cómo el calor difunde a través de la muestra y por lo tanto de sus parámetros térmicos. En particular, de la difusividad térmica α definida como $\alpha = \kappa / \rho c$ donde κ es la conductividad térmica, ρ la densidad y c el calor específico a presión constante. La importancia de α como cantidad física es que es característica para cada material, así como el coeficiente de absorción óptica.

La explicación del efecto fotoacústico se da a través del llamado modelo pistón térmico desarrollado por A. Rosencwaig y A. Gersho [87]. En el modelo consideran una celda cilíndrica como se muestra en la figura 2.10. La celda tiene un diámetro D y altura L , en donde L es más pequeña que la longitud de onda de la señal fotoacústica, entonces, el micrófono detectará la presión promedio producida en la celda. De acuerdo a la figura 2.10, la luz que incide atraviesa un medio no absorbente g , de espesor l_g , e incide en $x=0$ sobre la superficie de la muestra s , de espesor l_s , creando en su interior una fuente de calor $g(x,t)$. La muestra se coloca sobre un soporte b , de espesor l_b .

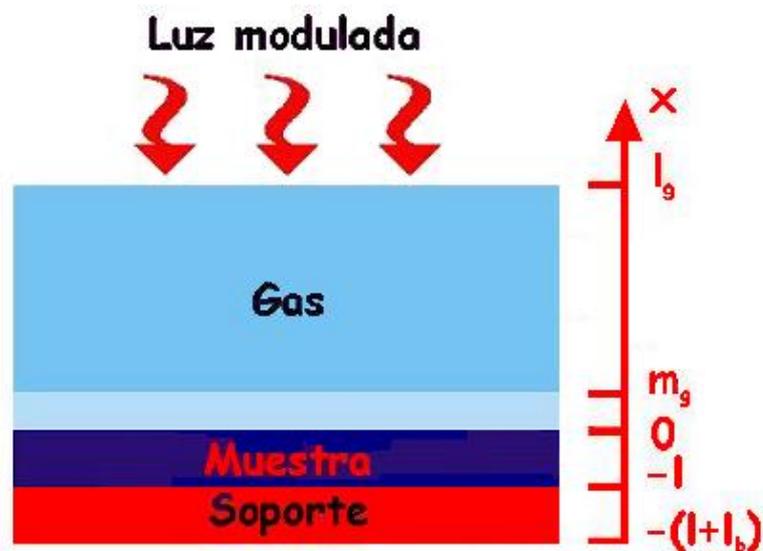


Figura 2.10. Celda fotoacústica cerrada convencional

Para facilitar el análisis se definen los parámetros siguientes:

k_i	Conductividad térmica del material i	$(W/cm \text{ } ^\circ K)$
ρ_i	Densidad del material i	(gr/cm^3)
C_i	Calor específico del material i	$(W/gr \text{ } ^\circ K)$
$\alpha_i = k_i / \rho_i C_i$	Difusividad térmica del material i	(cm^2/seg)
$a_i = \sqrt{\omega / 2\alpha_i}$	Coef. de difusión térmico del material i	(cm^{-1})
$\mu_i = 1/a_i$	Longitud de difusión térmico del material i	(cm)
$\sigma_i = (1+j)a_i$	Coef. de difusión térmico complejo del material i	(cm^{-1})

El subíndice i denota la muestra (s), el gas (g) o el soporte (b), respectivamente, $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia de modulación en rad/seg, y $j = \sqrt{-1}$.

Para un sólido térmicamente homogéneo, la difusión de calor en el sistema se describe como,

$$\frac{\partial^2 T_i(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial T_i(x,t)}{\partial t}, \quad i = 1,2 \quad (2.12)$$

Donde $T_i(x,t)$ es la variación de temperatura, $Q(x,t)$ la fuente de calor y $\alpha_i = \kappa_i / \rho_i$ es la difusividad térmica del material i ($i=1,2$). El mecanismo más común para producir ondas térmicas en los experimentos que se realizan utilizando la técnica de fotoacústica es a través de la absorción de un haz de luz modulado. Si consideramos que la muestra es ópticamente opaca para la radiación incidente (en donde toda la luz incidente es absorbida por la superficie $x = 0$ y convertida en calor) las condiciones de frontera se pueden escribir como,

$$-\kappa_1 \frac{dT(x,t)}{dx} \Big|_{x=0} = Q_0 + \Delta Q e^{i\omega t} \quad (2.13)$$

Donde, Q_0 representa el valor promedio del flujo de calor total en el tiempo, $Q(x,t)$ en la superficie del sistema cuando $x = 0$, y es proporcional a la intensidad del haz de luz monocromática incidente. El término $\Delta Q e^{i\omega t}$ representa la fuente de calor modulado en la superficie y es el responsable de la propagación de ondas térmicas en la muestra.

Suponiendo que la radiación monocromática de longitud de onda λ incide en forma periódica sobre la muestra de la siguiente forma:

$$I = \frac{I_0}{2}(1 + \cos \omega t) \quad (2.14)$$

Donde I_0 representa el flujo de la luz (W/m^2) y ω es la frecuencia de modulación. Como consecuencia de la periodicidad en la intensidad de la radiación incidente, al hacer contacto con la muestra y absorber parte de ésta, se origina una fuente de calor con la misma periodicidad que toma la forma:

$$Q_s(x, t) = \beta e^{-\beta x} \frac{I_0}{2} (1 + e^{i\omega t}) \quad (2.15)$$

Donde β es el coeficiente de absorción. La fuente solamente se supone localizada dentro de la muestra. Para el gas la fuente de calor está dada por la siguiente ecuación:

$$Q_g(x, t) = 0 = Q_b(x, t) \quad (2.16)$$

Resolviendo la ecuación de difusión de calor con las condiciones de frontera adecuadas y después de varias consideraciones se encuentra que la distribución de temperatura es compleja en la columna del gas y está dada por:

$$T_g(x, t) = Q e^{(-\sigma_g x + i\omega t)} \quad (2.17)$$

$$Q = \frac{\alpha_s I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \frac{[(r-1)(b+1)(e^{\sigma_s l_s}) - (r+1)(b-1)(e^{\sigma_s l_s}) + (2b-r)e^{-\beta l}]}{[(g+1)(b+1)(e^{\sigma_s l_s}) - (g-1)(b-1)(e^{\sigma_s l_s})]} \quad (2.18)$$

Donde:

$$b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s}; \quad g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s} \quad \text{y} \quad r = \frac{(1-j)\alpha_s}{2a_s} \quad (2.19)$$

De acuerdo a la expresión total encontrada en la Ec. (2.17), es difícil de interpretar por la complejidad de la expresión Q en la Ec. (2.18). Sin embargo, se pueden examinar casos especiales en los cuales la expresión de Q es relativamente más simple.

Desde el punto de vista óptico un sólido se caracteriza por la opacidad óptica la cual es determinada por la relación que hay entre la longitud de absorción óptica $\mu_\beta = 1/\beta$ y el espesor l_s del sólido. Así, de acuerdo con la opacidad óptica los sólidos pueden ser divididos en dos grandes grupos.

2.4.1. Casos Especiales

2.4.1.1. Sólidos Ópticamente Transparentes

De la intensidad de la luz que llega a la superficie del sólido, sólo una pequeña parte es absorbida a lo largo de todo el espesor de la muestra, así la mayor parte es transmitida, ésto matemáticamente se expresa $\mu_\beta > l_s$.

Se tiene $e^{\beta l_s} \approx 1 - \beta l_s$.

2.4.1.1.A. Sólidos Térmicamente Delgados

En este tipo de sólidos la onda térmica apenas los atraviesa, la longitud de difusión térmica en la muestra es ligeramente mayor que el espesor de la misma, así matemáticamente se expresa $\mu_s \gg l_s, \mu_s \gg \mu_\beta$.

En este caso $e^{\pm \sigma_s l_s} \approx 1$ y $|r| > 1$, por lo tanto la expresión (2.18) se reduce a la forma:

$$Q = -j \frac{(1-j)\beta l_s}{2a_g} \left(\frac{\mu_b}{k_b} \right) Y \quad (2.20)$$

Donde:

$$Y = \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2} l_g T_0} \quad (2.21)$$

Como μ_b/a_g es proporcional a ω^{-1} , entonces la señal acústica presenta esta dependencia con ω .

2.4.1.1.B. Sólidos Térmicamente Gruesos

Se caracterizan porque la onda térmica se atenúa en el interior de la muestra, así matemáticamente se expresa $\mu_s < l_s, \mu_s \ll \mu_\beta$

En este caso $e^{\pm \sigma_s l_s} \approx 0$ y $|r| \ll 1$, por lo tanto la expresión (2.18) se reduce a la forma:

$$Q = -j \frac{\beta \mu_s}{2a_g} \left(\frac{\mu_s}{k_s} \right) \quad (2.22)$$

Como $\mu_s < l_s$, para este caso las propiedades térmicas del material soporte son reemplazadas por las del sólido. La luz que se absorbe dentro de la longitud de difusión térmica μ_s es la que contribuye a la señal.

2.4.1.2. Sólidos Ópticamente Opacos

La intensidad de luz que llega a la superficie del sólido se atenúa completamente mucho antes de que atraviese a la muestra, esto matemáticamente se expresa $\mu_\beta \ll l_s$.

Se tiene $e^{\pm \beta l_s} \approx 0$

2.4.1.2.A. Sólidos Térmicamente Delgados

Se trata de sólidos en los que el flujo de calor (onda térmica) los atraviesa completamente y se atenúa a una distancia mucho mayor que la longitud del espesor de la muestra, su expresión matemática será $\mu_s \gg l_s$, $\mu_s \gg \mu_\beta$.

En este caso $e^{\pm \sigma_s l_s} \approx 1$ y $|r| > 1$, por lo tanto la expresión (2.18) se reduce a la forma:

$$Q = -j \frac{(1-j)\beta l_s}{2a_g} \left(\frac{\mu_b}{k_b} \right) Y \quad (2.23)$$

La opacidad fotoacústica al igual que la opacidad óptica, en el sentido de que la señal acústica es independiente μ_s y de β , respectivamente.

2.4.1.2.B. Sólidos Térmicamente Gruesos

En estos sólidos la onda térmica apenas sí se atenúa y se genera, su expresión matemática será $\mu_s \ll l_s$, $\mu_s < \mu_\beta$.

En este caso $e^{\pm \sigma_s l_s} \approx 0$ y $|r| < 1$, por lo tanto la expresión (2.18) se reduce a la forma:

$$Q = -j \frac{\beta \mu_s}{2a_g} \left(\frac{\mu_s}{k_s} \right) Y \quad (2.24)$$

En este caso, se trata de un sólido muy opaco ($\beta l_s \gg 1$). Sin embargo, como $\mu_s < \mu_\beta$ este sólido no es fotoacústicamente opaco, ya que solo la luz absorbida dentro de la longitud de difusión térmica μ_s , contribuirá a la señal acústica.

En el presente trabajo se obtuvieron muestras de nanopartículas semiconductoras de CdS que de acuerdo a estas clasificaciones caen dentro de la categoría de sólidos ópticamente opacos y térmicamente gruesos, la señal fotoacústica es proporcional al coeficiente de absorción β .

Actualmente las áreas de aplicación de las ondas térmicas son muy variadas y las técnicas que en ellas se basan permiten realizar estudios de espectroscopía óptica, medición de propiedades térmicas, análisis de procesos no radiativos en sólidos y con la posibilidad de variar la longitud de penetración de la onda variando la frecuencia de modulación, puede ser aplicada en microscopía y obtención de imágenes.

2.5 Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es una técnica espectroscópica no destructiva empleada en la caracterización óptica de materiales y en el caso de semiconductores nos permite, por ejemplo, identificar defectos y/o impurezas presentes para la evaluación de su calidad. La fotoluminiscencia es un fenómeno físico que se basa en la interacción de la radiación con la materia y nos proporciona información de las transiciones electrónicas radiativas tanto en la superficie como en el volumen del material [88].

En un semiconductor, los procesos de transición que se originan de la interacción electrón-fotón tienen lugar principalmente entre la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV). Existen tres tipos de procesos básicos de interacción entre los electrones del sólido y el campo de radiación: la absorción de fotones, la emisión espontánea y la emisión estimulada. La fotoluminiscencia corresponde al proceso de emisión espontánea que tiene lugar en un sólido que ha sido previamente excitado con fotones de modo que se tiene electrones en la BC y huecos en la BV.

En el semiconductor el proceso de recombinación depende fundamentalmente de la estructura de bandas. Cuando el mínimo de la BC tiene el mismo valor de \vec{k} que el máximo de la BV se dice que se tiene un semiconductor de banda prohibida (BP) directa, mientras que en el caso contrario tendremos un semiconductor de BP indirecta (Fig. 2.11). En el caso de los semiconductores con BP directa dominan los procesos de recombinación radiativa y para el caso de los semiconductores de BP indirecto el proceso dominante es la emisión no radiativa.

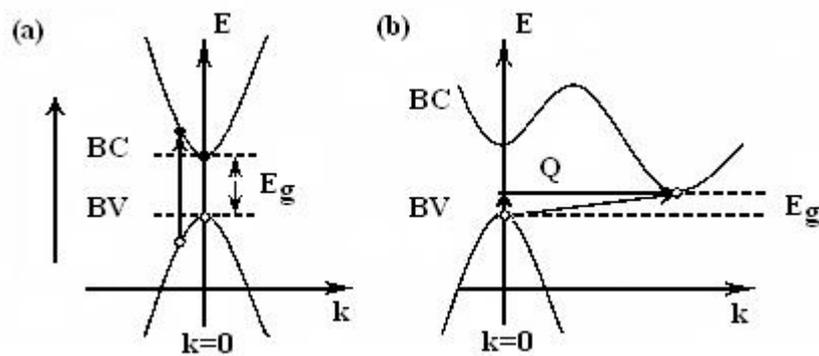


Figura 2.11. Estructura de bandas de un semiconductor (a) banda prohibida directa, (b) banda prohibida indirecta

En la figura 2.12 podemos observar el proceso de generación de un par electro-hueco. Cuando un semiconductor es excitado con una fuente óptica (generalmente un láser) cuya energía sea mayor o igual al ancho de banda prohibida (E_g), un fotón es absorbido por el material creando el par electrón-hueco, que al recombinarse emite otro fotón.

Cuando la energía de excitación es mayor o igual al ancho de banda prohibida (E_g) los pares electrón-hueco obtienen un exceso de energía cinética mayor que el promedio de la energía térmica de la red. La distribución de calor excedente se enfría a través de los fonones procurando alcanzar la temperatura de la red y con la emisión de fonones acústicos se llega al enfriamiento final. Este es un proceso muy rápido con un tiempo característico $\tau_{rel} \sim 10^{-12}$ seg, llamado **termalización**, los portadores foto-excitados tienden a alcanzar el equilibrio térmico de la red. Igualmente se tiene un exceso de la concentración de portadores mayor que la concentración de equilibrio, por lo que hay una **difusión** a través del material a lo largo de la longitud de difusión de electrones (L_n)

y huecos (L_p) para finalmente y de acuerdo al mecanismo predominante *recombinarse* [89].

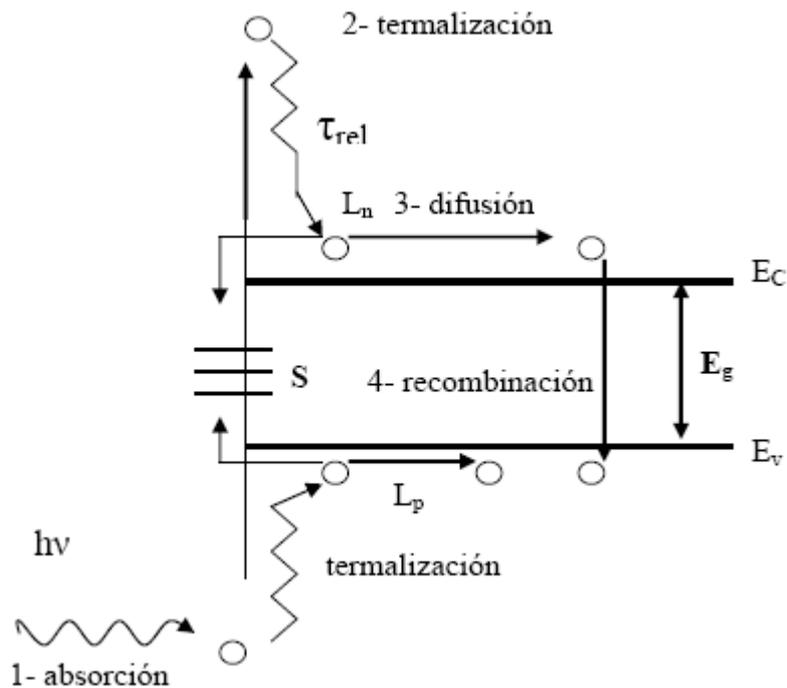


Figura 2.12. El diagrama presenta los procesos durante la generación por electrón-hueco: 1) absorción, 2) termalización, 3) difusión, 4) recombinación.

La energía del fotón emitido (fotoluminiscencia) está relacionada con la diferencia entre los niveles de energía de los dos estados del electrón involucrados en la transición. En la figura 2.13 se muestran esquemáticamente las transiciones que se producen vía estados permitidos (niveles) dentro de la BP.

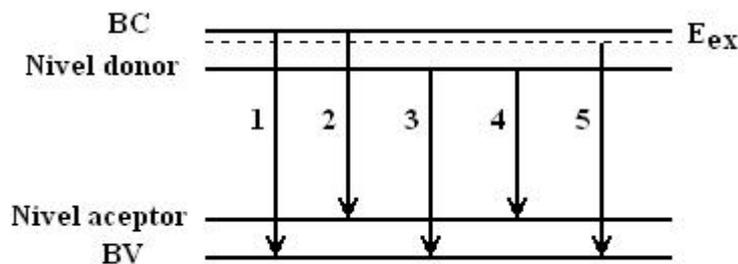


Figura 2.13. El diagrama presenta los procesos de recombinación más comunes que pueden ocurrir en un semiconductor. 1. Transición banda-banda. 2. Banda de conducción-nivel aceptor. 3. Nivel donador-banda de valencia. 4. Nivel donador-nivel aceptor. 5. Excitónica.

2.5.1. Transición Banda-Banda (BB)

Es la recombinación de un electrón en la BC con un hueco en la BV. Esta transición se observa en materiales de muy baja concentración de impurezas y cuando la medición se realiza a altas temperaturas. La expresión de la forma de línea en la transición BB es la siguiente:

$$I_{BB}(\hbar\omega) \approx \hbar\omega(\hbar\omega - E_g)^{1/2} \exp\left[-\frac{(\hbar\omega - E_g)}{k_B T}\right] \quad (2.25)$$

Donde E_g es la energía de BP que depende de la temperatura. La característica experimental observada en este tipo de transición es el aumento de su ancho medio cuando la temperatura aumenta. La expresión de la energía de emisión tiene la siguiente expresión:

$$\hbar\omega = E_g(T) + \frac{k_B T}{2} \quad (2.26)$$

2.5.2. Transición Banda-Impureza

Para un semiconductor con impurezas o defectos pueden ocurrir transiciones entre los estados extendidos en las bandas y los estados localizados situados en la banda prohibida, son muy semejantes a las transiciones de banda-banda. La observación de este tipo de transición depende de: la concentración de impurezas en el semiconductor, el tipo de impurezas (n ó p) y sus respectivas energías de ionización y la temperatura de medición. Puede ocurrir la transición entre un estado en la BC y un nivel aceptor (e, A^0), o la transición entre un nivel donador y un estado en la BV (D^0, h). La energía de emisión tiene la siguiente expresión:

$$\hbar\omega = E_g - E_i + \frac{k_B T}{2} \quad (2.27)$$

en donde E_i representa la energía de enlace (o ionización) del donador o el aceptor. Para las transiciones banda-impureza la forma de línea tiene la siguiente expresión:

$$I(\hbar\omega) \approx (\hbar\omega - E_g - E_i)^{1/2} \exp\left[-\frac{(\hbar\omega - E_g - E_i)}{k_B T}\right] \quad (2.28)$$

Si un semiconductor posee impurezas donadoras y aceptoras, es posible que se de una recombinación de un electrón en un nivel donador con un hueco en el nivel aceptor. La energía de emisión tendrá una energía modificada por la interacción Coulombiana entre los donadores y aceptores teniendo la siguiente expresión:

$$\hbar\omega = E_g - E_D - E_A + \frac{q^2}{(\epsilon r)} \quad (2.29)$$

Donde E_D , E_A son las energías de ionización de los donadores y los aceptores respectivamente, r es la separación entre el par donador-aceptor, q es la carga eléctrica y ϵ es la constante dieléctrica del semiconductor.

2.5.3. Transición Excitónica

Cuando el semiconductor es puro, durante la absorción de la luz se puede crear pares electrón-hueco, el electrón libre y el hueco libre experimentan una atracción Coulombiana entre si, estos sistemas son llamados excitones. Si uno de estos pares se recombina, se produce la emisión de un fotón. La expresión de la energía de esta radiación es la siguiente:

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} \quad (2.30)$$

Donde E_{ex} es la energía de enlace del excitón que está dada por la expresión:

$$E_{ex} = \frac{\mu_r q^2}{(2\hbar^2 \epsilon^2 n^2)} \quad (2.31)$$

μ_r es la masa reducida del par electrón-hueco. Como el excitón puede tener estados excitados, la radiación debida a la recombinación excitónica puede consistir de una serie de picos estrechos correspondientes a las transiciones de los estados excitados. La expresión de la forma de línea en la emisión excitónica es la siguiente:

$$I(\hbar\omega) \propto E^2 \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right] \alpha(\hbar\omega) \quad (2.32)$$

2.5.4. Transición Directa

En esta transición aun cuando la probabilidad de emisión sea menor, puede existir también la emisión de uno o más fonones ópticos, que son los favorecidos porque el fonón óptico (LO) puede existir en $k=0$. En el caso que se tenga emisión de fonones, el espectro de emisión de excitones va a tener réplicas fonónicas, a energías menores que la expresión siguiente:

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} - mE_p \quad (2.33)$$

Donde E_p es la energía del fonón involucrado, siendo m el numero de fonones emitidos en la transición, es claro que en cuanto mayor sea m , menor será la probabilidad de transición y por consiguiente mas débil será la réplica fonónica.

2.5.5. Transición de Excitones Ligados

Bajo ciertas circunstancias, la energía de amarre de un excitón libre se incrementa por la presencia de un defecto puntual como lo son las impurezas neutras o ionizadas. La energía es el criterio fundamental que determina si un excitón puede o no estar atrapado en una impureza. Si la energía de amarre del excitón aumenta cuando este se encuentra en la vecindad de una impureza, entonces el excitón esta ligado a la impureza. Las fuerzas de Coulomb del donador, aceptor o impurezas neutras atraen excitones libres para formar excitones ligados. Estos participan en los procesos de recombinación, cuyas energías de fotones emitidos están dadas por la expresión:

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} - E_{be} \quad (2.34)$$

Donde E_{be} es la energía de enlace del excitón a la impureza. Los excitones ligados presentan una emisión a energías un poco menores que la del excitón libre. De aquí que cada tipo de excitón produce un pico de fotoluminiscencia característico. En el excitón ligado se presentan dos casos diferentes: cuando el excitón se combina con un donador neutro y su notación es (D^0, X) , o cuando el excitón se combina con un aceptor neutro y su notación es (A^0, X) .

También es posible que los excitones sean atraídos por impurezas ionizadas, en este caso la notación para excitones ligados a impurezas ionizadas donadoras o aceptoras es respectivamente (D^+ , X y (A^- , X). Experimentalmente los excitones se observan a bajas temperaturas, ya que como su energía de ionización es muy pequeña, a mayores temperaturas la probabilidad de disociación del excitón aumenta.

En un experimento de fotoluminiscencia típico, es posible capturar la emisión como resultado de la recombinación, esto se logra haciendo uso de una lente, que la colecta y la orienta hacia un espectrofotómetro, en cuya salida se tiene un detector (fotomultiplicador), el cual traduce la señal óptica en eléctrica y cuya intensidad es medida por un amplificador lock-in. Esta medida es llevada a un sistema de adquisición de datos, donde la señal se convierte a digital y finalmente se genera un espectro cuyo eje vertical es proporcional a la señal luminosa y el eje horizontal es la longitud de onda. Con el análisis detallado del espectro se pueden identificar los procesos de recombinación, ya sea a bajas concentraciones de impurezas, altas concentraciones de las mismas o trampas profundas. Con la altura y ancho de los picos en el espectro se puede tener una apreciación cualitativa de la calidad cristalina de la muestra. A bajas temperaturas se tiene la alta posibilidad de formar un excitón (electrón sacado del átomo y se acopla al hueco que se encuentre en las cercanías, originando una cuasi-partícula que se mueve dentro de la muestra antes de recombinarse), presentándose un pico de mayor intensidad en el espectro. Cuando se tiene una alta calidad cristalina los excitones tiene una mayor probabilidad de formarse. Estas son algunas de las razones por las que la Fotoluminiscencia es una técnica de caracterización óptica no destructiva que permite analizar propiedades de semiconductores tales como calidad cristalina, identificación de transiciones, ancho de la banda prohibida, energías de ionización, naturaleza de los defectos presentes, etc.

2.6 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman está relacionada con las vibraciones moleculares de los materiales y produce transiciones entre niveles vibracionales cuantizados al dispersar la luz incidente. Las transiciones obedecen reglas de selección que puede obtenerse mediante un estudio mecano-cuántico de la interacción de la radiación electromagnética

con el sistema de cuasipartículas (electrones, huecos, fonones, etc.) y la interacción entre ellas. Cuando un haz de luz colimado y monocromático incide sobre una muestra y se analizan las frecuencias de la luz dispersada, se encuentra que la mayor parte de la luz se dispersa sin cambios, es decir, su frecuencia es la misma que la de luz incidente. Este proceso es conocido como dispersión Rayleigh. Una pequeña fracción de la luz incidente se dispersa con cambio en su frecuencia ν_0 . Así encontramos frecuencias con valores más altos y más bajos con relación a ν_0 . Estas nuevas frecuencias corresponden a las frecuencias Raman. La diferencia entre la frecuencia mayor y la frecuencia incidente, así como, la frecuencia menor y la frecuencia incidente se llaman frecuencias Raman. Esos desplazamientos en la frecuencia son iguales e independientes de la frecuencia incidente. La frecuencia Raman menor que la frecuencia de la radiación incidente se denomina frecuencia Raman Stokes, mientras que la frecuencia a valores más altos que el de la línea de excitación se denomina frecuencia Raman Anti-Stokes. A bajas temperaturas la intensidad de la frecuencia Raman Stokes es mayor que la correspondiente a la Anti-Stokes (Fig. 2.14).

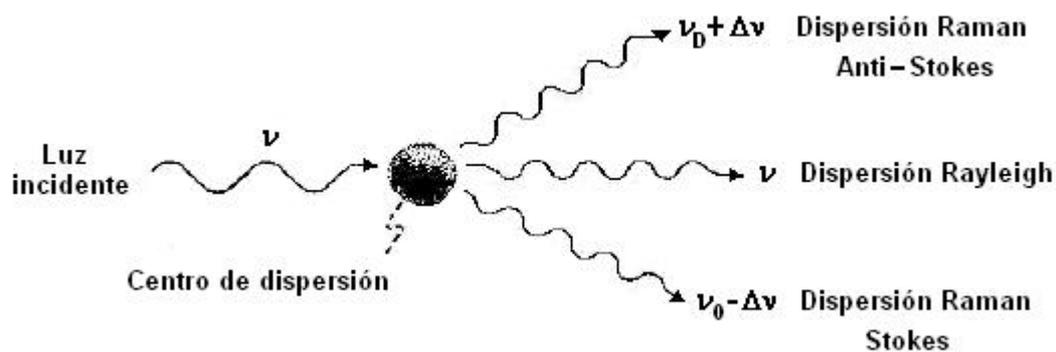


Figura 2.14. Representación esquemática de la dispersión de luz.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman son equivalentes a variaciones de energía [90]. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales, estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del

comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

La naturaleza de la dispersión Rayleigh y Raman puede ser comprendida usando un modelo de transferencia de energía. Supongamos que el haz de luz incidente consiste de un paquete de fotones de energía $h\nu_0$ el cual, interacciona con las moléculas del material en forma elástica o inelástica. Si el choque es elástico no existe ni pérdida ni ganancia de energía entre el fotón y la molécula. De este modo el fotón es dispersado con la misma energía $h\nu_0$ dando lugar a la dispersión Rayleigh. Si el choque fotón-molécula es inelástico y la molécula está en su estado vibracional base el fotón perderá energía transfiriéndola a la molécula produciendo una transición a un estado excitado de mayor energía. Como resultado de este proceso el fotón dispersado tendrá una energía $h(\nu_0 - \Delta\nu)$ siendo $\Delta\nu$ la frecuencia asociada al nivel de excitación vibracional de la molécula.

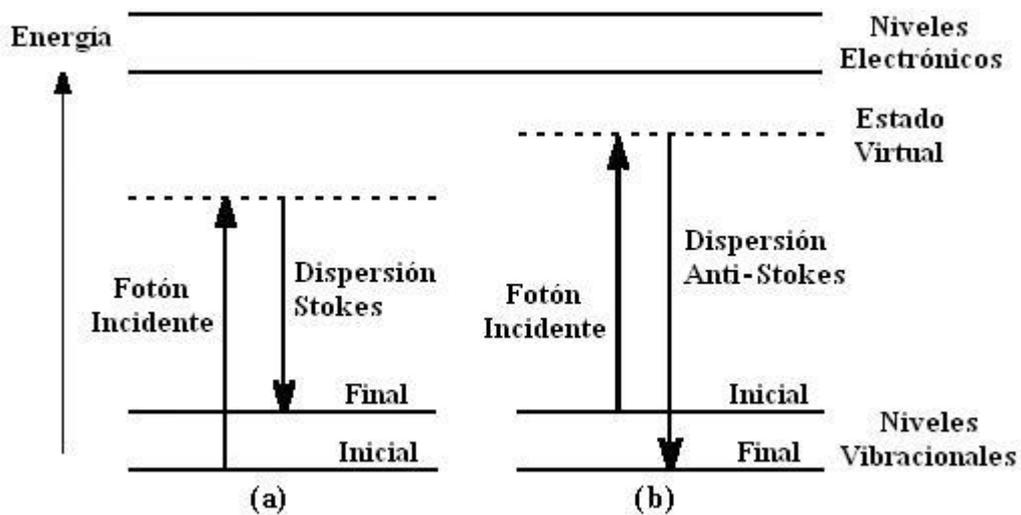


Figura 2.15. Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman. Nótese los diferentes mecanismos de la (a) Dispersión Stokes, (b) Dispersión Anti-Stokes. La molécula permanece momentáneamente en un nivel de energía más alto (estado virtual). Para posteriormente llegar a su estado final.

Por el contrario cuando la radiación dispersada tiene una energía $h(\nu_0 + \Delta\nu)$ la molécula pierde una cantidad de energía $h\Delta\nu$ correspondiendo al proceso Anti-Stokes.

Las frecuencias $\nu_0 \pm \Delta\nu$ corresponden a las líneas Raman y son equivalentes a los cambios de energía involucrados en las transiciones de los modos normales de vibración de las moléculas (Fig. 2.15).

2.6.1 Descripción Clásica de la Dispersión Rayleigh y Raman

A pesar de que aplicar la dispersión Raman para la caracterización de materiales implica un estudio de la Teoría de Grupos y de Mecánica Cuántica, a fin de establecer las reglas de selección que obedecen las transiciones involucradas, solo ilustraremos el origen del efecto Raman con un enfoque clásico.

Cuando incide la luz sobre una molécula y es dispersada, la dispersión se debe principalmente al desplazamiento relativo de la carga negativa y positiva de la molécula.

Por ejemplo, en el caso del dióxido de carbono, el cambio de polarizabilidad se puede visualizar cualitativamente como un cambio en la forma de la nube electrónica como se muestra en la figura 2.16. La nube electrónica alrededor de la molécula de CO_2 se alarga o se encoge, alternativamente en fase con la variación periódica de la componente eléctrica de la radiación electromagnética.

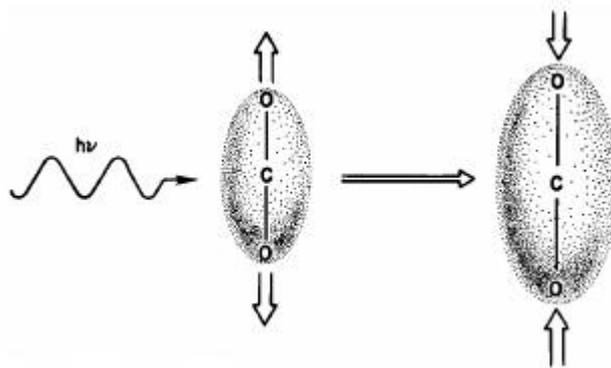


Figura 2.16. Ejemplo del cambio de polarizabilidad de la molécula de dióxido de carbono. Cualitativamente se puede visualizar como un cambio en la nube electrónica

El momento dipolar inducido en una molécula por un campo externo E es proporcional campo eléctrico y es descrito por la siguiente ecuación:

$$P = \alpha \cdot E \quad (2.35)$$

La constante de proporcionabilidad α es la polarizabilidad de la molécula, en general es un tensor. La polarizabilidad mide la distorsión de la nube electrónica alrededor de la molécula. El momento dipolar inducido emite o dispersa la luz incidente. La dispersión Raman es debida principalmente a que las vibraciones moleculares cambian la polarizabilidad. Este cambio es descrito por la derivada de la polarizabilidad $\frac{\partial\alpha}{\partial Q}$ donde

Q es la coordenada normal de la vibración. Para que haya dispersión Raman, o el modo sea activo Raman, se requiere un cambio en la polarizabilidad durante la vibración esto es $\frac{\partial\alpha}{\partial Q} \neq 0$. Esta regla de selección es similar a la del modo de vibración en el

infrarrojo, el cual también es originado por un cambio neto en el momento dipolar de la molécula. De la Teoría de Grupo, es fácil demostrar que si una molécula tiene un centro de simetría existe un modo activo Raman, sin embargo no existe en el infrarrojo y viceversa. La intensidad Raman es proporcional al cuadrado del momento dipolar inducido, esto es, el cuadrado de la derivada de la polarizabilidad $(\frac{\partial\alpha}{\partial Q})^2$. Si la vibración

no afecta fuertemente la polarizabilidad de la molécula entonces la derivada de la polarizabilidad es casi cero y la intensidad Raman será muy débil. Esto es, el campo eléctrico externo no induce un cambio sustancial en el momento dipolar de la molécula. Típicamente la dispersión Raman proviene de centros dispersores en los cuales la nube electrónica es fuertemente distorsionada tales como los amarres dobles de C-C de una molécula orgánica.

En general los centros de dispersión Raman están parcialmente polarizados, aun para moléculas en un gas o en un líquido, donde las moléculas individuales están orientadas aleatoriamente. Sin embargo la situación es más complicada en un material cristalino. En esta situación la orientación del cristal se fija por el sistema óptico. Las componentes de la polarización dependen de la orientación de los ejes cristalinos respecto al plano de polarización de la luz incidente y también de la orientación del polarizador por el cual la luz dispersada es analizada.

2.6.2 Dispersión Raman Resonante

En la espectroscopía Raman en experimentos típicos la energía de la radiación incidente es menor que las primeras transiciones electrónicas de las moléculas. Sin embargo la

situación es totalmente diferente si la longitud de onda de la radiación incidente es cercana al espectro electrónico de la molécula, en este caso la intensidad Raman aumenta en un factor de $10^2 - 10^4$. Este aumento en la intensidad Raman se conoce en la literatura como efecto Raman resonante y este efecto es útil en el análisis de moléculas y sólidos.

En particular la dispersión Raman en semiconductores da una información importante sobre las propiedades físicas del cristal. En experimentos de dispersión Raman Resonante la estructura electrónica juega un papel importante en los procesos Raman ya que la energía del fotón es del orden de la energía del gap del semiconductor. Las transiciones hacia los estados electrónicos virtuales son reales y su intensidad está únicamente limitada por la vida media de los estados electrónicos involucrados en los procesos de excitación. A diferencia de otras técnicas ópticas la dispersión Raman Resonante da información acerca de la dinámica de redes y de la estructura electrónica de semiconductores al mismo tiempo. Además la dispersión Raman Resonante no solo nos permite estudiar la interacción fonón–electrón, sino que ayuda a diferenciar entre las interacciones tipo Frohlich y la de potencial de deformación. En un semiconductor de banda directa la dispersión Raman de primer orden corresponde a un fonón restringido al centro de la zona de Brillouin con la condición $q \approx 0$. Por otro lado, en la dispersión Raman Resonante a segundo orden es posible excitar fonones con vectores de onda q_1 y q_2 dentro de la zona de Brillouin y ellas son casi iguales en magnitud y dirección opuesta. Por lo tanto la dispersión Raman resonante con la emisión de dos fonones proporciona más información acerca de la interacción electrón-fonón y su dependencia con q .

En la figura 2.17 se muestra esquemáticamente la dispersión Raman Resonante el proceso consiste en la absorción de un fotón por un electrón en la banda de valencia y el cual es excitado a la banda de conducción del semiconductor, posteriormente el electrón interactúa con la red emitiendo un fonón para después recombinarse con el hueco en la banda de valencia y emitiendo una radiación con energía menor que la incidente. Como puede apreciarse en la figura la energía de la radiación incidente es resonante con la excitación en el par electrón-hueco del semiconductor y por lo tanto la intensidad Raman en este proceso aumenta significativamente comparada con los otros procesos de la interacción de la radiación con el semiconductor. La intensidad Raman resonante está dada por la siguiente expresión: (fig. 2.17)

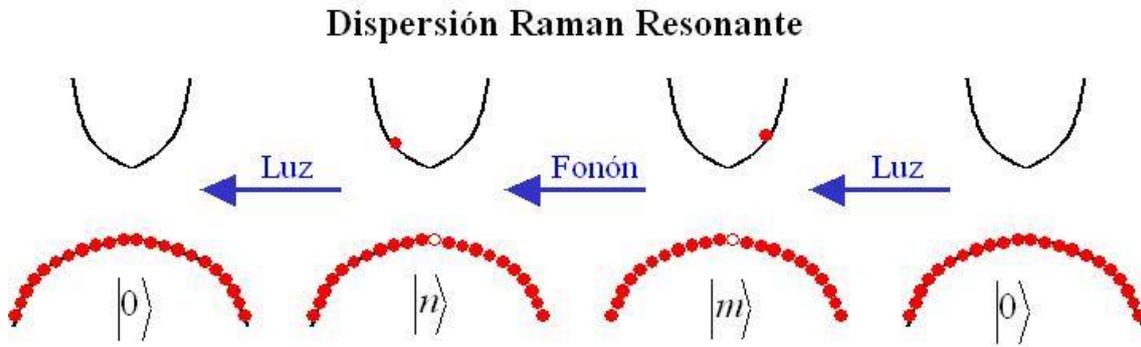


Figura 2.17. Proceso de Dispersión Raman Resonante

$$I \propto \left| \sum_{m,n} \frac{\langle 0 | H_{ER} | n \rangle \langle n | H_{EP} | m \rangle \langle m | H_{ER} | 0 \rangle}{(\hbar\omega_l - \hbar\omega_0 - E_n)(\hbar\omega_l - E_m)} \right| \quad (2.36)$$

Donde H_{ER} es el Hamiltoniano que representa la interacción del electrón con la radiación H_{EP} , que es la interacción electrón-fonón, $|m\rangle$ y $|n\rangle$ son los estados intermedios del electrón en la banda de conducción antes y después de emitir un fonón. Más adelante se dará una descripción mas detallada de la teoría.

3.1 Síntesis de Nanopartículas Semiconductoras de CdS

3.1.1. Reactivos

Hidróxido de Potasio (KOH), grado semiconductor 99.99 %

Cloruro de Cadmio (CdCl_2), 99.999 %

Nitrato de Amonio (NH_4NO_3), 99.999 %

Tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), 99.0 %

Almidón de maíz, hidrolizado por electroforesis

Todos los reactivos utilizados son de la marca Sigma-Aldrich Group.

3.1.2. Equipo de Laboratorio

- Balanza Analítica marca Sartorius modelo 85618. Precisión ± 0.00001 gr.
- Sistema de agua desionizada marca Sibron Barnstead modelo Nanopure II, produce agua desionizada con resistividad del orden de 18.3 magohm-cm
- Campana de extracción
- Parrilla con agitación magnética

3.1.3 Metodología

Se requiere preparar en solución acuosa con agua desionizada y a temperatura ambiente los reactivos precursores del semiconductor, cuyas concentraciones molares son las siguientes: Hidróxido de Potasio (KOH) 0.5 M, Cloruro de Cadmio (CdCl_2) 0.02M, Nitrato de Amonio (NH_4NO_3) 0.5 M, y Tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) 0.2 M. Se mezclan las soluciones en un matraz redondo de tres bocas, se coloca en una parrilla de calentamiento con agitación magnética y se inicia el calentamiento.

Por otra parte se prepara la solución de almidón a la concentración deseada en un vaso de precipitado, se calienta y mantiene en agitación hasta llegar a la temperatura de gelatinización ($\sim 75^\circ\text{C}$).

Una vez que ambas soluciones alcanzan una temperatura cercana a 75 °C, se adiciona la solución acuosa de almidón a la solución de los precursores del semiconductor, se continúa calentando la mezcla de las soluciones hasta una temperatura de 80 °C en agitación constante, se mide el pH y si se requiere se agrega una solución de NaOH para ajustar a un pH de 10, se mantienen estas condiciones constantes por un tiempo de 30 min. Transcurrido ese tiempo se deja en reposo la solución para que sedimente el precipitado color amarillo formado en la síntesis y se filtra, a la parte del precipitado se le realizan varios lavados con agua desionizada y por ultimo con acetona. Posteriormente el sólido obtenido se coloca en un horno aproximadamente a 40 °C durante 24 Hrs.

En el presente trabajo se pretende determinar qué parámetros son determinantes para la formación y tamaño de las nanopartículas semiconductoras de CdS con el método de síntesis propuesto. Los parámetros de la síntesis de las nanopartículas semiconductoras de CdS que se propone variar son la concentración del reductor (almidón), el pH y el tiempo de síntesis. En la tabla 3.1 se muestran las condiciones para cada serie.

Tabla 3.1 Condiciones experimentales para cada serie de muestras sintetizadas

Serie de Concentración	Serie de pH	Serie de Tiempo
0.2 % Almidón	9	15 min
0.4 % Almidón	10	30 min
0.6 % Almidón	11	45 min
0.8 % Almidón	12	60 min
1.0 % Almidón	13	
	14	
Condiciones: Temperatura: 80 °C pH: 10 Tiempo: 30 min	Condiciones: Temperatura: 80 °C Conc. Almidón: 1.0% Tiempo: 15 min	Condiciones: Temperatura: 80 °C Conc. Almidón: 1.0% pH: 10

La variación de estos parámetros se dará en la dirección de determinar cuál tiene una mayor influencia en el control del tamaño de las nanopartículas.

3.2 Caracterización Estructural y Óptica

3.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión

Para caracterizar las nanopartículas a través de esta técnica se prepararon las muestras en solución tomando sólo una gota de las muestras en forma líquida (antes del filtrado). La gota se depositó sobre una rejilla de cobre cubierta con una película de carbono. Se deja alrededor de 45 min y se retira el sobrante con papel filtro, esto para evitar la saturación de la rejilla. El microscopio utilizado es de alta resolución de la marca FEI Company, Mod. TECNAI G2F30 S-TWIN, que opera a un voltaje máximo de 300 KeV. Este microscopio tiene como accesorio un detector (de estado sólido) de energía dispersiva de rayos X, (*EDS*) con el cual se permite hacer el análisis químico de las muestras que son observadas.

3.2.2 Difracción de Rayos X

Las muestras en polvo se colocaron en un porta-muestra de aluminio de área de 30 mm por 30 mm. Los espectros de difracción de rayos X se obtuvieron usando un equipo Siemens D5000, con una línea de radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$), con una diferencia de potencial de 30 kV y una densidad de corriente de 20 mA. Los datos de rayos X de las muestras se registraron entre 15 y 55 grados (2θ) con un paso angular de 0.05° y un tiempo de conteo por paso angular de 15 segundos (Fig. 3.1).



Figura 3.1 Difractómetro de rayos X

3.2.3 Espectroscopía Fotoacústica

Para la medición se prepararon muestras pequeñas en forma de pastilla con un espesor alrededor de 200 a 300 μm , la muestra se colocó dentro de la celda fotoacústica cerrada.

El arreglo experimental usado en las medidas espectroscópicas se muestra en la figura 3.2. El equipo está constituido de los siguientes instrumentos:

- Lámpara de arco de alta presión de Xe de 1000W de potencia marca Oriel, modelo 6269.
- Monocromador con rejilla de 1200 l/mm marca Oriel, modelo 77250.
- Cortador óptico con modulador mecánico marca Stanford Research System, modelo SR540.
- Filtros
- Celda fotoacústica cerrada con un micrófono marca Bruel & Kjaer, modelo 4148.
- Amplificador lock-in marca Stanford Research System, modelo SR850.
- Computadora con tarjeta de adquisición de datos IEEE-488.

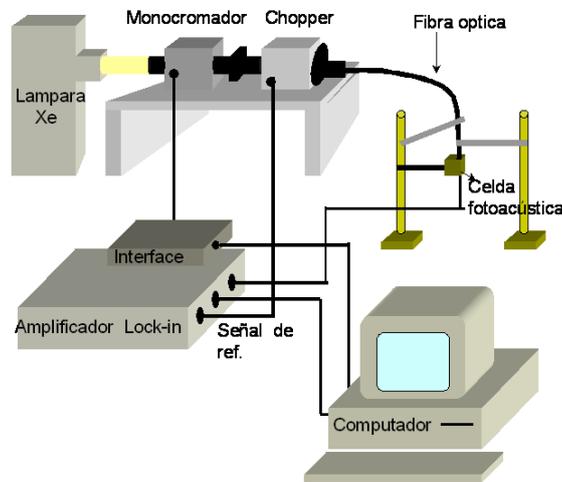


Figura 3.2. Esquema del sistema de espectroscopía fotoacústica

El funcionamiento de este arreglo experimental se describe a continuación. El haz de la luz proveniente de la lámpara de Xe es modulado al pasar por el cortador óptico, cuyo controlador genera una señal de referencia en la frecuencia de modulación. Esta señal se dirige al canal de referencia del amplificador lock-in. La luz modulada pasa entonces

por el monocromador, en cuya salida se coloca un filtro con el fin de evitar la difracción. Posteriormente, la luz monocromática incide sobre la muestra que se desea analizar, la cual se encuentra colocada en la celda fotoacústica cerrada, cuyo micrófono tiene una función de respuesta constante en el intervalo de 10 Hz – 1 kHz. La señal del micrófono se analiza en el amplificador lock-in, el cual está conectado a una computadora por medio de una interfase GPIB. Finalmente, los valores de la amplitud y la fase de la señal fotoacústica se almacenan en función de la longitud de onda de la luz incidente. La adquisición de datos se realiza en incrementos de 1 nm.

3.2.4 Fotoluminiscencia

Para el estudio de las propiedades ópticas de las nanopartículas a través de esta técnica, las muestras se prepararon en forma de pequeñas pastillas con un espesor de alrededor de 300 μm .

El arreglo experimental para la fotoluminiscencia (FL) a bajas temperaturas se muestra en la figura 3.4.

- Láser He-Cd
- Cortador óptico con modulador mecánico marca Stanford Research System, modelo SR540.
- Sistema de enfriamiento con ciclo cerrado de Helio marca Air Products Inc.
- Controlador de temperatura marca LakeShore, modelo. 330
- Filtros

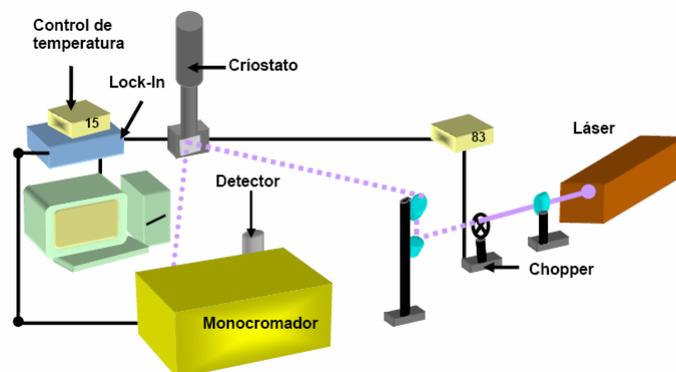


Figura 3.3. Esquema del montaje experimental de la técnica de fotoluminiscencia

- Amplificador lock-in marca Stanford Research System, model SR850.
- Fotomultiplicador marca Hamamatsu, modelo R636 de GaAs:Cs
- Computadora con tarjeta de adquisición de datos IEEE-488.

El haz de la luz proveniente del láser de He-Cd es enfocado por una lente cilíndrica para incidir sobre la muestra que se encuentra a baja temperatura ($\sim 15 \text{ }^{\circ}\text{K}$) dentro de un criostato, el cual funciona mediante ciclo cerrado de helio. La temperatura es medida por un termopar y regulada por un controlador de temperatura. A la salida del láser se coloca un cortador óptico, cuyo controlador genera una señal de referencia en la frecuencia de modulación (82 Hz), en seguida se coloca un filtro de línea con el fin de eliminar las líneas de plasma del láser.

La señal de luminiscencia obtenida de la muestra es analizada a través de un monocromador de doble rejilla y detectada por un fotomultiplicador. La señal es amplificada por el lock-in y de allí es llevada mediante una tarjeta de adquisición de datos a la computadora donde es monitoreada.

3.2.5 Espectroscopía Raman

Para esta técnica de caracterización las muestras se prepararon en forma de pequeñas pastillas con un espesor de alrededor de $300 \text{ }\mu\text{m}$, para la medición las muestras se fueron colocando en un porta objetos. Para las mediciones de espectroscopia Raman se empleo un espectrofotómetro Raman de marca Dilor-Jobin Yvon-Spex, el cual utiliza un láser de Helio-Neón con una potencia de 20 mW y una longitud de onda de 632.8 nm.

Las muestras en forma de pastilla se enfocaron con un objetivo de 50X, en un rango de $200 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ y en un tiempo de barrido de 120 segundos (Fig. 3.3).



Figura 3.3. Espectrofotómetro Raman

CAPITULO 4

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de la caracterización estructural y óptica de las diferentes series de muestras de nanopartículas semiconductoras de CdS obtenidas en la síntesis y la discusión de resultados.

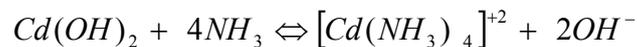
4.1 Síntesis de Sulfuro de Cadmio (CdS)

Durante la técnica de CBD en la síntesis del semiconductor de CdS, se llevan a cabo una serie de reacciones en solución acuosa y medio alcalino. La secuencia de obtención de los diferentes compuestos durante la síntesis es importante, las reacciones que se producen durante el proceso de obtención del semiconductor y el orden en que se llevan a cabo son como sigue:

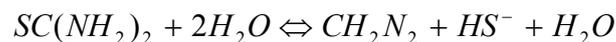
Formación de hidróxido de cadmio:



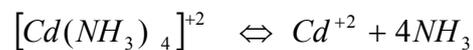
Formación del complejo dinitrotetraminocadmio:



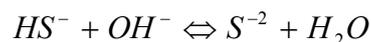
Descomposición de la tiourea:



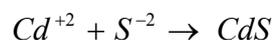
Descomposición del complejo dinitrotetraminocadmio:



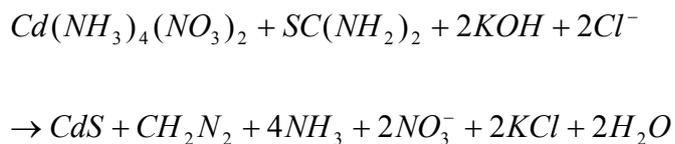
Formación de los iones disulfuro:



Formación del sulfuro de cadmio:



La reacción global para la formación del CdS es la siguiente:



4.1.1 Formación de Nanopartículas Semiconductoras de CdS

En este trabajo se obtuvieron nanopartículas semiconductoras de CdS con un tamaño de alrededor de 4.0 a 6.0 nm por medio de la técnica de CBD. Se utilizó almidón gelatinizado para pasivar la superficie de las nanopartículas, estabilizarlas y controlar su tamaño. En las transformaciones del estado sólido no podemos olvidar la influencia que ejercen las interacciones entre los átomos en la superficie del nanocrystal, ya que estas pueden alterar la energía relativa de la superficie de alguna de las dos fases, por lo que es importante controlar y detener su crecimiento. El acoplamiento de biomoléculas en la superficie del nanocrystal ha sido utilizado para detener el proceso de crecimiento. Dentro de la gran cantidad de reportes publicados hemos encontrado que se han utilizado diversos polímeros para estabilizar y controlar el tamaño de los nanocristales o nanoaglomerados, así como su morfología y formación. Sin embargo hasta ahora no es clara la forma en como interactúan algunas moléculas como las proteínas, péptidos, ADN, y mas recientemente los carbohidratos que han sido utilizados en la síntesis de diversos nanomateriales. La combinación de este tipo de biomacromoléculas con nanomateriales nos proporcionan una interesante herramienta para imitar a estas biomoléculas que están presentes en sistemas celulares, que nos permitan entender y encontrar los mecanismos de procesos biológicos, así como desarrollar medios químicos para desarrollar y manipular sistemas biológicos como ya se ha mencionado anteriormente.

Diversos grupos de investigación han desarrollado diferentes estrategias para acoplar biomoléculas utilizando grupos tiol a nanopartículas metálicas y semiconductoras. Brust y colaboradores describieron un método para la síntesis de nanopartículas de oro protegidas con gliconopartículas utilizando grupos tiol como se observa en la figura 4.1 [91].

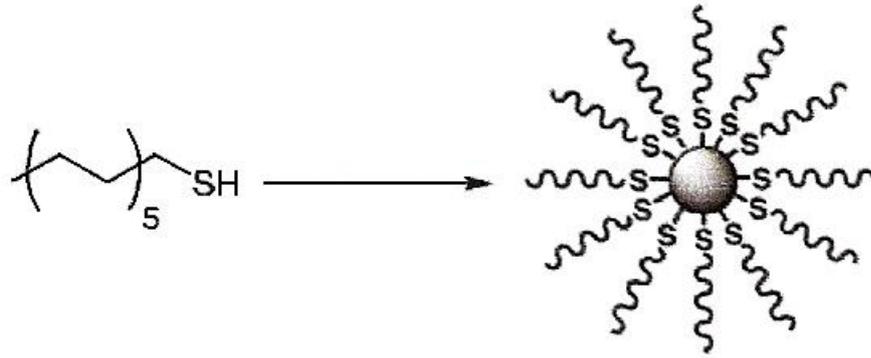


Figura 4.1. Preparación de nanopartículas coloidales de oro.

También con una variación de este método fueron sintetizadas diferentes gliconanopartículas funcionalizadas con disacáridos de lactosa y manosa, así como de monosacáridos de glucosa [92].

Rosenzweig y colaboradores fueron los primeros en sintetizar nanopartículas semiconductoras de CdSe-ZnS protegidas con gliconanoesferas a través de interacciones electrostáticas con carboximetildextran y polilisina [93]. De la Fuente y Penades obtuvieron nanocristales de CdS y ZnS, funcionalizados con maltosa y un antígeno trisacárido Le^x , mediante derivados disulfuros directamente unidos a la superficie del nanocrystal al que llamaron neoglicoconjugado con una longitud de 3nm. Los grupos disulfuro del neoglicoconjugado actúan para estabilizar y controlar el tamaño de partícula. Los nanocristales de CdS y ZnS que obtuvieron son solubles en agua y sus grupos activos actúan como marcadores específicos (Fig. 4.2) [94].

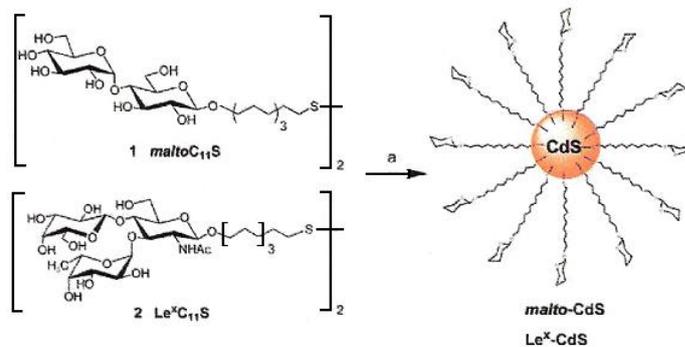


Figura 4.2. Preparación de gliconopartículas de CdS.

Por otra parte, también se han realizado estudios sobre las propiedades de los grupos hidroxilos debido a que estos se extienden a través de la superficie de las nanopartículas de CdS. El mecanismo de la polimerización de anillo abierto (ROP por sus siglas en ingles) de lactonas se ha utilizado como método inicial para estabilizar y ordenar nanopartículas inorgánicas de CdS. En la figura 4.3 se puede observar la formación de las nanopartículas de CdS, en la síntesis involucra la reacción entre el acetato de cadmio y tiourea en presencia de grupos tiol que funcionalizan y estabilizan las moléculas. El corazón de la nanopartícula está enlazada covalente y selectivamente a la superficie [95].

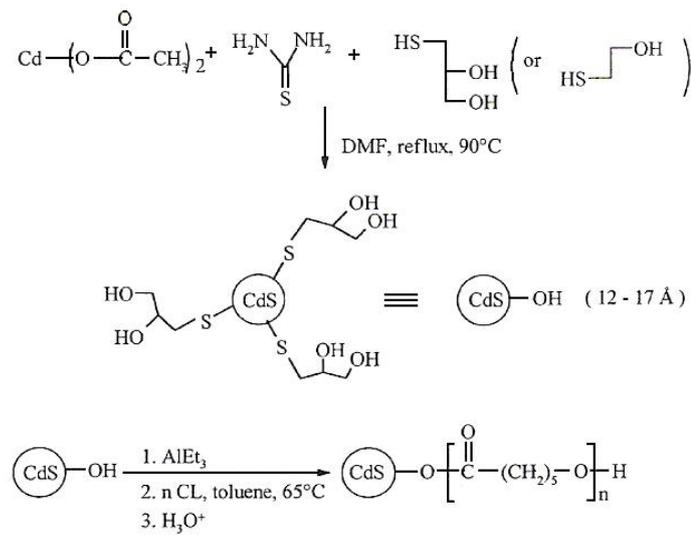


Figura 4.3. Preparación de nanopartículas semiconductoras de CdS.

Otros trabajos de investigación relacionados con la utilización de carbohidratos como agentes surfactantes o pasivantes de la superficie de las nanopartículas de CdS, indican que la interacción de los grupos hidroxilo de los carbohidratos pasivan la superficie de las nanopartículas controlando el tamaño de las mismas y evitan la agregación de nanopartículas [96].

Estas son las estrategias propuestas hasta ahora por diversos grupos de investigación para acoplar carbohidratos a nanocristales, esto nos da una idea de cómo el almidón está interaccionando para formar las nanopartículas semiconductoras de CdS, sin embargo es necesario realizar otras investigaciones que nos permitan descubrir y entender la manera de cómo interactúan.

4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Para confirmar el tamaño y morfología de la nanopartícula se obtuvieron imágenes mediante el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución. En la figura 4.4 se presenta la micrografía de las nanopartículas semiconductoras de CdS. En esta micrografía se pueden observar partículas esféricas de CdS con tamaños de alrededor de 5 nm.

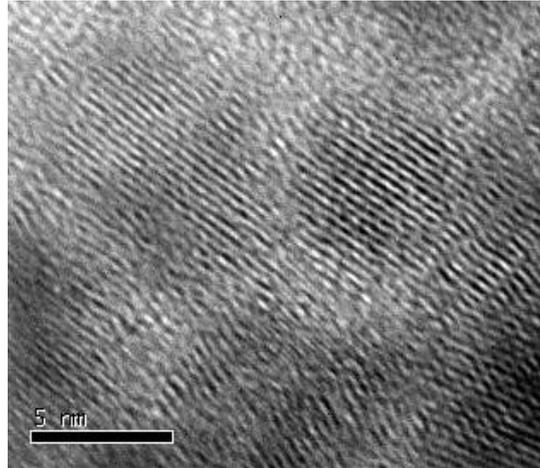


Figura 4.4. Imagen de alta resolución de nanopartículas semiconductoras de CdS.

En la figura 4.5 se presenta la micrografía de nanopartículas semiconductoras de CdS aglomeradas, en la que se puede observar claramente la matriz amorfa del almidón gelatinizado.

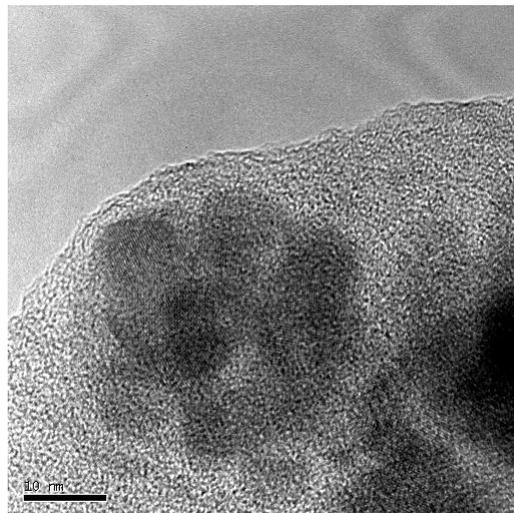


Figura 4.5. Imagen de alta resolución de nanopartículas semiconductoras de CdS aglomeradas e inmersas en la matriz de almidón.

En la figura 4.6 se muestra una vista de cerca de nanopartículas semiconductoras de CdS. Como se puede observar en general las partículas son isotrópicas en forma y tamaño.

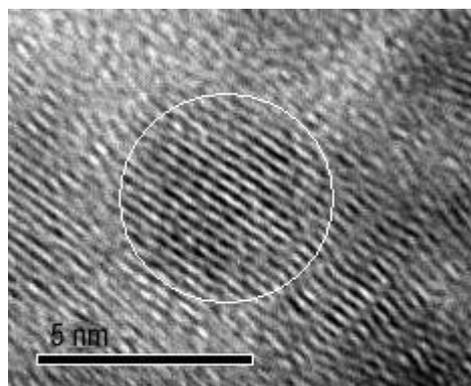


Figura 4.6. Imagen de alta resolución de nanopartículas semiconductoras de CdS.

Las nanoestructuras y nanomateriales poseen una gran fracción de átomos superficiales y volumétricos. La relación de los átomos superficiales hacia los átomos del interior del material cambia sustancialmente si el material se divide sucesivamente en partes más pequeñas. Por ejemplo, consideremos un cubo de hierro de 1 cm^3 de volumen, el porcentaje de átomos superficiales comparados con el total es del orden de $10^{-5} \%$. Cuando el cubo es dividido en cubos más pequeños hasta llegar a una longitud de arista de 10 nm, el porcentaje de átomos superficiales aumenta hasta un 10 %. En un cubo de hierro de 1 nm^3 todos los átomos ocuparían la superficie atómica. En la figura. 4.7 se muestra la variación porcentual de los átomos superficiales de un “cluster” de paladio en relación a su diámetro. El aumento dramático de los átomos superficiales en relación con los átomos del volumen en el sólido en nanoestructuras y nanomateriales ilustra el porqué en esta escala de nanómetros se puede influenciar fuertemente las propiedades físicas y químicas de los materiales. La energía superficial total aumenta con el área superficial, la cual es también dependiente de las dimensiones del material. En la tabla 4.1 se indica como la energía superficial de 1 gr. de NaCl varía conforme el área superficial varía con el tamaño de la partícula.

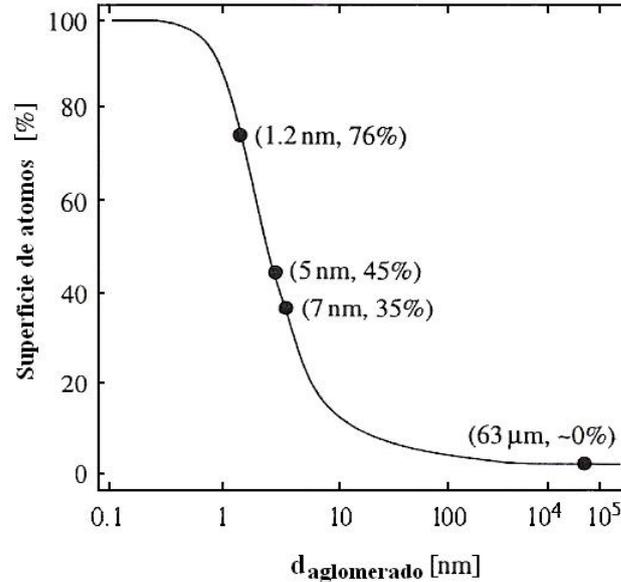


Figura 4.7. Porcentaje de la superficie de los átomos que cambia con el tamaño del diámetro de los aglomerados de Paladio.

La energía se calculó de acuerdo con las siguientes suposiciones: un valor de la energía superficial de $2 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$, la energía de amarre entre los planos (edge energy) de $3 \times 10^{-13} \text{ J/cm}$, y el cubo de 1gr. se dividió sucesivamente en cubos mas pequeños. Se puede observar que el área superficial y la longitud de la arista del cubo son despreciables cuando el cubo es relativamente grande, sin embargo son significantes para partículas pequeñas. Cuando el material cambia de centímetros a la escala de nanómetros, el área superficial y la energía superficial aumentan siete órdenes de magnitud.

Tabla 4.1 Variación de la energía superficial con el tamaño de partícula.

Lado (cm)	Superficie Total (cm ²)	Borde Total (cm)	Energía superficial (J/g)	Energía de amarre (J/g)
0.77	3.6	9.3	7.2×10^{-5}	2.8×10^{-12}
0.1	28	550	5.6×10^{-4}	1.7×10^{-10}
0.01	280	5.5×10^4	5.6×10^{-3}	1.7×10^{-8}
0.001	2.8×10^3	5.5×10^6	5.6×10^{-2}	1.7×10^{-6}
10^{-4} (1μm)	2.8×10^4	5.5×10^8	0.56	1.7×10^{-4}
10^{-7} (1nm)	2.8×10^7	5.5×10^{14}	560	170

Por lo tanto, debido a esta gran extensión de área superficial, todos los materiales en la escala de nanómetros poseen una enorme energía superficial y como consecuencia son termodinámicamente metaestables o inestables.

Uno de los grandes retos en la fabricación y procesamiento de nanomateriales o nanoestructuras es minimizar dicha energía superficial para evitar el colapso de las partículas nanométricas formando conglomerados o películas delgadas cuyas propiedades físicas y químicas corresponden más a las de volumen que a las nanoestructuras. Por lo tanto en base a lo anterior, para producir y estabilizar las nanoestructuras y nanomateriales, es esencial conocer las propiedades físicas y químicas de las superficies de los materiales así como su energía superficial y los posibles mecanismos de pasivar o reducir la energía superficial.

Los átomos o moléculas en la superficie de un sólido poseen un número de coordinación (átomos vecinos) menor que los átomos del interior del material y como consecuencia enlaces sueltos no pasivados. Debido a estos enlaces sueltos, existe una fuerza no compensada sobre los átomos o moléculas de la superficie dirigida hacia el interior del material que hace que la distancia con el plano atómico vecino sea menor que la distancia entre los planos internos del material. Esta energía extra ganada por los átomos superficiales es descrita como energía superficial, energía libre superficial o tensión superficial. La energía superficial γ , por definición, es la energía requerida para

crear una área unitaria y esta dada por $\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{n,T,P}$ donde A es el área superficial, G

la energía libre.

A continuación se describe un ejemplo ilustrativo: si dividimos un sólido rectangular en dos pedazos equivalentes (Fig. 4.8). Cada átomo en cada una de las nuevas superficies experimenta una fuerza dirigida hacia el interior del sólido y por lo tanto un desplazamiento debido a los enlaces químicos no saturados.

Obviamente, es necesaria una fuerza similar para regresar esos átomos a su posición atómica original. Se forma así una nueva superficie ideal o también llamada superficie singular. Para que cada átomo de esta superficie ideal regrese a la superficie de la posición atómica original se requiere una energía igual al número de enlaces químicos sueltos, N_b , multiplicado por la energía de enlace (strength energy) ε esto es:

$\gamma = \frac{1}{2} N_b \varepsilon \rho_a$ donde ρ_a es la densidad de átomos superficiales sobre las nuevas superficies.

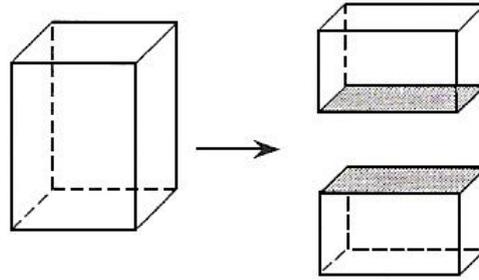


Figura 4.8. Figura esquemática que muestra las nuevas superficies cuando el sólido es dividido en dos pedazos equivalentes.

Por ejemplo si consideramos una estructura cristalina simple como la estructura cúbica centrada en la cara (fcc) con una constante de red a para ilustrar la energía superficial dependiendo de sus direcciones cristalinas (Fig. 4.9).

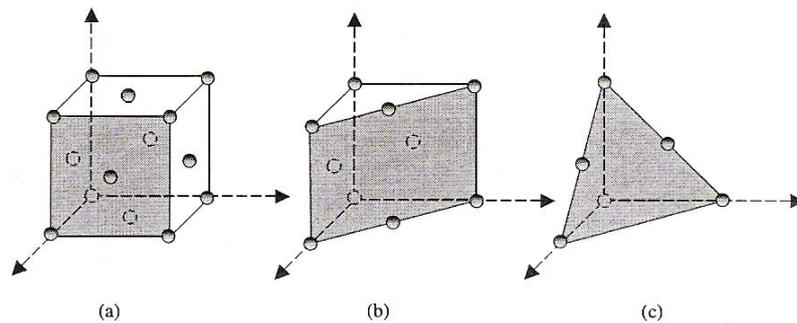


Figura 4.9. Representación esquemática de una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc): (a) 100, (b) 110 y (c) 111.

Cada átomo en la estructura fcc tiene un número de coordinación 12. Cada átomo en la dirección (100) tiene cuatro enlaces químicos sueltos y la energía superficial esta dada como $\gamma_{(100)} = \frac{1}{2} \frac{2}{a^2} 4\varepsilon = \frac{4\varepsilon}{a^2}$. Similarmente, cada átomo en la dirección (110) tiene 5 enlaces sueltos y 3 en la dirección (111). Las energías superficiales de (110) y (111) están dadas por $\gamma_{(110)} = \frac{5}{\sqrt{2}} \frac{\varepsilon}{a^2}$, $\gamma_{(111)} = 2\sqrt{3} \frac{\varepsilon}{a^2}$, respectivamente. Es fácil apreciar que la energía superficial es menor para menores índices de Miller. Desde el punto de vista termodinámico el sistema más estable es aquel de mínima energía, energía libre de

Gibbs. Por lo tanto existe una fuerte tendencia en minimizar la energía superficial total en un sólido o en un líquido. En la actualidad existen un gran número de mecanismos para reducir la energía mínima superficial: (i) Relajación superficial, en este proceso hay un desplazamiento de los átomos superficiales hacia el interior del material, este fenómeno se da más en líquidos que en sólidos debido a la incompresibilidad del sólido, (ii) reestructuración superficial en el cual la superficie es tensionada cuando se une a otra superficie con diferente constante de red, (iii) adsorción superficial a través de otros enlaces químicos terminales o absorción en la superficie con otros materiales formando enlaces químicos o fuerzas atractivas tipo fuerzas electrostáticas débiles o de van der Waals.

Un mecanismo típico para minimizar la energía superficial es la aglomeración de nanopartículas debido a interacciones electrostáticas débiles las cuales no alteran las propiedades físicas de las nanoestructuras. Los aglomerados de nanopartículas, una vez formados, son difíciles de destruir debido a la alta energía superficial asociada a cada nanopartícula. Para aplicaciones prácticas de las nanopartículas, la formación de los aglomerados debe de prevenirse.

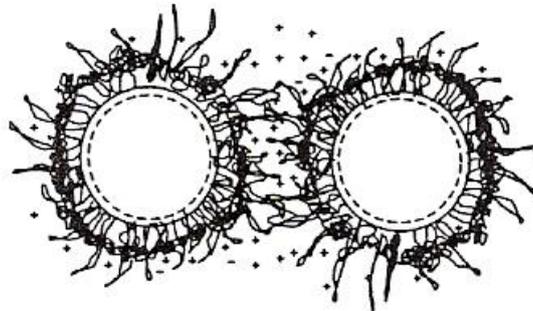


Figura 4.10. Representación esquemática de la estabilización electroestérica de partículas cargadas con polímeros no iónicos.

Las nanopartículas semiconductoras de CdS que se obtuvieron en este trabajo no están estabilizadas al 100 %, esto es debido a que el almidón no cubre totalmente a las nanopartículas por lo que no hay una estabilización polimérica ni eléctrica al 100 %.

Durante la síntesis de nanopartículas es importante controlar la densidad de carga superficial. Cuando un sólido surge de un solvente polar o una solución de electrolitos, esta carga superficial se puede desarrollar a través de diversos mecanismos:

- a). Adsorción preferencial de iones
- b). Disociación de las especies con carga superficial
- c). Substitución de iones isomórficos
- d). Acumulación o reducción de electrones en la superficie
- f). Adsorción física de especies cargadas en la superficie

La densidad de carga eléctrica en la superficie de un sólido en un medio líquido o potencial de reducción de un electrodo cuando las condiciones no son las estándar (concentración de 1M, presión de 1 atm, temperatura de 298 °K o 25 °C) se puede calcular mediante la ecuación de Nernst que es la siguiente:

$$E = E_0 + \frac{R_g T}{n_i F} \ln a_i \quad (4.1)$$

Donde E es el potencial corregido del electrodo, E_0 es el potencial en condiciones estándar cuando la concentración de iones es la unidad, n_i es el estado de valencia de los iones, a_i es la actividad de los iones, R_g es la constante de los gases, T es la temperatura, y F la constante de Faraday [6]. La ecuación (4.1) claramente indica que el potencial de la superficie del sólido varía con la concentración de los iones de la solución, y puede ser positiva o negativa.

La adsorción superficial se realiza modificando la concentración de iones determinantes del potencial. Los iones absorbidos en la superficie de un sólido determinan la carga de la superficie. Para los óxidos y silicatos, los iones determinantes de potencial son el H^+ o los grupos OH^- y su concentración esta descrita por el pH. El pH de una solución se define como el recíproco del logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno. Como la concentración de los iones varía, la densidad de carga de la superficie cambia de positiva a negativa o viceversa. Se denomina punto de carga cero (p.c.c. o z.p.c. por sus siglas en ingles) al pH en que el potencial superficial es cero, que es característico

de cada mineral. Cuando el $\text{pH} < \text{p.c.c.}$ indica que la superficie está cargada positivamente, debido a los iones H^+ y cuando el $\text{pH} > \text{p.c.c.}$ indica que la superficie está cargada negativamente, debido a los iones OH^- . La densidad de carga superficial o potencial de superficie E , puede simplificarse relacionando el pH y la ecuación de Nernst quedando de la siguiente forma:

$$E = \frac{2.303 R_g T [(p.c.c.) - \text{pH}]}{F} \quad (4.2)$$

Cuando una partícula se encuentra en una fase acuosa, su superficie adquiere una carga superficial debido a la interacción de la superficie con el medio, por lo que es importante determinar el pH óptimo que facilite la formación de las nanopartículas.

4.3 Difracción de Rayos X

La caracterización estructural se realizó por medio de las mediciones de difracción de rayos X. La parte inicial de este trabajo consistió en identificar al CdS obtenido por la técnica de CBD y al almidón que se utilizó en la síntesis de las nanopartículas semiconductoras de CdS. En la figura 4.11 se presenta el espectro de difracción para el CdS obtenido mediante la técnica de CBD, en donde se puede apreciar como las reflexiones obtenidas en este espectro coinciden con las reflexiones reportadas de acuerdo a la tabla JCPDS No. 10-454, y en el cual se puede también observar los picos cristalinos preferenciales para las orientaciones de los planos (111), (220) y (311) de la fase cúbica (zinc blenda) de este semiconductor.

En la figura 4.12 se presenta el espectro de difracción de rayos X del almidón utilizado en la síntesis, en este espectro no es posible determinar su estructura cristalina y generalmente se le atribuye un patrón de difracción característico dependiendo del tipo de almidón nativo, el espectro de este almidón es similar al patrón tipo A proveniente de los cereales.

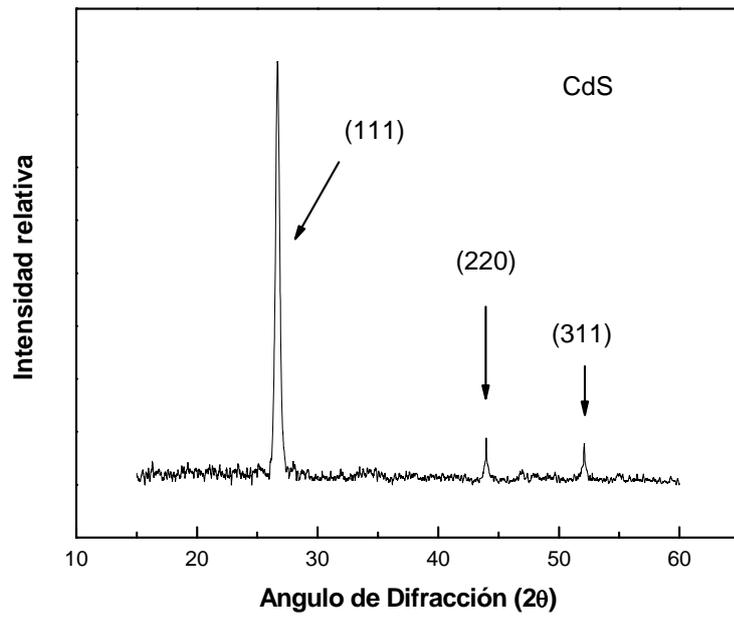


Figura 4.11. Espectro de difracción de rayos X de CdS obtenido por la técnica CBD.

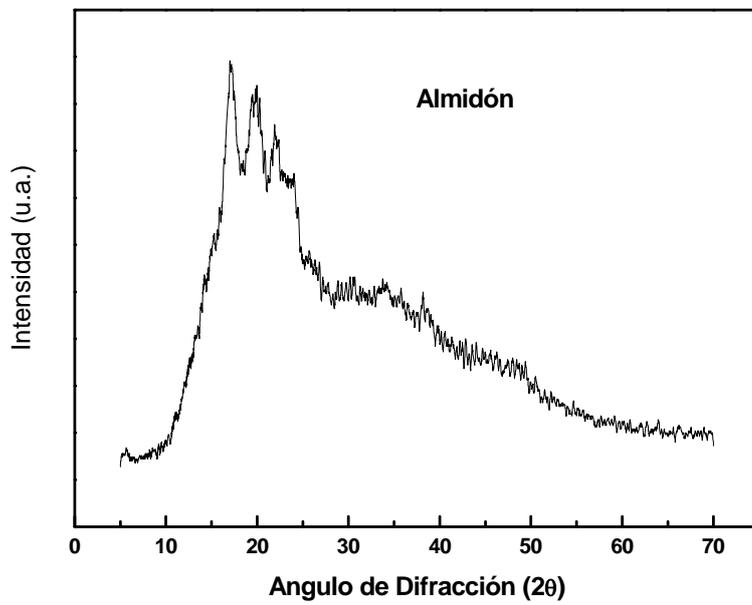


Figura 4.12. Espectro de difracción de rayos X del almidón.

Posteriormente se prepararon tres series de muestras con sus respectivas condiciones de síntesis como se mencionó en la sección 3.1.3. Las siguientes figuras muestran los espectros de difracción de rayos X correspondientes a las tres series de muestras. La figura 4.13 presenta la primera serie de muestras con concentraciones de almidón de 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, y 0.2 %. En la figura 4.14 se presenta la segunda serie de muestras sintetizadas a pH de 9, 10, 11, 12, 13 y 14. Y en la figura 4.15 se presenta la tercera serie de muestras sintetizadas a diferente tiempo de 15, 30, 45 y 60 minutos.

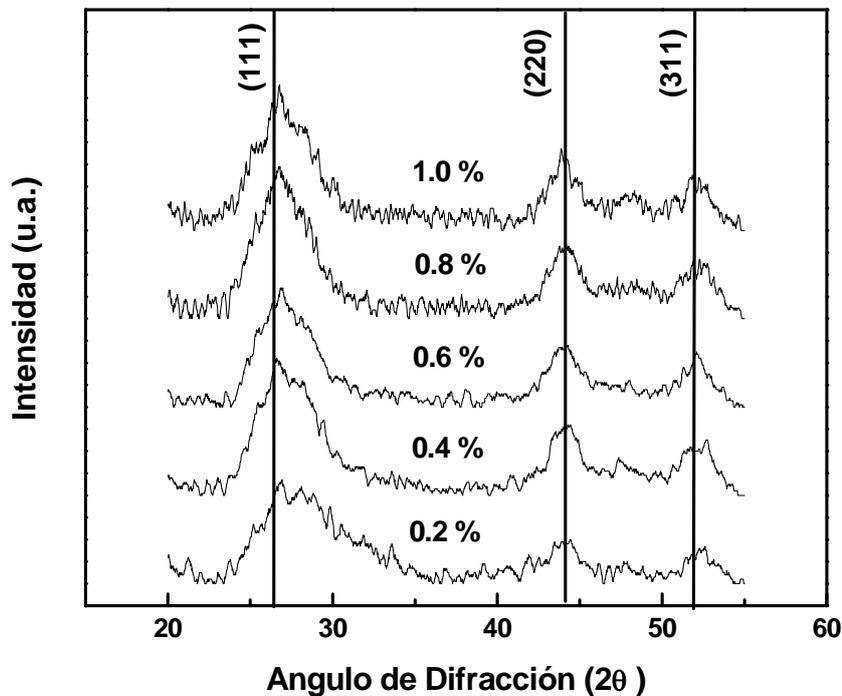


Figura 4.13. Espectro de difracción de rayos X de nanopartículas semiconductoras de CdS a diferente concentración de almidón.

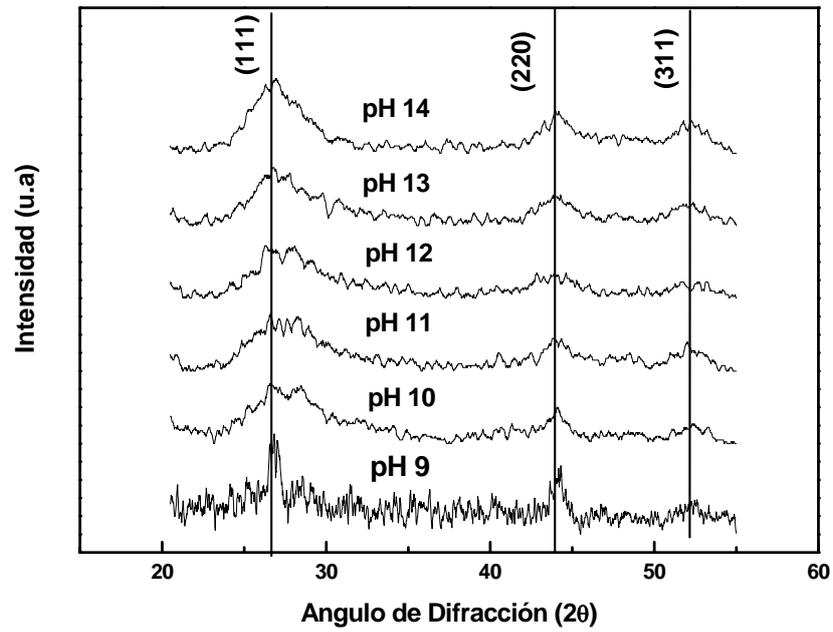


Figura 4.14. Espectro de difracción de rayos X de nanopartículas semiconductoras de CdS sintetizadas a diferente pH.

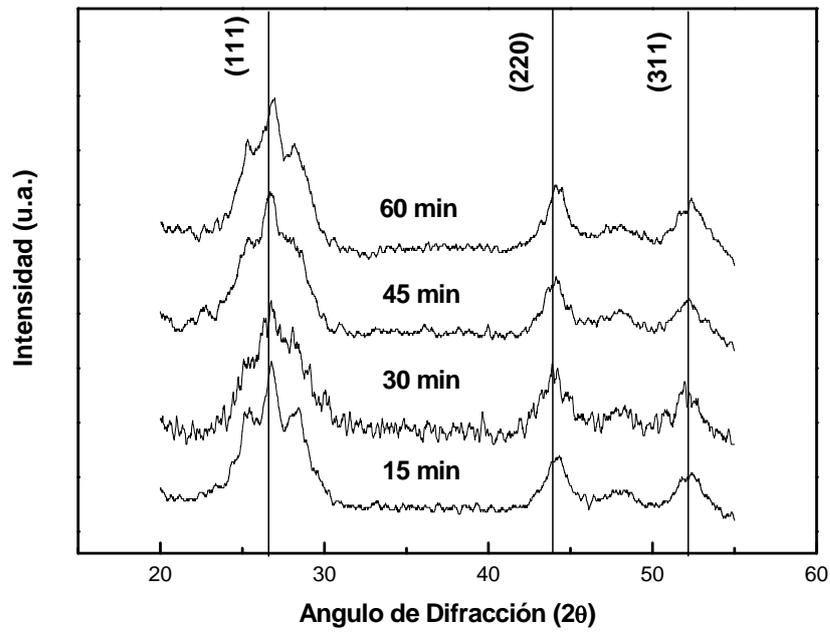


Figura 4.15. Espectro de difracción de rayos X de nanopartículas semiconductoras de CdS sintetizadas a diferente tiempo de crecimiento.

En las tres figuras anteriores se puede observar que los espectros de difracción de rayos X presentan la estructura de la fase cúbica del CdS, en cada una de las figuras se han marcado las posiciones de las líneas de difracción correspondientes a los planos (111), (220) y (311). Se puede observar también en estos espectros, que las tres series de muestras presentan un ensanchamiento en los picos de difracción, lo cual es una evidencia de la formación de nanopartículas, únicamente la muestra sintetizada a un pH de 9 presenta un menor ensanchamiento.

Con estos espectros se hace una estimación del tamaño del nanocrystal a través de la ecuación de Debye-Scherrer y con la medición del ancho medio del pico más intenso de difracción. Los valores que se obtienen se muestran en la tabla 4.2.

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.3)$$

Tabla 4.2 Valores estimados del tamaño de nanopartículas de CdS para las tres series de muestras

Serie concentración de almidón		Serie pH		Serie tiempo	
Conc. (%)	D (nm)	pH	D (nm)	Tiempo (min)	D (nm)
0.2	3.5	9	-	15	4.0
0.4	4.3	10	4.0	30	4.4
0.6	4.3	11	4.1	45	4.4
0.8	4.6	12	4.5	60	4.7
1.0	4.4	13	4.6		
		14	5.0		

4.4 Espectroscopía Fotoacústica

Los espectros de absorción fotoacústica se midieron en la región espectral de 1.9 - 3.3 eV. Con estos espectros de absorción fotoacústica se obtiene directamente el valor del ancho de la banda de energía prohibida como se menciona en la sección 2.3, y su cálculo es relativamente sencillo. En la figura 4.16 se presenta el espectro de absorción fotoacústico para el CdS obtenido por la técnica de Deposición por Baño Químico (CBD) antes de adicionar el agente de pasivación (almidón).

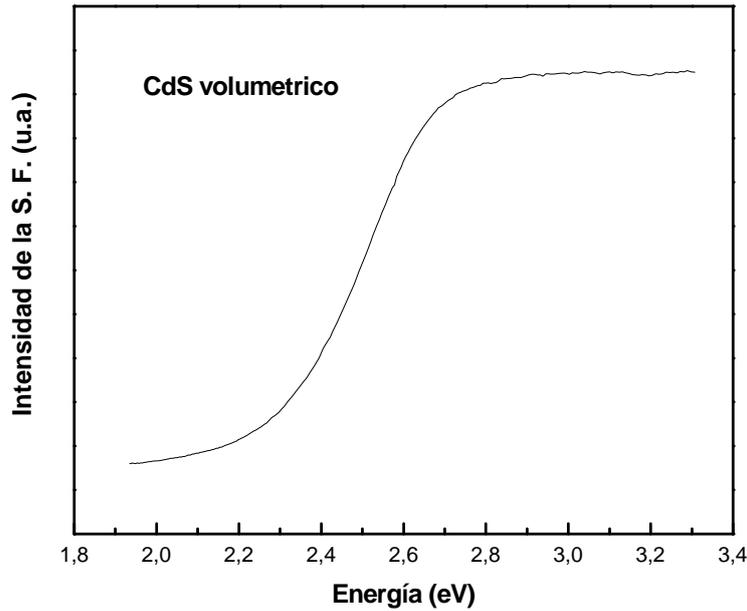


Figura 4.16 Espectro de fotoacústica para el CdS obtenido por la técnica CBD.

Para el CdS que es un semiconductor de banda directa se tiene:

$$\alpha(E) = \frac{C(E - E_g)^{1/2}}{E} \quad (4.4)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, C es una constante, E es la energía del fotón y E_g es el ancho de la banda de energía prohibida para el semiconductor volumétrico.

Como se había mencionado en la sección 2.4, la intensidad de la señal fotoacústica (SF) como función de la frecuencia de la luz monocromática es proporcional al coeficiente de absorción (α). Si graficamos $(SF * E)^2$ en función de la energía, se puede observar una dependencia lineal entre $(SF * E)^2$ y E , de modo que al hacer un ajuste lineal de la región de absorción creciente, el intercepto con el eje de las abscisas nos da directamente el valor experimental del ancho de la banda de energía prohibida. En la figura 4.17 se muestra el gráfico de $(SF * E)^2$ en función de la energía para el CdS preparado por la técnica de CBD, al realizar el análisis del gráfico encontramos que esta muestra tiene un $E_g = 2.42 \text{ eV}$, que es el valor reportado por diversos autores y que corresponde a la estructura cúbica metaestable de este semiconductor.

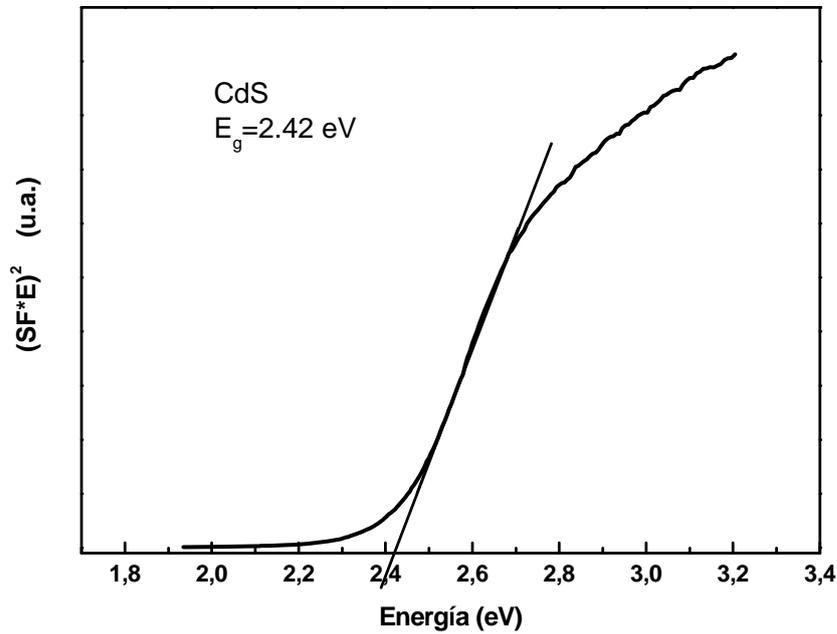


Figura 4.17 Gráfica de $(SF \cdot E)^2$ en función de E para el CdS obtenido por la técnica CBD.

Los espectros de absorción fotoacústica para la primera serie de muestras con diferente concentración de almidón se muestra en la figura 4.18. Se puede apreciar que conforme aumenta la concentración del agente reductor, los espectros presentan un pequeño corrimiento hacia altas energías, lo cual significa que disminuye el tamaño de la nanopartícula de CdS.

Con los resultados obtenidos en los espectros de difracción de rayos X y con la estimación del tamaño de la nanopartícula de acuerdo a la fórmula Debye-Scherrer, ahora sabemos que las nanopartículas de CdS obtenidas por el método de síntesis propuesto en este trabajo, tienen una estructura de fase cúbica que es la más estable y su tamaño es del orden de 4 – 6 nm. Por otra parte, el radio de Bohr para electrones y huecos del CdS es de $a_e = 1.51 \text{ nm}$ y $a_h = 0.37 \text{ nm}$ respectivamente. De lo anterior se observa que el tamaño de las nanopartículas de CdS es del orden del radio de Bohr para electrones y huecos, por lo que el corrimiento que se observa en estos espectros es debido al tamaño y al efecto del confinamiento cuántico de las nanopartículas semiconductoras de CdS.

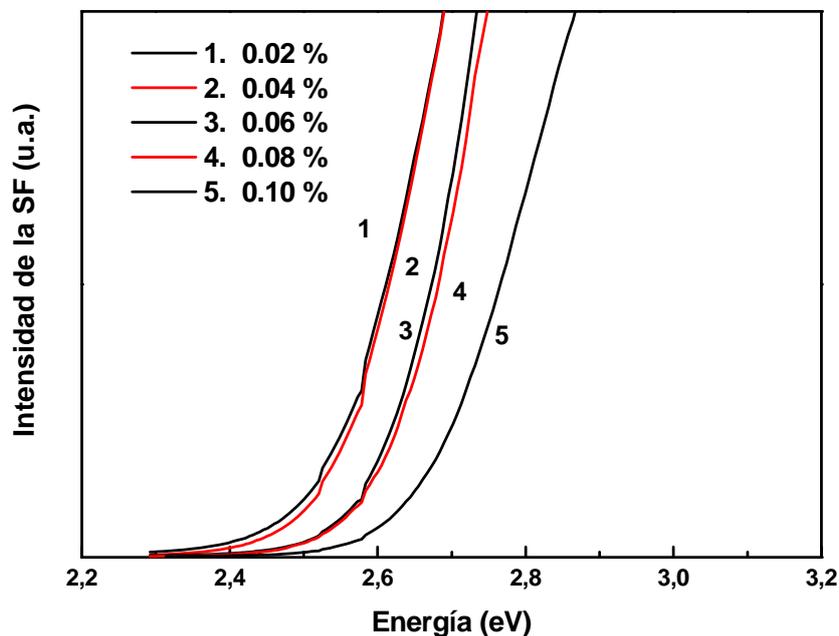


Figura 4.18. Espectro de absorción fotoacústica para nanopartículas semiconductoras de CdS sintetizadas a diferente concentración de almidón.

En la figura 4.19 se han agrupado los espectros de absorción fotoacústica para la serie de muestras sintetizadas a diferente pH. Como puede verse, conforme disminuye el pH de la síntesis los espectros cambian y se observa un pequeño corrimiento hacia altas energías. Este aumento en la energía significa que al disminuir la concentración de los iones $[OH^-]$ de la solución acuosa durante la síntesis por el efecto del pH se puede disminuir el tamaño de la nanopartícula de CdS.

Por otra parte, para la muestra sintetizada a un pH de 9 en su espectro de rayos X no es muy notable el ensanchamiento del pico de difracción, sin embargo se puede apreciar en la figura 4.19, que el espectro de absorción fotoacústica para esta muestra, presenta el mayor desplazamiento hacia altas energías debido al efecto del tamaño de la nanopartícula, lo que nos da la evidencia de que a estas condiciones de síntesis se pueden formar nanopartículas de menor tamaño.

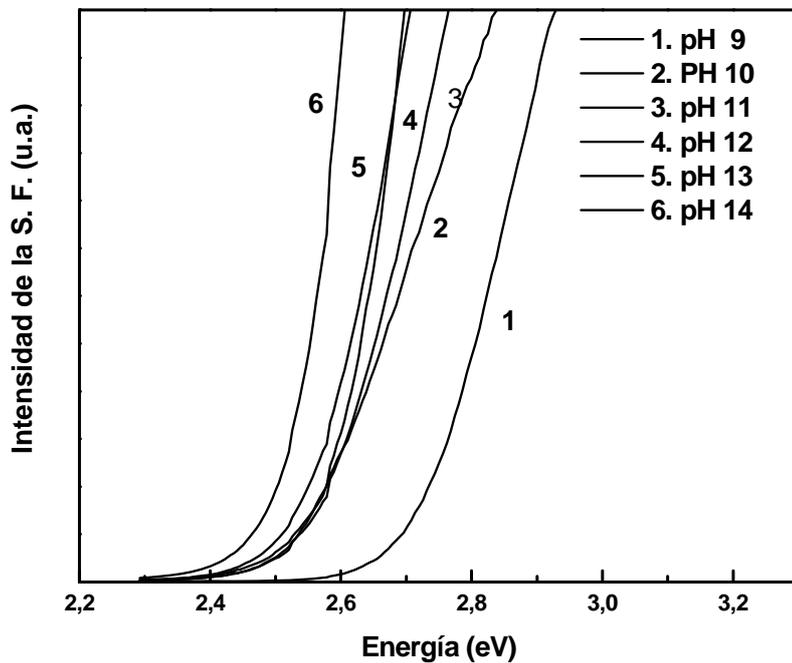


Figura 4.19. Espectro de absorción fotoacústica para nanopartículas semiconductoras de CdS sintetizadas a diferente pH.

En la figura 4.20 se presentan los espectros de absorción fotoacústica para la serie de muestras sintetizadas a diferente tiempo. Como puede verse, también se observan cambios en los espectros, conforme disminuye el tiempo de síntesis se aprecia un desplazamiento hacia mayores energías, lo que significa que conforme se van consumiendo los reactivos durante la síntesis puede haber una mayor nucleación en la superficie del nanocristal y por lo tanto su tamaño aumenta.

Los valores del ancho de banda de energía prohibida para cada una de las series de muestras se presentan en la tabla 4.3.

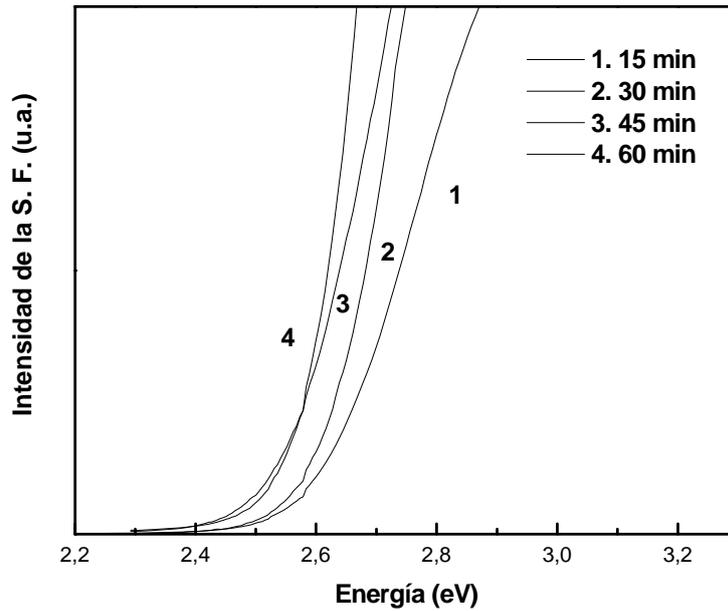


Figura 4.20. Espectro de absorción fotoacústica para nanopartículas semiconductoras de CdS sintetizadas a diferente tiempo.

Tabla 4.3. Valores del ancho de energía prohibida para las tres series de muestras.

Serie concentración de almidón		Serie pH		Serie tiempo	
Conc. (%)	E_g (eV)	pH	E_g (eV)	Tiempo (min)	E_g (eV)
0.2	2.57	9	2.72	15	2.62
0.4	2.55	10	2.62	30	2.59
0.6	2.64	11	2.59	45	2.64
0.8	2.55	12	2.56	60	2.55
1.0	2.59	13	2.54		
		14	2.57		

De acuerdo al modelo teórico propuesto por Brus que utiliza las masas efectivas para una partícula esférica, mencionado anteriormente en la sección 1.2, se puede estimar el tamaño de la nanopartícula semiconductoras en función de E_g mediante la siguiente ecuación:

$$E_g(d) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu r^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon r} \quad (4.5)$$

Donde: $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$ (4.6)

Donde m_e y m_h son las masas efectivas para el electrón y el hueco respectivamente, r es el radio de la nanopartícula y ϵ es la constante dieléctrica del CdS, estos valores se encuentran en la tabla 2.1.

Tabla 4.4 Valores estimados del tamaño de nanopartículas de CdS para las tres series de muestras.

Serie concentración de almidón		Serie pH		Serie tiempo	
Conc. (%)	D (nm)	pH	D (nm)	Tiempo (min)	D (nm)
0.2	5.4	9	4.2	15	4.8
0.4	5.6	10	4.8	30	5.2
0.6	4.7	11	5.2	45	4.7
0.8	5.6	12	5.5	60	5.5
1.0	5.2	13	5.7		
		14	5.4		

4.5 Fotoluminiscencia

Como se menciona en la sección 2.5, la luminiscencia es la luz emitida por las transiciones electrónicas radiativas, ya sean al estado fundamental o a niveles intermedios. Los espectros de fotoluminiscencia se midieron en el rango de 1.3 – 2.7 eV a temperatura ambiente. En la figura 4.21 se presenta el espectro de fotoluminiscencia para el CdS obtenido por la técnica de CBD. Como se puede observar, la contribución de la banda mas intensa centrada alrededor de 1.8 eV se conoce como emisión en el rojo y ha sido asociada con estados de superficie originados por vacancias de azufre [97], y la banda de mayor energía esta centrada alrededor de 2.4 eV, indicando que se trata de la banda de emisión en el verde.

En la figura 4.22 se muestra el espectro de fotoluminiscencia para el almidón. Se puede ver dos bandas anchas, la banda más intensa centrada en 2.5 eV se conoce como emisión en el verde y la banda de mayor energía esta centrada alrededor de 2.95 eV que se conoce como emisión en el violeta.

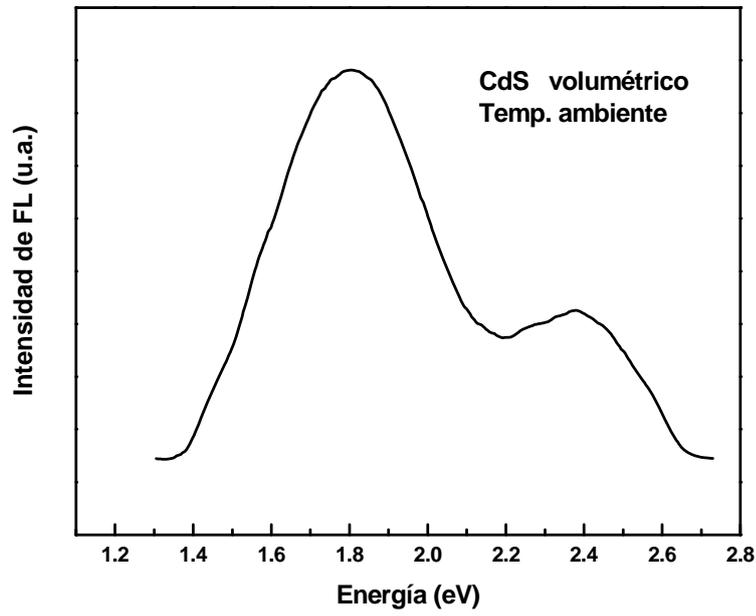


Figura 4.21. Espectro de fotoluminiscencia para el CdS obtenido por la técnica de CBD.

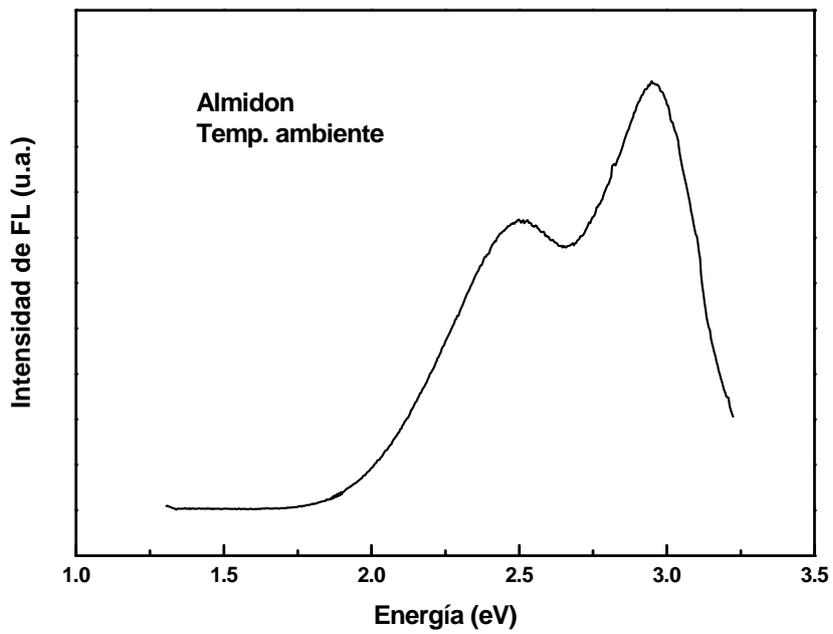


Figura 4.22. Espectro de fotoluminiscencia para el almidón.

En las siguientes figuras se muestran los espectros de fotoluminiscencia correspondientes a las tres series de muestras sintetizadas. En la figura 4.23 se muestra el espectro de fotoluminiscencia para la serie de muestras sintetizadas a diferente concentración. Como puede verse, conforme se incrementa la concentración de almidón se va incrementando la intensidad del espectro de luminiscencia. Por otro lado, las muestras sintetizadas con 1.0, 0.8, 0.6 y 0.4 % tienen una banda muy ancha centrada alrededor de 1.9 eV, mientras que para la muestra sintetizada con 0.2 % de almidón tiene una banda ancha centrada alrededor en 1.84 eV.

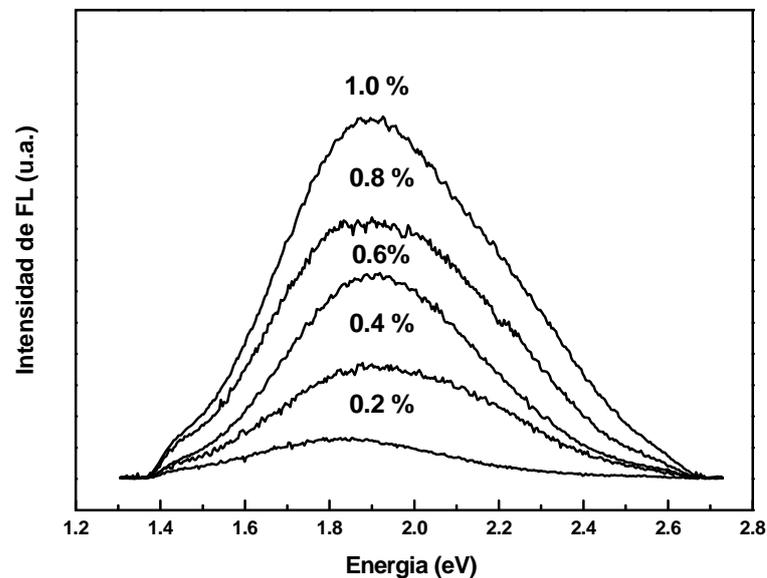


Figura 4.23. Espectro de fotoluminiscencia para nanopartículas semiconductoras de CdS obtenidas a diferente concentración de almidón.

En la figura 4.24 se presentan los espectros de fotoluminiscencia para la serie de muestras sintetizadas a diferente pH. Como se puede observar hay un fuerte efecto con el pH. Conforme se incrementa el pH se va incrementando la intensidad del espectro de luminiscencia, únicamente para la muestra sintetizada a un pH de 10 no se observa este efecto. La banda para estas muestras es muy ancha y presenta corrimientos, el valor aproximado de las bandas para pH de 9, 11, 12, 13 y 14 se encuentran centradas en 2.2, 2.1, 2.02, 2.01 y 1.99 eV, respectivamente. Para la muestra sintetizada a un pH de 10 la

banda se encuentra centrada alrededor de 1.99 eV, que es el mismo valor que presenta la muestra sintetizada a un pH de 14.

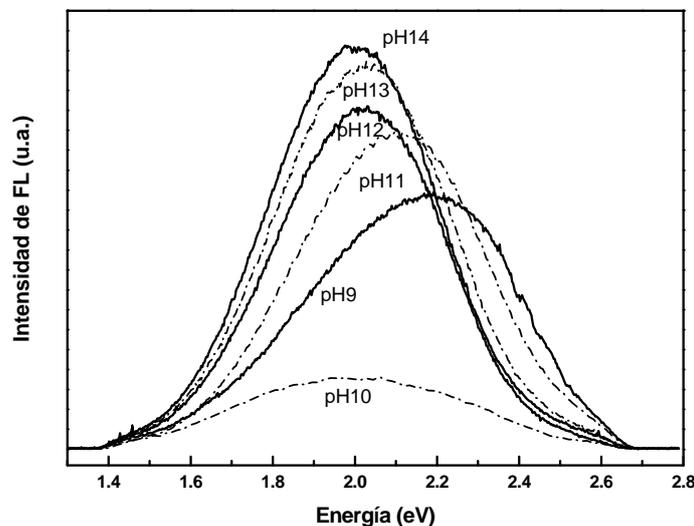


Figura 4.24. Espectro de fotoluminiscencia para nanopartículas semiconductoras de CdS obtenidas a diferente pH.

En la figura 4.25 se presentan los espectros de fotoluminiscencia para las muestras sintetizadas a un tiempo de 15 y 30 minutos. Se puede observar que la intensidad del espectro de luminiscencia aumenta conforme aumenta el tiempo de síntesis. Las bandas son muy anchas a 15 y 30 minutos, se encuentran centradas en 1.91 y 1.99 eV, respectivamente.

Se realizó un estudio más exhaustivo a diferentes temperaturas de medición en la muestra de nanopartículas semiconductoras de CdS sintetizada a un pH de 11. En la figura 4.26 se presentan los espectros de fotoluminiscencia que se realizaron en el rango de temperatura entre 15 a 300 °K.

Para poder visualizar de una forma más clara las diferentes contribuciones de las diferentes bandas en los espectros se realizó un proceso de deconvolución, usando tres gaussianas, debido a que cada espectro está compuesto por tres bandas de emisión. La banda correspondiente a la transición banda-banda a altas energías (Exc), y dos bandas asociadas a defectos, la banda D1 a energías intermedias y la banda D2 a bajas energías.

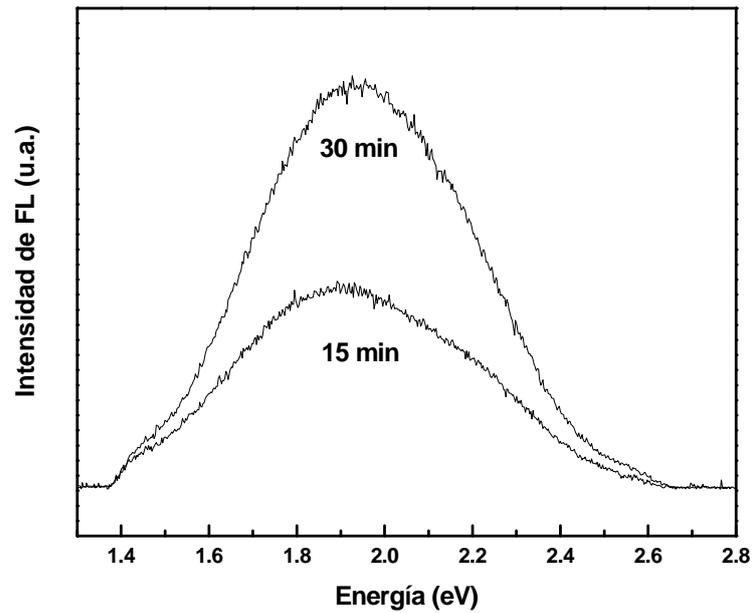


Figura 4.25. Espectro de fotoluminiscencia para nanopartículas semiconductoras de CdS obtenidas a diferente tiempo.

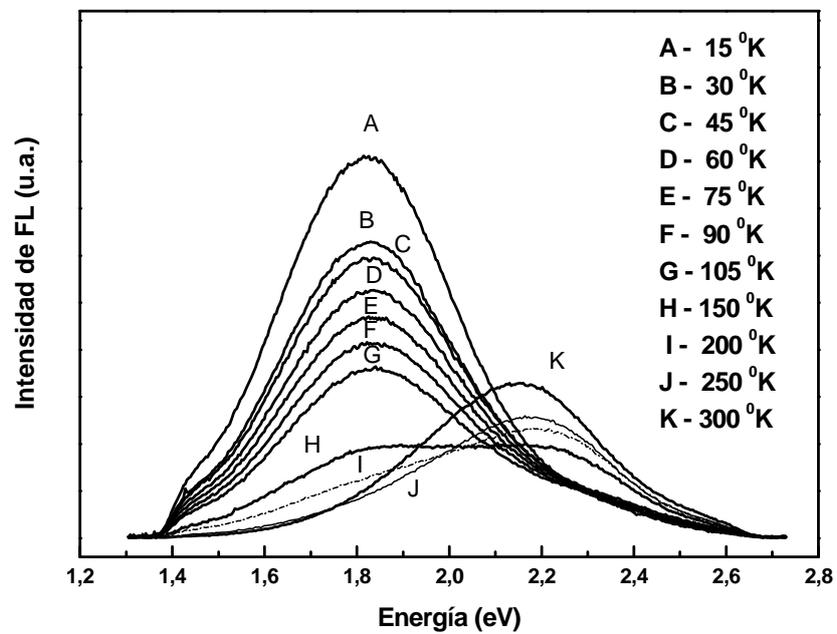


Figura 4.26. Espectro de fotoluminiscencia a diferentes temperaturas de medición en nanopartículas semiconductoras de CdS sintetizadas a pH 11.

En la figura 4.27 se presenta el espectro de fotoluminiscencia obtenido a una temperatura de medición de 300 °K de la muestra de nanopartículas semiconductoras de CdS sintetizada a pH de 11. La línea continua corresponde al espectro obtenido experimentalmente, las líneas suaves y discontinuas cercanas a ésta, son la suma de las contribuciones las cuales son más pequeñas y se encuentran en el interior del espectro.

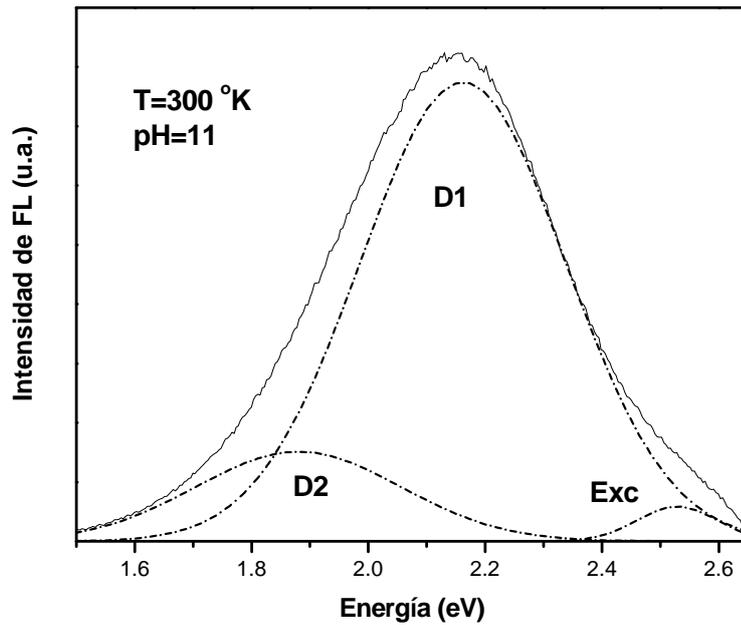


Figura 4.27. Espectro de fotoluminiscencia de nanopartículas semiconductoras de CdS sintetizadas a pH 11 y a una temperatura de medición de 300 °K.

4.6 Espectroscopía Raman

Se realizó la medición de espectroscopía Raman en un rango de 250 – 650 cm^{-1} . En la figura 4.28 se presenta el espectro Raman para el CdS obtenido por la técnica de deposición por baño químico (CBD). En esta figura podemos observar el típico fonón longitudinal óptico (1LO) para el CdS cristalino en fase cúbica, la posición del 1LO está localizada en 305 cm^{-1} .

La medición de la espectroscopía Raman realizada para el almidón se observa en la figura 4.29. En este espectro se pueden apreciar tres bandas características del almidón en 576, 478 y 440 cm^{-1} que son atribuidas a los modos vibracionales del anillo de las

unidades de la *D-glucopiranos* del almidón. La banda en 478 cm^{-1} , es la más intensa y depende del grado de polimerización del almidón, además es el modo vibracional más dominante e importante del anillo de la glucopiranos.

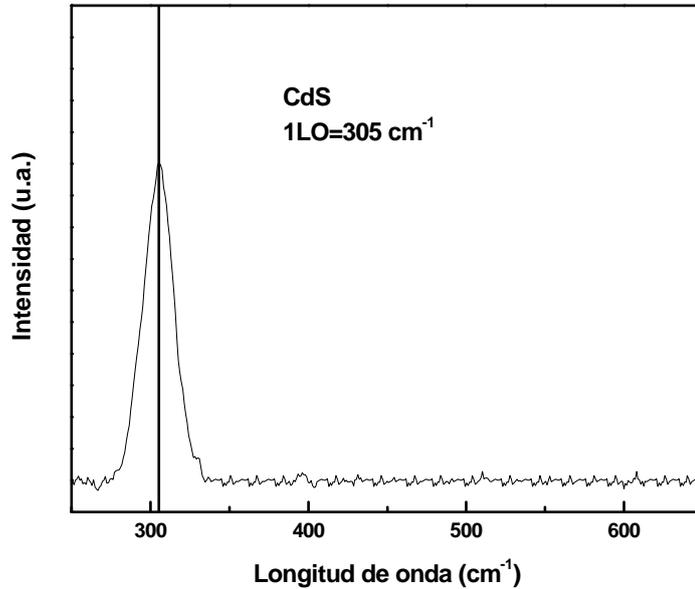


Figura 4.28. Espectro Raman para CdS obtenido por la técnica de CBD.

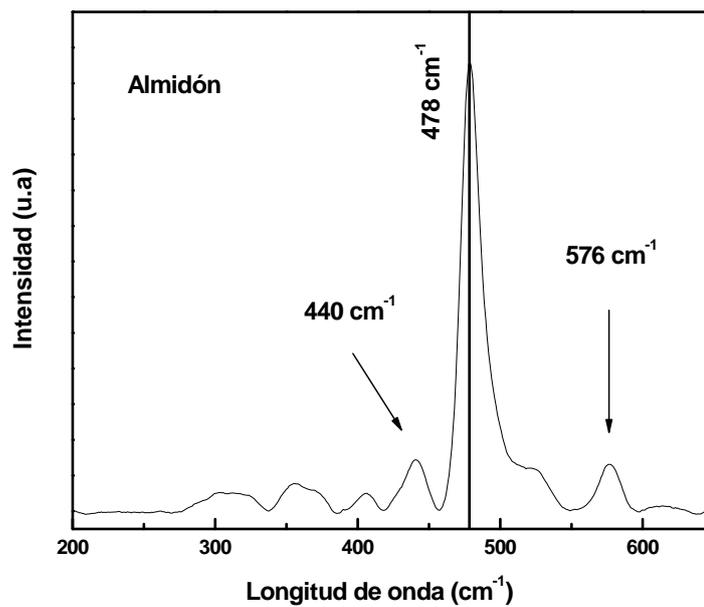


Figura 4.29. Espectro Raman para el almidón usado como agente de pasivación.

En las siguientes figuras se muestran los espectros de Raman correspondientes a las tres series de muestras, en estos espectros se encuentra marcada la posición de la banda característica del 1LO del CdS volumétrico alrededor de 305 cm^{-1} , así como la banda en 478 cm^{-1} del modo vibracional del anillo de la *D-glucopiranososa*. En la figura 4.30 se presenta la serie de muestras con diferente concentración de almidón. En ambas bandas se pueden observar cambios, la banda relacionada con el 1LO del CdS se aprecia un pequeño desplazamiento hacia bajas frecuencias en todas las muestras, así mismo ocurre en la banda del modo vibracional del anillo de la *D-glucopiranososa* para las muestras del 1.0, 0.8, 0.6, y 0.4%, sin embargo en la muestra con el 0.2 % de concentración de almidón la posición de la banda esta localizada alrededor de 480 cm^{-1} .

En la figura 4.31 se presenta la serie de muestras sintetizadas a diferente pH. Como se puede observar en la banda relacionada con el 1LO del CdS se aprecia un pequeño desplazamiento hacia bajas frecuencias y lo mismo ocurre para la banda del modo vibracional del anillo de la *D-glucopiranososa*, sólo para el caso de la muestra sintetizada a un pH de 9, la banda del 1LO es muy ancha y no está muy bien delineada, nosotros suponemos que bajo estas condiciones de síntesis si se obtienen nanopartículas, pero deben de formarse en una mínima proporción lo que hace imposible delimitar el ancho de la banda del 1LO.

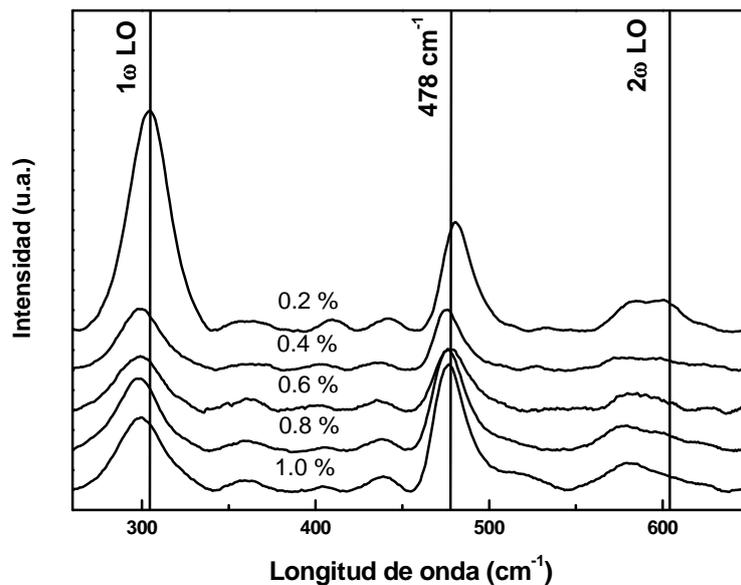


Figura 4.30. Espectro Raman para nanopartículas semiconductoras de CdS obtenidas a diferente concentración de almidón.

En la figura 4.32 se presenta la serie de muestras sintetizadas a diferente tiempo y se puede observar el mismo desplazamiento hacia bajas frecuencias tanto para la banda del 1LO del CdS como para la banda del modo vibracional de la *D*-glucopiranosas.

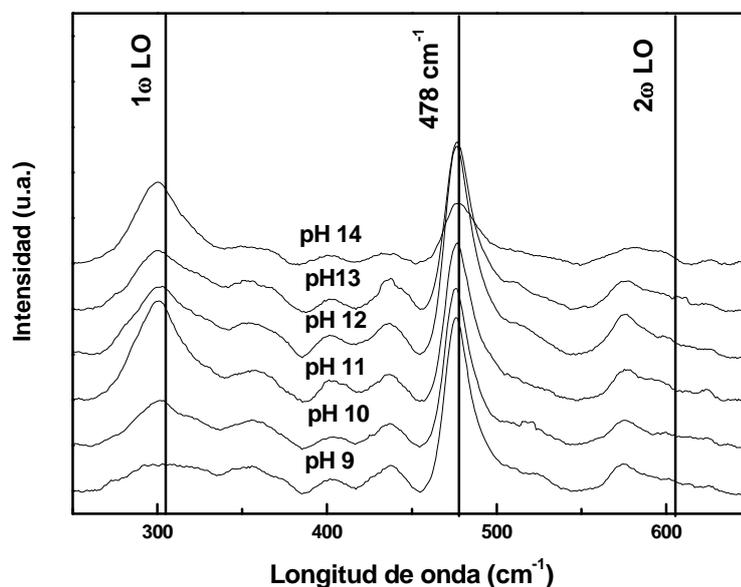


Figura 4.31. Espectro Raman para nanopartículas semiconductoras de CdS obtenidas a diferente pH.

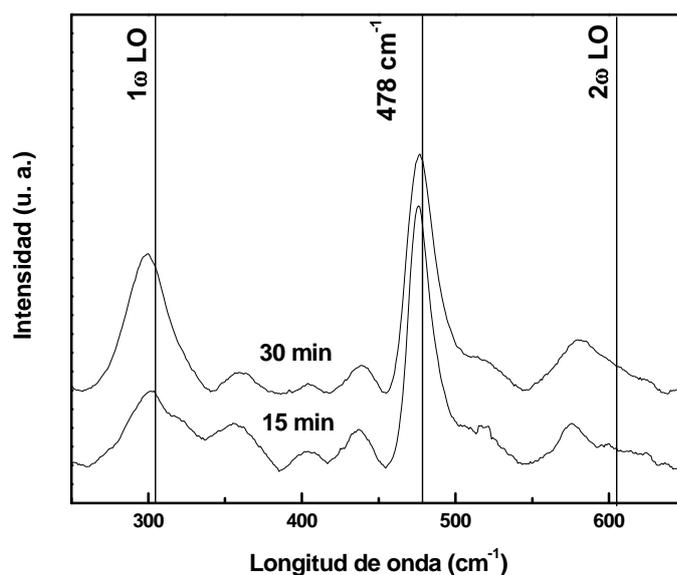


Figura 4.32. Espectro Raman para nanopartículas semiconductoras de CdS obtenidas a diferente tiempo.

Con los resultados obtenidos en la espectroscopía Raman es posible analizar los efectos del confinamiento cuántico en las nanopartículas semiconductoras de CdS. En un espectro Raman pueden aparecer nuevos modos vibracionales a bajas frecuencias debido al efecto del confinamiento cuántico de los fonones ópticos. Suponiendo que las nanopartículas semiconductoras son pequeñas esferas inmersas en una matriz, en la dispersión Raman la contribución más importante es la del primer fonón cuya frecuencia toma la forma:

$$\omega_n^2 = \omega_{LO}^2 - \beta_L^2 \left(\frac{\mu_n}{r} \right)^2 \quad (4.7)$$

Donde ω_{LO} es la frecuencia del fonón LO del semiconductor volumétrico en el centro de la zona de Brillouin y β_L es un parámetro que describe la dispersión del fonón LO del material volumétrico, r es el radio de la esfera y μ_n es el n -ésimo nodo de las funciones esféricas de Bessel j_l .

Los parámetros utilizados para el CdS volumétrico en la ecuación (4.7) son $\omega_{LO}=305\text{cm}^{-1}$, $\beta_L = 5.04 \cdot 10^3 \text{m/s}$, y $\mu_n=2.4 \cdot 10^{-11} \text{seg/cm}$ para el momento angular cuando $l=0$, y $n=1$.

Con los espectros Raman se hace una estimación del tamaño de la nanopartícula semiconductoras de CdS para cada una de las series de muestras obtenidas. Los valores que se obtienen se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5 Valores estimados del tamaño de nanopartículas de CdS para las tres series de muestras

Serie concentración de almidón		Serie pH		Serie tiempo	
Conc. (%)	D (nm)	pH	D (nm)	Tiempo (min)	D (nm)
0.2	11.0	9	-	15	5.4
0.4	4.0	10	5.4	30	4.4
0.6	4.0	11	5.0	45	
0.8	3.8	12	4.8	60	
1.0	4.4	13	4.4		
		14	4.8		

Como se mencionó anteriormente en el capítulo 2, la dispersión Raman resonante nos permite determinar de una manera semicuantitativa los modos ópticos vibracionales del semiconductor, en particular en el caso de las nanopartículas semiconductoras es posible usar la técnica Raman para obtener información de los modos ópticos de vibración como función del tamaño de la nanopartícula en base a los siguientes argumentos: Suponiendo partículas semiconductoras de forma esférica inmersas en un sólido, es posible calcular los modos normales de vibración desde el punto de vista macroscópico, esto es un sólido continuo el cual considera las propiedades elásticas y dieléctricas de la nanopartícula semiconductor. Basado en el desplazamiento relativo \mathbf{u} de los iones negativos y positivos del material en consideración, es posible resolver la siguiente ecuación:

$$(\omega^2 - \omega_{TO}^2)\mathbf{u} = \beta_L \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}) - \beta_T \nabla \times (\nabla \times \mathbf{u}) + \frac{e_T}{\rho v} \nabla \varphi \quad (4.8)$$

Donde los parámetros de esta ecuación se definen como: ρ es la densidad, ω_{TO} es la frecuencia del modo de vibracional transversal óptico, e_T es la carga de los iones, v es volumen de la celda unitaria y β_T , β_L son parámetros fenomenológicos asociados con la relación de dispersión de los fonones del material en el volumen. Esta ecuación se resuelve en coordenadas esféricas suponiendo condiciones a la frontera en las cuales los desplazamientos de los átomos en la superficie son cero, el potencial electrostático asociado con el movimiento de los átomos y la componente normal del campo eléctrico son continuos en la superficie. Con estas condiciones a la frontera los fonones en nanopartículas esféricas que pueden ser excitados en experimentos Raman corresponden al momento angular orbital $l=0$ y 2. La contribución más importante en dispersión Raman resonante a primer orden es $l=0$ considerando la interacción electrón fonón del tipo Frohlich.

Suponiendo que la relación de dispersión de los fonones ópticos en el volumen del semiconductor es negativa, la frecuencia del fonón óptico longitudinal en la nanopartícula es:

$$\omega_n^2 = \omega_{LO}^2 - \beta_L^2 \left(\frac{\mu_n}{r} \right)^2 \quad (4.7)$$

Donde ω_{LO} es la frecuencia del fonón óptico longitudinal del semiconductor en el volumen evaluado en el centro de la zona de Brillouin, r es el radio de la esfera y μ_n es el n -ésimo nodo de la función esférica de Bessel j_l . Por lo tanto considerando la ecuación (4.7) y la dependencia de la intensidad Raman en la distribución de tamaños de las nanopartículas es posible, en principio poder calcular la distribución de tamaño de las partículas esféricas.

La intensidad Raman la cual es proporcional a la sección transversal Raman esta dada por

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} = S_0 \sum_n \left| \sum_{\mu_1, \mu_2} \frac{\langle F | H_{E-R}^+ | \mu_2 \rangle \langle \mu_2 | H_{e-ph} | \mu_1 \rangle \langle \mu_1 | H_{E-R}^- | I \rangle}{[\hbar\omega_s - E_{\mu_2}(R) + i\Gamma_{\mu_2}] [\hbar\omega_l - E_{\mu_1}(R) + i\Gamma_{\mu_1}]} \right|^2 \frac{\Gamma/\pi}{[\hbar\omega_l - \hbar\omega_s - \hbar\omega_n(R)]^2 + \Gamma^2}$$

El estado final del sistema $|F\rangle$ consiste de un estado vibracional extra con frecuencia $\omega_n(R)$ y un fotón de frecuencia ω_s . $|\mu_i\rangle$ se refiere a los estados electrónicos intermedios $i=1,2$ con energía $E_{\mu_i}(R)$ y un ancho de línea (vida media) Γ_{μ_i} . En esta última ecuación H_{E-R} (H_{e-ph}) es el Hamiltoniano que representa la interacción de la radiación (fonón) con el semiconductor, S_0 es una constante que involucra únicamente constantes físicas. Como puede apreciarse el carácter resonante del proceso Raman es evidenciado en los denominadores de la anterior expresión matemática. Un estado resonante se lleva a cabo cuando la energía de la radiación incidente $\hbar\omega_l$ coincide con la energía del par electrón hueco E_{μ_1} y el otro corresponde cuando la energía del fotón dispersado $\hbar\omega_s$ es igual a E_{μ_2} . Por lo tanto, seleccionando adecuadamente la frecuencia de la radiación incidente, la intensidad Raman es máxima si se satisfacen las siguientes condiciones; $\hbar\omega_l = E_{\mu_1}$ o $\hbar\omega_l - \hbar\omega_n(R) = E_{\mu_2}$ lo cual nos permite obtener el espectro Raman de los fonones ópticos longitudinales y en principio obtener el tamaño o la distribución de las nanopartículas semiconductoras de CdS.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este trabajo permiten arribar a las siguientes conclusiones:

1. Se lograron sintetizar nanopartículas semiconductoras de CdS mediante uno de los métodos más sencillos y versátiles que es la Deposición por Baño Químico utilizando almidón gelatinizado como agente de pasivación.
2. Las imágenes de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución confirman la formación y muestran la morfología de las nanopartículas semiconductoras de CdS recubiertas con almidón con un tamaño del orden de 5 a 6 nm.
3. Las nanopartículas de CdS obtenidas tienen una estructura cristalina en fase cúbica con un tamaño de partícula del orden de 4 – 6 nm que fue determinado mediante difracción de rayos X y la ecuación de Debye-Scherrer.
4. Los espectros de absorción óptica obtenidos mediante la técnica de espectroscopia fotoacústica muestran un corrimiento hacia mayores energías comparada con la del CdS volumétrico.
5. El radio de las nanopartículas semiconductoras de CdS fue calculado mediante el modelo de Brus, el cual considera la aproximación de las masas efectivas para el cálculo de los niveles de energía electrónicos dependientes del tamaño de las nanopartículas, el tamaño de las nanopartículas obtenido es similar al calculado mediante la ecuación de Debye-Scherrer.
6. Los espectros Raman muestran el primer fonón longitudinal óptico de las nanopartículas semiconductoras de CdS con un corrimiento hacia bajas frecuencias, así mismo se observa el corrimiento de la banda de 478 cm^{-1} que es la más intensa y depende del grado de polimerización del almidón, además este modo vibracional es el más dominante e importante del anillo de la glucopiranososa.

7. Se calculo el radio de las nanopartículas semiconductoras con los valores experimentales de los espectros Raman mediante un modelo teórico el cual la posición Raman del primer fonón la frecuencia al cuadrado es inversamente proporcional al cuadrado del radio de la nanopartícula, el tamaño de la nanopartícula coinciden con los resultados obtenidos por HRTEM, rayos X y absorción óptica.

8. En base a lo anterior en este trabajo se muestra que utilizando una síntesis de Deposición por Baño Químico es posible la formación de nanopartículas semiconductoras de CdS en un rango de 4 - 6 nm. Ciertamente, de acuerdo a la microscopia electrónica y con la razón de concentraciones de cadmio y azufre no es posible un sistema coloidal monodisperso en el cual estén ausentes los agregados. Esto último es debido a que la polimerización de las nanopartículas por el almidón no es completa, como consecuencia aparecen estados de superficie en el cual se piensa que son debido a vacancias de azufre con uno o cero electrones. Esta aseveración coincide con la emisión en el visible en los espectros de fotoluminiscencia, en los cuales el centro de recombinación debido a trampa profunda (vacancia de azufre) se encuentra a 0.6 eV debajo de la banda conducción.

9. La banda de luminiscencia de las nanopartículas semiconductoras de CdS es muy ancha y presenta un fuerte efecto con el pH. Conforme se incrementa el pH se va incrementando la intensidad del espectro de luminiscencia. Esto muestra como los grupos hidroxílicos pasivan los enlaces sueltos y/o las posibles vacancias de cadmio y azufre. Los espectros de Fotoluminiscencia a diferentes temperaturas para la muestra de pH 11 esta compuesto por tres bandas de emisión. La banda correspondiente a la transición banda-banda a altas energías (Exc), y dos bandas asociadas a defectos, la banda D1 a energías intermedias y la banda D2 a bajas energías.

REFERENCIAS

1. Cao G., *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, first edition, Imperial College Press, London, 2004.
2. Alivisatos A. P., *Science*, 1996, **271**, 933.
3. Dowd A.P., *Nanotoday*, 2004, December, 30
4. Stix G., *Scientific American*, 2001, September, 26.
5. Poole Jr. Ch. P. and Owens F. J., *Introduction to Nanotechnology*, John Wiley & Sons, Canada, 2003.
6. Whitesides G. M. and Love J. Ch., *Scientific American*, 2001, September, 33.
7. Drexler K. E., *Scientific American*, 2001, September, 66.
8. Alivisatos A. P., *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 31, 13226.
9. Wang. Z. L., *Phys. Chem. B.*, 1998, 6145.
10. Schmid G., *Nanoparticles: From Theory to Application*, 3th edition, Wiley-VCH, Germany, 2005.
11. Beiser A., *Perspectives of Modern Physics*, 12th edition, McGraw-Hill, Tokio, 1981.
12. Fox M., *Optical Properties of Solids*, first edition, Oxford University Press, New York, 2001.
13. Mei G., Carpenter S., Felton L. E. and Persans P.D. *J. Opt. Soc. Am. B.*, 1992, **9**(8), 1394.
14. Brus L.E., *J. Chem. Phys. B*, 1984, **80**(9) 4403.
15. Efros and Rosen
16. Kelsall R., Hamley I. and Geoghegan M., *Nanoscale: Science and Technology*, John Wiley & Sons, New York, 2005.
17. Leon R., lobo C., Clark A., Bozek R. Wyszomolek A., Kurpiewski A. Kaminska M., *J. Appl. Phys.* 1998, **84** (1), 248.
18. Huang Z. P., Xu J. W. Ren Z. F., Wang J. H., Siegal M. P., Provencio P. N., *Appl. Phys. Lett.* 1998, **73** (26), 3845.
19. Iijima S., *Nature*, 1991, **354**, 56
20. Han W., Fan S. Li Q. and Hu Y., *Science*, 1997, 277, 1287.
21. Hiruma K., Yasawa M., Katsuyama T., Ogawa K., Koguchi M., Kakibayashi H. and Morgan G. P., *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59** (4), 431.

22. Hiruma K., Katsuyama T., Ogawa K., Haraguchi K. and Koguchi M., *J. Appl. Phys.*, 1995, **77** (2), 447.
23. Zhong Z., Qian F., Wang D., Lieber C. M., *Nano Lett.*, 2003, **3**, 343.
24. Yu D. P., Sun X. S., Lee C. S., Bello I., Sun X. S., Tang Y. H., Zhou G. W., Bai Z. G., Zhang Z. and Feng S. Q., *Solid State Commun.*, 1998, **105**, 403.
25. Dai Z. R. , Gole J. L. Stout J. D. and Wang Z. L., *J. Phys. Chem. B.*, 2002, **106** (6), 1274.
26. Zhang H., Ma X., Xu J. and Yang D., *J. Cryst. Growth.*, 2004, **263**, 372.
27. Wei Q., Khang S. Z. and Mu J., *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 2004, **247**, 125.
28. Kostić R. and Romcević N., *Phys. Stat. Sol. C.*, 2004, **11**, 2646.
29. Prabhu R. R., and Khadar M. A., *J. Phys.*, 2005, **65** (5), 801.
30. Sivasubramaian V., Arora A. K., sundar C. S. and Sastry V.S., *Physica E.*, 2006, **31**, 93.
31. Li J. H., Ren C. L., Liu X. Y., Hu Z. D. and Xue D. S. *Mater. Sci. Eng. A.* 2007, 458, 319.
32. Zhao M., Sun, L. and Crooks R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 4877.
33. Raveendran, P., Fu J., and Wallen, S. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 13940.
34. Cölfen, H., and Limin, Q. 2000, *Chem. A. Eur. J.*, 7, 106.
35. Bruchez M., Moronne M., Gin P. Weiss S., and Alivisatos A. P. *Science*, 1998, **281**, 2013.
36. Chan W. C. W. and Nie S., *Science*, 1998, **281**, 2016.
37. Peng X. Manna L., Yang W., Wickham J., Scher E., Kadavanich A. and Alivisatos A. P., *Nature*, 2000, **404** (2) March, 59.
38. Sun S. and Murray C. B., *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**, 4329.
39. Xu W. and Akins D. L., *Mater. Lett.*, 2004, **58**, 2623.
40. Fu A., Gu W., Larabell C. and Alivisatos A. P., *Current Opinion in Neurobiology*, 2005, **15**, 568.
41. Bowers II M. J., McBride J. R. and Rosenthal S. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 15378.
42. Aldana J., Wang A. and Peng X., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 8844.
43. Gerion D., Pinaud F., Williams S. C., Parak W. J., Zanchet D., Weiss S. and Alivisatos A. P., *J. Phys. Chem. B.*, 2001, **105**, 8861.
44. Bailey R.E., Smith A. M. and Nie S., *Physica E*, 2004, **25**, 1.

45. Dubertret B., Skourides P., Norris D. J., Noireaux V., Brivanlou A. H. and Libchaber A., *Science*, 2002, **298**, 1759.
46. Hines M. A. and Sionnest P. G., *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 468.
47. Spanhel L., Haase M., Weller H. and Henglein A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5649.
48. Gerion D. Chen F., Kannan B., Fu A., Parak W. J., Chen D. J., Majumdar A. and Alivisatos A. P., *Anal. Chem*, 2003, **75**, 4766.
49. Pathak S., Choi S. K., Arnheim N. and Thompson M. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 4103.
50. Wu X. Y., Liu H., Liu J., Haley K. N., Treadway J. A., Larson J. P., Ge N., Peale F. and Bruchez M. P., *Nat. Biotechnol.*, 2003, **21**, 41.
51. Hoshino A., and, *Microbiol. Immunol.* 2005, **49**, 461.
52. Robeleck R, Niu L., Schmid E. L. and Knoll W., *Anal. Chem.* 2004, **76**, 6160.
53. Gerion D., Parak W. J., Williams S. C., Zanchet D., Micheel Ch. M. and Alivisatos A. P., *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 7070.
54. Han M. Gao X. Su J. Z. and Nie S., *Nat. Biotechnol.*, 2001, **19**, 631.
55. Rosenthal S. J., *Nat. Biotechnol.*, 2001, **19**, 621.
56. Wang J., Liu G., Polsky R. and Merkoçi A., *Electrochem. Commun.*, 2002, **4**, 722.
57. Zhu N., Zhang A., Wang Q., He P. and Fang Y., *Electroanalysis*, 2004, **16**, 577
58. Zhu N., Zhang A., He P. and Fang Y., *Electroanalysis*, 2004, **16**, 1925.
59. Wang J., Liu G., Jan M. R. and Zhu Q., *Electrochem. Commun.*, 2003, **5**, 1000.
60. Willard D. M., Carrillo L. L., Jung J. and Orden A. V., *Nano Lett.* 2001, **1**, 469.
61. Medintz I. L., Clapp A. R. Mattoussi H., Goldman E. R., Fisher B. and Mauro J. M., *Nat. Mater*, 2003, **2**, 630.
62. Medintz I. L., Konnert J. H., Clapp A. R., Stanish I., Twigg M. E., Mattoussi H., Mauro J. M. and Deschamps J. R., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2004, **101**, 9612.
63. Gao X., Cui Y., Levenson R. M., Cheng L. W. K. and Nie S., *Nat. Biotechnol.*, 2004, **22**(8), 969.
64. Iga A. M., Robertson J. H. P., Winslet M. C. and Seifalian A. M., *J. of Biom and Biotechnol.*, 2007, 76087.
65. Soltesz E. G., Kim S., Kim S. W., Laurence R. G., De Grand A. M., Parungo Ch. P., Cohn L. H., Bawendi M. G. and Frangioni J. V., *Annals Of Surgical Oncology*, 2006, **13**(3), 386.

66. Mane R. S. and Lokhande C. D., *Materials Chem. and Physc.* 2000, **65**, 1
67. Soundeswaran S., Senthil K. O. and Dhanasekaran R., *Materials Letters*, 2004, **58**, 2381.
68. Ichimura M., Goto F. and Arai E., *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**, 7411.
69. Ravindran T.R., Arora A.K., Balamurugan B. and Mehta B.R., *Nanostruct. Mater.*, 1999, **11**, 603.
70. Pattabi M. and Uchil J., *Solar Energy Mater. Solar Cell.*, 2000, **63**, 309.
71. Liu S.M., Liu F.Q., Guo H.Q., Zhang Z.H. and Wang Z.G., *Solid State Commun.*, 2000, **115**, 615.
72. Cölfen H. and Limin Q., *Chem. A. Eur. J.*, 2000, **7**, 106.
73. Raveendran P., Fu J. and Wallen S.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 13940.
74. Rutenberg M. W. ; in Handbook of Water – Soluble Gums and Resins, ed. R.L. Davidsson Chap. 22, pag 1-83, McGraw Hill, New York 1979.
75. Saggio-Woyanski J., Scott C. E. and Minner W. P., *Am Ceram. Soc. Bull.*, 1992, **71**, 16.
76. Wurzburg O. B., *Modified Starches Properties and Uses*. Fourth Printing CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1989.
77. Wang L.Z. and White P. J., *Cereal Chemistry*. 1994, **71**, 263.
78. Zobel H. F., French A. D. and Hinkle M. E., *Biopolymers*. 1967, **5**, 837
79. Zobel H. F., *Starch/starke*. 1988 **40**, 44.
80. Curá J. A., Jansson Per-Erik, and Krisman C. R., *Starch/starke*. 1995, **47**, 207.
81. Thomas D. J. and Atwell W. A., *Starches*. First Ed., Eagan Press. 1999.
82. Bello-Pérez L. A., Paredes-López O., Roger P. and Colonna P., *Food Chemistry*. 1996, **56**, 171.
83. Cameron R. E. and Donald A. M., *Carbohydrate Research*. 1993, **244**, 225.
84. Taubert, A. And Wegner, G., *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 805.
85. Cullity D. B. Elements of X-ray diffraction, 2th edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., London, England, 1959.
86. C Kittel. Introduction to Solid State Physics, 4th edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, Sydney, Toronto. 1971.
87. Rosencwaig A. and Gersho A., *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, 64.
88. Srivastava A.K. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 1989, **27**, 386.
89. Pavesi L. and Guzzi M., *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**, 4779.
90. Chantry G. W., Gebbie H. A., and Helson C., *Nature*, 1964, **203**, 1052.

91. Collier C. P., Saykally J. J., Shiang S. E., Henrichs J. R. and Heath J. R., *Science*, 1997, **277**, 1978.
92. De la Fuente J. M. and Penades S., *Biochimica et Biophysica Acta*, 2006, **1740**, 636.
93. Chen Y., Ji T. and Rosenzweig Z., *Nano Lett.*, 2003, **3(5)**, 581.
94. De la Fuente J. M. and Penades S., *Tetrahedron: Asymmetry*, 2005, **16**, 387.
95. Carrot G., Rutot-Houze D., Pottier A. Degee P., Hilborn J. and Dubois P., *Macromolecules*, 2002, **35**, 8400.
96. Božanic D. K., Djoković V., Blanuša J., Nair P. S., Georges M. K. and Radhakrishnan T., *Eur. Phys. J. E.*, 2007, **22**, 51.
97. Achour S. and Talat G. H., *Thin Solid Films*, 1986, **144**, 1.

Synthesis and spectral properties of starch capped CdS nanoparticles in aqueous solution

P. Rodríguez^a, N. Muñoz-Aguirre^b, E. San-Martín Martínez^a, G. González de la Cruz^{c,*}, S.A. Tomas^c, O. Zelaya Angel^c

^aCentro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada-IPN, Legaria 694, Col. Irrigación, 11500 México D.F., Mexico

^bPrograma de Ingeniería Molecular del Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, 07730 México D.F., Mexico

^cDepartamento de Física, CINVESTAV-IPN, Apartado Postal 14-740, 07000 México D.F., Mexico

Received 10 July 2007; received in revised form 9 August 2007; accepted 26 September 2007

Communicated by K. Nakajima

Available online 4 October 2007

Abstract

Synthesis of cadmium sulphide nanoparticles has been carried out in aqueous solution precipitation. Starch added during the synthesis of the nanoparticles resulted in cadmium-rich nanoparticles forming a stable complex with starch. The morphology and crystalline structure of such structures were measured by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. The grain size of the nanoparticles determined by these techniques was of the order of 5 nm, which correlates well with measurements performed by Raman scattering and photoacoustic spectroscopy.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 78.67.Bf; 81.07.Pr; 81.16.Be

Keywords: A1. Low-dimensional structure; A1. Nanostructures; A3. Quantum wells; B1. Nanomaterials

1. Introduction

Over the past 10 years extensive research has been carried out in the field of nanometer-size semiconductor particles [1–4], because they often exhibit different properties from those of the corresponding bulk semiconductor. For example, due to the quantum confinement effect, semiconductor nanoparticles show unique physical and chemical properties, such as size-dependent band-gap shifts. Size-dependent excitonic luminescence and enhanced nonlinear optical properties occur when their size becomes smaller than the dimensions of the bulk exciton [5,6]. Because of these unique characteristics, semiconductor nanoparticles are being intensively studied with applications involving optical, catalytic, magnetic or electronic

properties [7–10]. Especially, semiconductor nanocrystals hold immense promise as versatile labels for biological applications [11,12]. Compared with their conventional organic fluorophores, they exhibit high photobleaching threshold, high quantum yield and can be prepared with high chemical stability, while their spectral properties can be readily tuned by controlling their size [13,14].

Recent advances in the synthesis of these materials have resulted in the generation of bright, sensitive, extremely photo-stable and biocompatible semiconductor fluorophores.

Many synthesis methods for semiconductor nanoparticles have been developed without a suitable support; it is undesirable since semiconductor nanoparticles aggregate due to the high surface energy, reducing surface area and restricting control over particle size [15,16]. To overcome this problem, semiconductor nanoparticles have been immobilized on solid supports, e.g. SiO₂ films [17], transparent glass matrix [18], and polymer composites

*Corresponding author.

E-mail address: bato@fis.cinvestav.mx (G. González de la Cruz).

[19]. The semiconductor nanoparticles can be protected by polymers, with polar groups such as SO_3^- and OH^- , which can act as the coordination sites for cadmium ion aggregation. The protective polymer has to be carefully selected, since it can profoundly influence the particle sizes and morphologies of the resulting nanoparticles.

Starch and, in particular, amylose forms a wide range of inclusion complexes with numerous guest molecules [20]. Amylose is a renewable polymer formed by the α -1,4 linkages between D-glucose units and adopts a left-handed helical conformation in aqueous solution. Native starch granules are essentially insoluble in cold water, and even when it is added to water at room temperature, minimal effects take place until heat is applied. A combination of heat and water, however, causes starch granules to undergo unique and irreversible changes, the most dramatic of which are; the disruption of the molecular order, and an increase of the granule size [20]. The temperature at which starch begins to undergo these changes is referred as the gelatinization temperature. Gelatinization temperatures of common food starches are in the range from 60 to 85 °C.

Because the aldehyde group on one end of a starch polymer is always free, starch polymers always have one reducing end. The other end of the polymer is called the nonreducing end. The glycosidic linkage in starch is in the alpha (α) configuration. Formation of an α linkage is determined by the orientation of the hydroxyl ($-\text{OH}$) group on of the pyranose ring. Thus, starches are naturally hydrophilic and bind large amounts of water, especially in the gelatinized form. Raveendran et al. [21] have shown that hydroxyl groups of starch act as a passivation centers for stabilization of the Ag nanoparticles, and in the dissolution of single-walled nanotubes in aqueous media [22].

Soluble starch has been also used as capping agent in the synthesis of CdS and CdSe nanoparticles [23,24]. In the former work, the authors report a large time of synthesis and a broad size distribution of CdS nanoparticles ranging from 8 to 15 nm.

The purpose of the present work is to develop an effective one-step method for the preparation of well-controlled and uniform particle sizes of CdS nanoparticles using starch as capping agent in an aqueous solution. Synthesis of cadmium sulphide nanoparticles in aqueous solution precipitation consists of preparing a chemical bath of a salt which contains cadmium cations, and anions of either sulfates, nitrates, chlorides or acetates, and sulfur contained in thiourea. This procedure has been employed in the preparation of CdS thin films, which have been characterized by photoacoustic (PA) spectroscopy [25]. The obtained CdS nanoparticles were characterized by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray diffraction (XRD), PA spectroscopy and Raman spectroscopy. The results show that this system is mild, simple, stable and controllable.

2. Experimental procedure

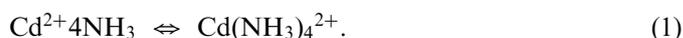
2.1. Materials

Colloidal dispersions consisting of CdS nanoparticles were prepared by mixing a water solution containing cadmium chloride (CdCl_2), potassium hydroxide (KOH), ammonium nitrate (NH_4NO_3) and thiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) (all of them from Sigma-Aldrich). Native starch (Sigma-Aldrich) was used as capping agent. Dilute aqueous solution of sodium hydroxide (NaOH) was used to control the pH. Deionized water was used as the solvent.

2.2. Synthesis

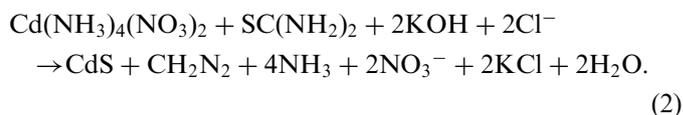
Starch capped nanoparticles were prepared as follows: in a typical process, the aqueous solutions at room temperature of CdCl_2 (0.02 M), KOH (0.5 M), NH_4NO_3 (0.5 M) and thiourea $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (0.2 M) were added and the mixture was stirred and heated at 80 °C. Similar conditions were applied to starch with 1 g/100 ml concentration. These solutions were slowly added into the flask and adjusted to pH 10 using a dilute solution of sodium hydroxide because the pH of the starch is in the range 5–7. The solution immediately turned light yellow color indicating the initial formation of CdS nanoparticle. In order to keep the starch gelatinization process, the temperature of the mixture was kept at 80 °C and maintained at this temperature for 30 min. The yellow precipitate was isolated of the suspension and decanting the supernatant liquid. At the end of the process the yellow precipitate was washed several times with deionized water and acetone and finally dried at 40 °C for 24 h.

One of the important chemical reactions of the process could be expressed by the following equation:



The formation of the complex ions impedes the $\text{Cd}(\text{OH})_2$ precipitation.

The global reaction towards CdS formation can be summarized as



In starch solution, the hydroxyl groups acting as stabilizer agent of the synthesized CdS nanoparticles. In a recent communication [26], Portillo et al. reported the growth of CdS:Cu thin films by chemical synthesis. In this work the authors present the details of the reaction mechanism for the CdS nanocrystals formation.

2.3. Characterization

The structure and phase of the sample were determined by X-ray powder diffraction using X-ray diffractometer Siemens D5000 (Cu $K\alpha$ radiation). The optical absorption

of the nanoparticles was recorded using PA spectroscopy. The PA spectra were measured using a homemade spectrometer consisting of a 1000 W xenon lamp (Oriel), a mechanical chopper locked at 17 Hz, a monochromator and an air-filled brass cell with an electret microphone. The sample was placed inside the closed PA cell and illuminated with copped light from the xenon lamp passing through the monochromator. The acoustic signal was detected by the electret microphone and amplified by a lock-in amplifier (Princeton Applied Research 5210). The experimental set-up has been described in detail elsewhere [25]. The particle size and morphology of the CdS nanoparticles were characterized using a transmission electron microscopy (TEM) from FEI-company, model TECNAI G2F30 S-TWIN of 300 KeV electron beam energy equipped with an energy dispersive spectroscopy (EDS) coupled module. Finally, Raman spectra of the powder nanoparticles were recorded using a Dilor-Jobin Yvon-Spex spectrometer employing the 632.8 nm line from He-Ne laser.

3. Results and discussions

Fig. 1 shows the XRD pattern of a typical CdS nanoparticle samples. The XRD peaks are found to be very broad indicating very fine size of the sample grains. The XRD pattern exhibits prominent broad peaks at 2θ values of 26.5° , 43.96° and 52.13° which could be indexed to scattering from the (1 1 1), (2 2 0) and (3 1 1) cubic phase CdS planes, respectively, according to JCPDS file no. 10-454. The absence of peaks at $2\theta = 24.8^\circ$, 36.62° and 47.84° which are associated only with the hexagonal phase eliminated the possibility of incorporation of CdS in hexagonal phase in the sample. The average grain of the sample is determined to be in the range of 4.45 nm from the full-width and half-maximum (FWHM) on the most intense peak making use of the Scherrer's equation

$d = 0.9\lambda/\beta \cos \theta$, where λ is the wavelength of the X-ray radiation, β is the FWHM in radians of the XRD peak and θ is the angle of diffraction.

In a typical absorption spectrum for a CdS single crystal, the shape of the absorption edge is solely due to the electronic transition from the top of the valence band to the bottom of the conduction band. For a direct band-gap semiconductor, such as CdS, the absorption in the vicinity of the onset is given by

$$\alpha(E) = \frac{C(E - E_g)^{1/2}}{E}, \quad (3)$$

where α is the absorption coefficient, C is a constant, E is the photon energy and E_g is the bulk band-gap energy. The inset in Fig. 2 shows the absorption spectrum for the CdS single crystal plotted according Eq. (3). The linear region confirms a direct gap transition and the intercept yields a band gap of 2.42 eV.

Also shown in Fig. 2 is an absorption spectrum for the CdS nanoparticles synthesized using aqueous solution precipitation. This absorption spectrum is blue-shifted compared to the bulk single crystal indicating the particles are in the quantum region.

The relationship between band-gap energy and particle size can be obtained using the effective mass model for spherical particles with a Coulomb interaction term [27], where the band-gap energy E^* (eV) can be approximated by

$$E^* = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu r^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon r}, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}. \quad (4)$$

Here m_e and m_h are the effective masses of the electron and hole, respectively, r is the radius of the nanoparticle and ϵ is the dielectric constant of the CdS semiconductor. The size of the nanoparticle estimated from Eq. (4) is similar to that obtain in XRD experiments ~ 5 nm.

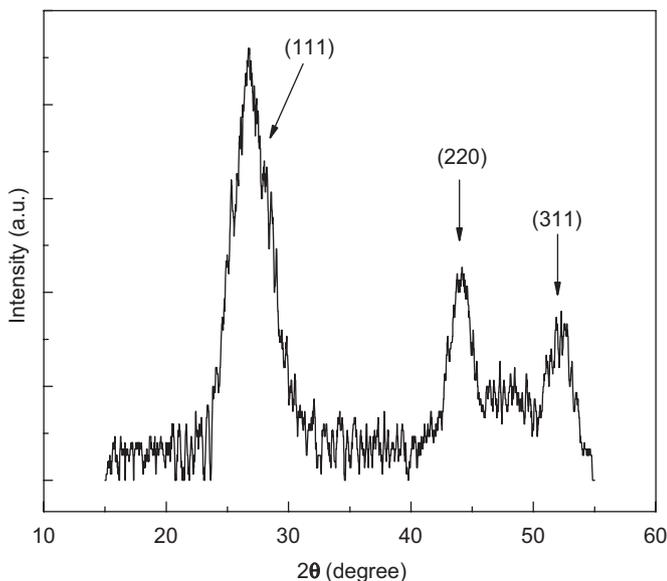


Fig. 1. XRD pattern of starch capped CdS nanoparticles.

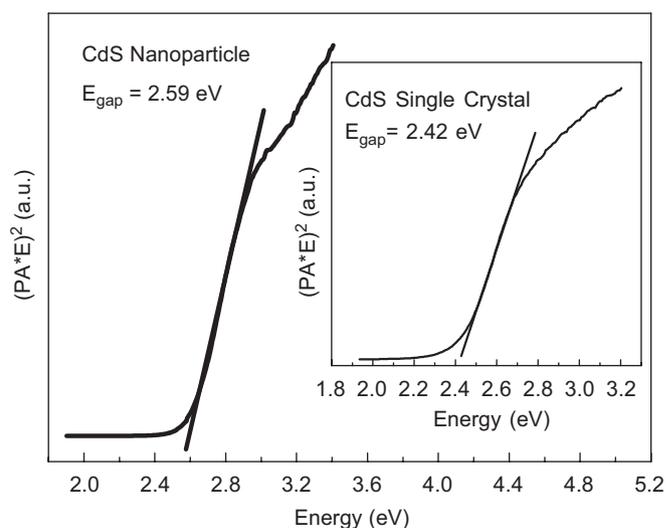


Fig. 2. PA spectrum of starch capped CdS nanoparticles. The dotted line indicated the extrapolation of the linear behavior to determine E^* . There is a blue-shift as compared with the band-gap energy of the single crystal.

Similar to the effects of charges confinement on the optical properties, confinement of an optical and acoustic phonons leads to interesting changes in the phonon spectra. Confinement in the acoustic phonons may lead to the appearance on new modes in the low-frequency Raman spectrum, whereas optical phonon line shapes develop asymmetric broadening due to the contribution of the vibrational modes selected by the resonance of the exciting and the scattered light with the confined excitonic states. Assuming that the nanoparticles are small spherical semiconductor crystals surrounded by matrix material, the most important contribution to one-phonon Raman scattering corresponds to frequencies given as [28]

$$\omega_n^2 = \omega_{LO}^2 - \beta_L^2 \left(\frac{\mu_n}{r}\right)^2, \tag{5}$$

where ω_{LO} is the bulk LO phonon frequency at the Brillouin zone center and β_L a parameter describing the dispersion of the LO phonon in the bulk, r is the radius of the sphere and μ_n is the n th node of the spherical Bessel function j_1 .

The starch capped CdS nanoparticles Raman spectrum is shown in Fig. 3. The spectrum exhibits a strong but broad peak at 300 cm^{-1} and its second harmonics around to 600 cm^{-1} . The parameters for the bulk CdS used in Eq. (5) are $\omega_{LO} = 305\text{ cm}^{-1}$, $\beta_L = 5.04 \times 10^3\text{ m/s}$, and $\mu_n = 2.4 \times 10^{-11}\text{ seg/cm}$ for angular momentum $l = 0$ and $n = 1$ (the $l = 0$ and $n > 1$ contributions are too small to be seen in the scale of the Raman spectrum, see Ref. [29]) give a radius for the nanoparticle of $r = 2.2\text{ nm}$. On the other hand, the Raman bands at $576, 478$ and 440 cm^{-1} are attributed to the skeletal mode vibrations of the glucose pyranose ring [30]. Among the Raman bands, a strong band at 478 cm^{-1} depicting the degree of polymerization in

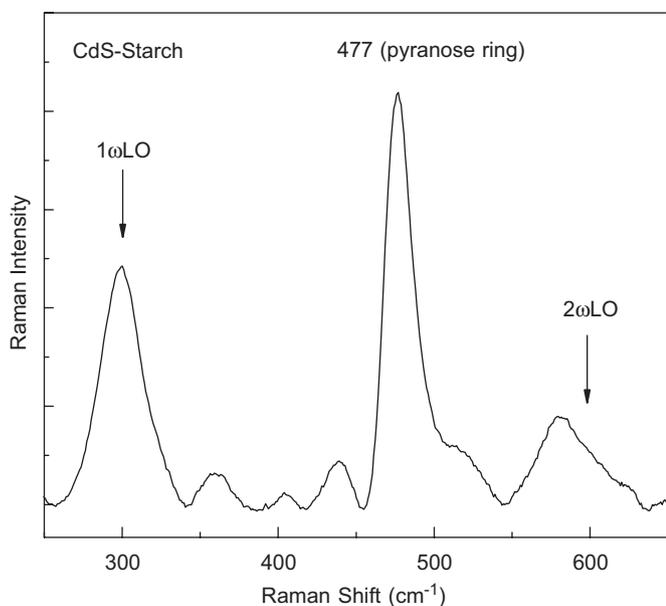


Fig. 3. Raman spectrum of CdS nanoparticles shows the LO optical phonon and its second harmonic. We also show a strong band at 477 cm^{-1} of the skeletal vibrations of the pyranose ring in the glucose unit of starch.

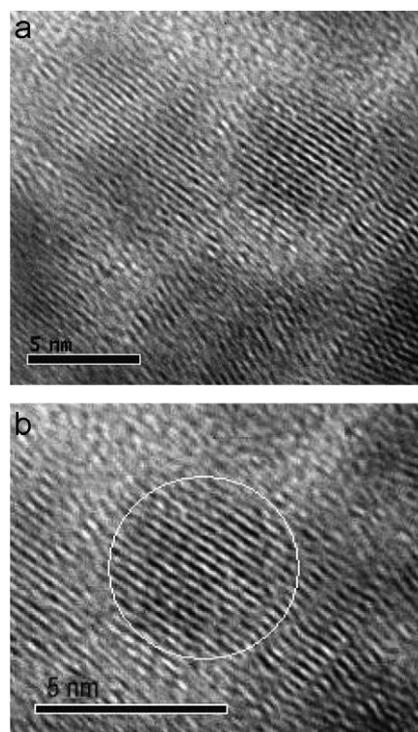


Fig. 4. (a) HRTEM images of spherical starch capped CdS nanoparticles and the amorphous matrix of the starch and (b) close-up of the CdS semiconductor nanoparticle.

polysaccharides was one of the dominating and important skeletal vibration modes of the pyranose ring.

The morphology and size of the CdS nanoparticle were observed by HRTEM. The TEM image, Fig. 4, shows a uniform sphere-shaped nanoparticle, with particle size in the range of 5 nm. This value is consistent with the results obtained by XRD, PA spectroscopy and Raman spectroscopy. Also, Fig. 4a clearly shows the amorphous matrix of the starch after gelatinization and in Fig. 4b it is shown a close up of the CdS nanoparticle. It is worth mentioning that, in general, the particles are isotropic in shape and size. These results illustrate the synthesis of CdS nanoparticles through the reduction of Cd^+ inside the nanoscopic starch structure. The hydroxyl groups act as passivation contacts for the stabilization of the CdS nanoparticles in the aqueous solution. This property of the hydroxyl groups spread over the surface of CdS nanoparticle has been investigated and used as initial method for mechanisms of ring-opening polymerization (ROP) of lactones to stabilize and ordering inorganic nanoparticles such as CdS [31], and to control the spatial arrangement of CdS nanoparticles using block copolymer thin films as templates [32]. Recently, the hydroxyl groups of starch have been shown to stabilize metallic nanoparticles of Ag and Ag_2S [33].

4. Conclusions

CdS nanoparticles were synthesized through chemical precipitation technique, using starch as capping material.

The crystal structure and grain size of the particles were determined using XRD. The PAS shows an absorption spectrum blue-shifted as compared with the bulk CdS. The radius of the particle was calculated using an effective mass approximation mode. The calculated radius of CdS nanoparticles was found to be similar to that obtained from the XRD through the Scherrer's formula. The Raman spectrum of the sample showed the LO phonon mode of the CdS nanoparticles shifted to lower frequencies; the Raman spectrum also shows the peaks position of the starch due to the skeletal mode vibrations of the glucose pyranose ring. Finally, HRTEM shows the morphology of the starch capped CdS nanoparticles with size of the order of 5 nm.

Acknowledgments

This work was partially supported by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt-Mexico). One of the authors (NMA) thanks to Laboratorio de Microscopia Electronica de Ultra Alta Resolución del Instituto Mexicano del Petroleo for the technical assistance of HRTEM images.

References

- [1] J. Pyun, K. Matyjaszewski, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3436.
- [2] S. Coe, W.K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic, *Nature* 420 (2002) 800.
- [3] P. Schuetz, F. Caruso, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3066.
- [4] D.V. Talapin, S.K. Poznyak, N.P. Gaponik, A.L. Rogach, A. Eychmuller, *Physica E* 14 (2002) 237.
- [5] F.S. Wuister, A. Meijerink, *J. Lumin.* 102 (2003) 338.
- [6] R. He, X.F. Qian, J. Yin, H.A. Xi, L.J. Bian, Z.K. Zhu, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 220 (2003) 151.
- [7] N.A. Kotov, I. Dekany, J.H. Fendler, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 13065.
- [8] H. Mattoussi, L. Radzilowski, B.O. Dabbousi, E.L. Thomas, M.G. Bawendi, M.F. Rubner, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 7965.
- [9] M. Gao, B. Richter, S. Kirstein, *Adv. Mater.* 9 (1997) 802.
- [10] S.J. Park, T.A. Taton, C.A. Mirkin, *Science* 295 (2002) 1503.
- [11] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S.A. Weis, A.P. Alivisatos, *Science* 281 (1998) 2013.
- [12] W.C.W. Chan, S. Nie, *Science* 281 (1998) 2016.
- [13] A. Fu, W. Gu, C. Larabrl, A.P. Alivisatos, *Curr. Opin. Neurobiol.* 15 (2005) 568.
- [14] N.C. Tansil, Z. Gao, *Nanotoday* 1 (2006) 28.
- [15] R. Wang, J. Yang, Z. Zheng, M.D. Carducci, J. Jiao, S. Seraphin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 549.
- [16] J. Zheng, M.S. Stevenson, R.S. Hikida, P.G.V. Pattern, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 1252.
- [17] A. Brioude, J. Bellessa, S. Rabaste, B. Champagnon, L. Sphanel, J. Mugnier, J.C. Plenel, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 2744.
- [18] P.D. Persans, L.B. Lurio, J. Pant, H. Yukselici, G. Lian, T.M. Hayes, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 3850.
- [19] A.V. Firth, S.W. Haggata, P.K. Kanna, S.T. Williams, J.W. Allen, S.W. Magennis, D.W. Samuel, D.J. Cole-Hamilton, *J. Lumin.* 109 (2004) 163.
- [20] D.J. Thomas, W.A. Atwell, *Starches*, Eagan Press, 1999.
- [21] P. Raveendran, J. Fu, S. Wallen, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 13940.
- [22] A. Star, D. Steurman, J.R. Heath, J. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 2508.
- [23] Q. Wei, S.Z. Kang, J. Mu, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 247 (2004) 125.
- [24] J.H. Li, C.L. Ren, X.Y. Liu, Z.D. Hu, D.S. Xue, *Mater. Sci. Eng. A* 458 (2007) 319.
- [25] S.A. Tomás, O. Vigil, J.J. Alvarado-Gil, R. Lozada-Morales, O. Zelaya-Angel, H. Vargas, A. Ferreira da Silva, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 2204.
- [26] O. Portillo Moreno, H. Lima Lima, V. Ramirez Falcon, J. Martinez Juarez, G. Juarez Diaz, R. Lozada Morales, B. Rebollo Plata, R. Palomino Merino, A.B. Soto, O. Zelaya, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) G926.
- [27] L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 4403.
- [28] C. Trallero-Giner, A. Debernardi, M. Cardona, E. Menéndez-Proupin, A.I. Ekimov, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 4664.
- [29] M.I. Vasilevskiy, A.G. Rolo, M.J.M. Goomes, *Solid State Commun.* 104 (1997) 381.
- [30] R. Kizil, J. Irudayaraj, K. Seetharaman, *J. Agric. Food Chem.* 50 (2002) 391.
- [31] G. Carrot, D. Rutot-Houze, A. Pottier, P. Degee, J. Hilborn, P. Dubois, *Macromolecules* 35 (2002) 8400.
- [32] S.W. Yeh, T.L. Wu, K.H. Wei, *Nanotechnology* 16 (2005) 683.
- [33] D.K. Bozanie, V. Djokovic, J. Blanus, P.S. Nair, M.H. Georges, T. Radhakrishnan, *Eur. Phys. J. E22* (2007) 51.



Formation of CdS nanoparticles using starch as capping agent

P. Rodríguez^a, N. Muñoz-Aguirre^b, E. San-Martín Martínez^a, G. González de la Cruz^c,
O. Zelaya-Angel^c and J. Mendoza-Alvarez^c

^(a) Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada-IPN. Legaria 694, Col. Irrigación 11500, México D.F.

^(b) Programa de Ingeniería Molecular del Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152,
Col. San Bartolo Atepehuacan, 07730, México D.F.

^(c) Departamento de Física, CINVESTAV-IPN. Apartado Postal 14-740, 07000 México D.F.

Abstract

CdS nanoparticles have been synthesized via a simple chemical bath deposition method. X-ray diffraction (XRD) shows that the as-prepared CdS nanoparticles have a high crystallinity and the morphology was measured by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The average grain size of the nanoparticles determined by these techniques was of the order of 5nm, which correlates well with the X-ray diffraction. We also reported Photoluminescence (PL) of CdS nanoparticles and the broadening peak was interpreted in terms of electron-phonon interaction.

PACS: 78.67.Bf, 81.07.Pr, 81.16.Be

Keywords: Starch, gelatinization, CdS Nanoparticles, Chemical Bath

1. Introduction

Quantum confined effects in semiconductor nanoparticles are known to make their optical and electrical properties significantly different from those of the bulk material [3], particularly when physical dimensions are reduced close to characteristic length known as the exciton Bohr diameter. These characteristic lengths are usually in the range of a few nanometers when the material exhibits size dependent optical and electrical properties. These semiconductor nanoparticles (also known as quantum dots) are interesting due to their fundamental aspects as well as

their potential for device applications [4]. Thrust of recent research has been the synthesis of well-characterized, size-tunable and stable nanoparticles using organic polymers with polar groups such as OH⁻ which passivate the Cd ion aggregation.

Chalcogenide semiconductors such as CdS are of importance for solar cell and optoelectronic applications [5]. Bulk CdS shows absorption onset of 2.42 eV and absorbs in the visible region.

The protective polymer has to be carefully selected, since it can profoundly influence the particle sizes and morphologies of the resulting nanoparticles.

The purpose of the present work is to develop an effective one-step method for the preparation of well controlled and uniform particle sizes of CdS

nanoparticles using starch as capping agent in an aqueous solution. The obtained CdS nanoparticles were characterized by HRTEM, XRD and Photoluminescence. The results show that this system is mild, simple, stable and controllable.

2. Experimental Details

Synthesis

Starch capped nanoparticles were prepared as follows: In a typical process, the aqueous solutions at room temperature of, CdCl₂ (0.02M), KOH (0.5M), NH₄NO₃ (0.5M) and thiourea CS(NH₂)₂ (0.2M), were added and the mixture was stirred and heated at 80 °C. Similar conditions were applied to starch with 1gr/100ml concentration. These solutions were slowly added into the flask and adjusted to pH 10 using a dilute solution of sodium hydroxide because the pH of the starch is in the range 5-7. The solution immediately turned light yellow color indicating the initial formation of CdS nanoparticle. In order to keep the starch gelatinization process, the temperature of the mixture was kept to 80 °C and maintained at this temperature for 30 min. The yellow precipitate was isolated of the suspension and decanting the supernatant liquid. At the end of the process the yellow precipitate was washed several times with deionised water and acetone and finally dried at 40 °C for 24h.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows the X-ray diffraction pattern of a typical CdS the nanoparticle sample. The XRD peaks are found to be very broad indicating very fine size of the sample grains. The XRD pattern exhibits prominent broad peaks at 2θ values of 26.5, 43.96 and 52.13° which could be indexed to scattering from the (111), (220) and (311) cubic phase CdS planes respectively according to JCPDS file No. 10-454.

The absence of peaks at $2\theta = 24.8, 36.62$ and 47.84° which are associated only with the hexagonal phase eliminated the possibility of incorporation of CdS in hexagonal phase in the sample.

The average grain of the sample is determined to be in the range of 4.45 nm from the full width and

half maximum on the most intense peak making use of the Scherrer's equation $d = 0.9\lambda / \beta \cos \theta$, where λ is the wavelength of the X-ray radiation, β is the FWHM in radians of the XRD peak and θ is the angle of diffraction.

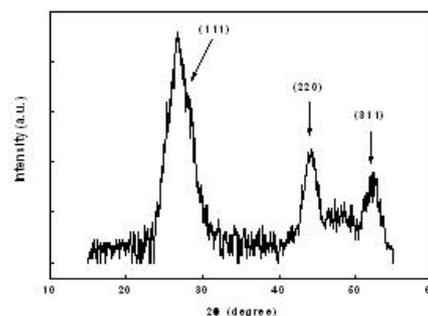
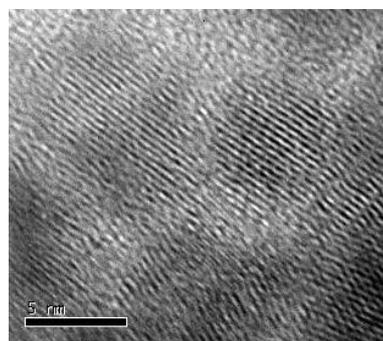


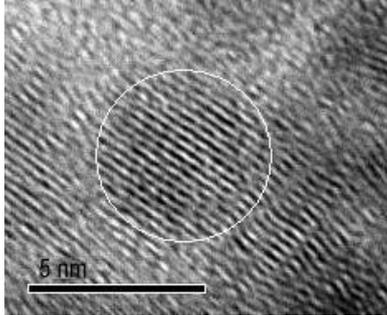
Fig.1 XRD pattern of starch capped CdS nanoparticles

The morphology and size of the CdS nanoparticle were observed by HRTEM. The TEM image, Fig.2, shows a uniform sphere-shaped nanoparticle, with particle size in the range of 5nm. This value is consistent with the results obtained by XRD. It is worth to mentioning that in general, the particles are isotropic in shape and size. These results illustrate the synthesis of CdS nanoparticles through the reduction of Cd⁺ inside the nanoscopic starch structure.

The hydroxyl groups act as passivation contacts for the stabilization of the CdS nanoparticles in the aqueous solution.



(a)



(b)

Fig.2 (a) HRTEM images of spherical starch capped CdS nanoparticles and the amorphous matrix of the starch, (b) Close-up of the CdS nanoparticle.

Figure 3 shows the PL spectrum of CdS nanoparticles at $T=15^{\circ}K$. The PL spectrum may be seen to be dominated by broad peaks near $\sim 1.81eV$ associated to electron-phonon interaction and the size

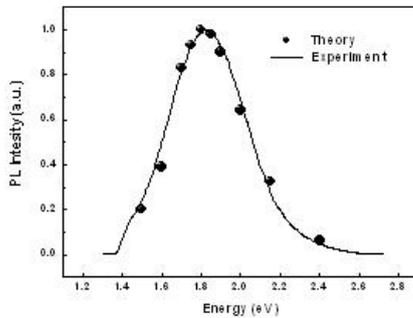


Fig.3 Photoluminescence spectrum of starch capped CdS nanoparticles.

distribution of the nanoparticles. It can be seen that the emission band at 1.81 eV originates from the recombination of surface states. The strong PL implies that the organic molecules used to provide chemical passivation may not provide good electronic passivation. The theoretical line shape $I(\hbar\omega)$ of the PL spectrum between the lowest energy state of the electron impurity level and hole in a quantum dot with average radius R has been given in Ref.[6].

The estimated average CdS nanoparticle obtained from the above best fit to the PL line shape, agreed well with those obtained from XRD and HRTEM studies. As can be seen in Fig.3, the PL line shapes become broad presumably due to electron-phonon interaction. As the distribution of the nanoparticles would remain invariant, the parameter that would control the line shape is the deformation potential E_d . The best fit obtained for the PL peaks gives $E_d \sim 8eV$.

Summary

CdS nanoparticles were synthesized through chemical precipitation technique, using starch as capping material. The crystal structure and grain size of the particles were determined using XRD through the Scherrer's formula. The HRTEM shows the morphology of the starch capped CdS nanoparticles with size of the order of $5nm$. Finally PL studies can be explained by the combined effects of the size distribution of the nanoparticles and electron-phonon interaction.

Acknowledgments

This work was partially supported by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt-Mexico). One of the authors (NMA) thanks to Laboratorio de Microscopia Electronica de Ultra Alta Resolucion del Instituto Mexicano del Petroleo for the technical assistance of HRTEM images.

References

- [1] L. Brus, J. Phys. Chem. 90 (1986) 2555.
- [2] Kayanuma, Phys. Rev., B 38 (1988) 9797.
- [3] U. Woggon, Optical properties of Semiconductor Quantum Dots, Springer-Verlag, Berlin, 1997.
- [4] G. Brusatin, M. Guglielmi, P. Innocenzi, A. Martucci, G. Scarinci, J. Electrocer. 4 (2000) 151.
- [5] R. Reisfeld, J. Alloys Compd. 341 (2002) 56.
- [6] K. Kohono, Y. Osaka, F. Toyomura, H. Myorer, H. Katayama, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 6616.

