

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
ESCUELA DE FÍSICA



Trabajo de graduación

Síntesis y caracterización óptica de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio (CdS) y su aplicación en dispositivos emisores de luz

Presentado por:

Br. Oscar Armando Jorge Deodanes.

Para optar al grado de:

Licenciado en Física

Docente Asesor:

Prof. Dr. Carlos Ernesto Rudamas Flores

Fecha

25 de enero 2023

AUTORIDADES UNIVERSITARIAS

Rector

M.Sc. Roger Armando Arias Alvarado

Secretario General

M.Sc. Francisco Antonio Alarcón Sandoval

Fiscal General

Lic. Rafael Humberto Peña Marín

Decano

Lic. Mauricio Hernán Lovo Cordova

Vicedecana

M.Sc. Zoila Virginia Guerrero Mendoza

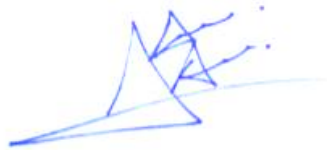
Director interino de la Escuela de Física

Lic. Guillermo Napoleón Morán Orellana

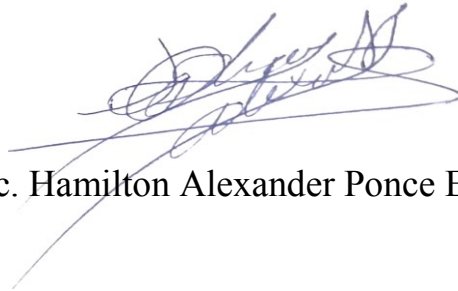
TRIBUNAL CALIFICADOR



Dr. Carlos Ernesto Rudamas Flores



Dr. José Alfredo Álvarez Chávez



Lic. Hamilton Alexander Ponce Elias

AGRADECIMIENTOS

El desarrollo de este trabajo de investigación solo fue posible gracias al constante apoyo de mi familia y amigos, los cuales siempre confiaron en mí sin importar las circunstancias. Gracias al grupo de investigación del **Dr. Carlos Rudamas**, quienes me apoyaron en todas las discusiones relacionadas con mis puntos cuánticos, LEDs fabricados y revisión de mis escritos científicos “Bien” en cada deadline a último minuto.

Quiero agradecer enormemente a una persona muy especial, **Amanda Landaverde Menjivar** quien fue una de las personas que me motivó, apoyó y comprendió en cada momento difícil de mi vida universitaria.

También quiero agradecer a la **Asociación de Estudiantes de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática (ASECINMA)** quienes desde un primer momento me ayudaron a ingresar a la facultad y además mostraron su apoyo de manera incondicional comprendiendo el esfuerzo hecho por mi persona en cada una de las actividades realizadas durante todo este tiempo...

Mis más sinceros agradecimientos a todos ustedes por estar conmigo durante todo este tiempo y acompañarme en cada meta alcanzada.

LISTA DE PUBLICACIONES Y CONGRESOS

El presente trabajo ha sido parcialmente presentado en las siguientes publicaciones y congresos.

Publicaciones

- [1] O. Deodanes, J. Cuadra, H. Ponce, J.C. Molina, D. Pleitez, C. Violantes and C. Rudamas. “White light emitting diode prototypes based on cadmium sulfide and graphene carbon quantum dots.” *Rev.COMUN.Cient.Tecnol* **6**, 9 (2021).
- [2] O. Deodanes, J. C. Molina, César Violantes, D. Pleitez, Jorge Cuadra, H. Ponce and C. Rudamas, “White Light Emitting CdS Quantum Dot Devices Coated with Layers of Graphene Carbon Quantum Dots” *MRS. Adv*, **5**, 3337 (2020).

Congresos

- [1] O. Deodanes, J. C. Molina, N. F. Cisneros, D. Pleitez, J. Cuadra, H. Ponce, and C. Rudamas “CdS quantum dot surface defect emission for white light emitting diodes” at the Mid-Atlantic Section 2022 Meeting of the American Physical Society (APS).
- [2] O. Deodanes, J.C. Molina, C. Violantes, D. Pleitez, J. Cuadra, H. Ponce and C. Rudamas Surface state emission in CdS quantum dots synthesized at different temperatures XXX International Materials Research Congress, Cancún, México, 2022.
- [3] O. Deodanes, J. C. Molina, C. Violantes, D. Pleitez, J. Cuadra, H. Ponce and C. Rudamas, White Light Emitting CdS Quantum Dot Devices Coated with Layers of Graphene Carbon Quantum Dots, XXIX International Materials Research Congress, Cancún, México, 2021.
- [4] O. Deodanes, J. Cuadra, H. Ponce, J. C. Molina, D. Pleitez, C. Violantes and C. Rudamas “White light emitting diode prototypes based on CdS and graphene carbon quantum dots”. Taller I. Red de Investigadores para el desarrollo de las Ciencias Naturales, 2021.
- [5] O. Deodanes, J. C. Molina, Jorge Cuadra, H. Ponce y C. Rudamas. “Optical properties of CdS colloidal quantum dots for downconversion applications”. En: Semana internacional de la nanotecnología, San Salvador, El Salvador, 2020.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	iii
LISTA DE PUBLICACIONES Y CONGRESOS	iv
RESUMEN	vii
INTRODUCCIÓN	viii
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	1
1.1 Semiconductores	1
1.1.1 Propiedades estructurales	1
1.1.2 Propiedades electrónicas	2
1.1.3 Excitones	5
1.1.4 Métodos de crecimiento	6
1.2 Semiconductores de baja dimensión	9
1.2.1 Propiedades ópticas	10
1.2.2 Métodos de crecimiento para estructuras de baja dimensión.....	11
1.3 Interacción de la radiación con la materia.....	14
1.3.1 Absorción	15
1.3.2 Fotoluminiscencia	15
1.4 Dispositivos emisores de luz.....	16
1.4.1 Uniones en semiconductores: diodos p-n	16
1.4.2 Diodos emisores de luz.....	18
1.4.3 LEDs basados en nanoestructuras.	19
2. METODOLOGÍA.....	21
2.1 Síntesis de puntos cuánticos coloidales de sulfuro de cadmio	21
2.2 Espectroscopia de absorción y fotoluminiscencia.....	22
2.2.1 Mediciones de espectros de absorción y fotoluminiscencia	22
2.3 Fabricación de dispositivos emisores de luz	23
2.4 Estimación de la eficiencia cuántica externa.....	25
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
3.1 Muestras sintetizadas	26
3.2 Espectros de absorción.....	26
3.3 Espectros de fotoluminiscencia.....	27
3.4 Prototipos fabricados.....	30
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	32
4.1 Conclusiones	32
4.2 Recomendaciones.....	33
4.3 Perspectiva	33
5. Referencias bibliográficas.....	34

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructura cristalina del sulfuro de cadmio a) Zincblenda b) Wurtzita	1
Figura 2 a) Separación de niveles de energía atómicos degenerados.	2
Figura 3 Estructura de bandas del sulfuro de cadmio en fase hexagonal (Wurtzita).	3
Figura 4 Estructura de bandas del sulfuro de cadmio en fase cúbica (Blenda)	3
Figura 5 Representación esquemática de las estructuras de bandas en materiales	3
Figura 6 Transiciones electrónicas en un semiconductor con E_g directo	4
Figura 7 Dos tipos de excitones. a) Exciton de Mott y b) exciton de Frenkel.	6
Figura 8 Sección transversal de un horno utilizado para el crecimiento de cristales semiconductores	7
Figura 9 Esquema de método de crecimiento Bridgman.....	7
Figura 10 Esquema de la técnica de LPE para crecimientos de cristal	8
Figura 11 Densidad de estados en un semiconductor para sistemas 3D, 2D, 1D y 0D.....	10
Figura 12 a) Modelo de pozo de potencial aplicado a QDs	10
Figura 13 Representación esquemática de una cámara de crecimiento por epitaxia de haces moleculares	11
Figura 14 Esquema típico de ablación láser.....	12
Figura 15 Diagrama del método de inyección usado para sintetizar nanopartículas de GeTe	13
Figura 16 Esquema del método de no inyección para sintetizar nanopartículas de sulfuros metálicos	14
Figura 17 Esquema de procesos que suceden debido a la interacción de la radiación con la materia.	14
Figura 18 Esquema de bandas para un semiconductor a) banda prohibida directa b) banda prohibida indirecta -	15
Figura 19 a) banda de conducción y las tres bandas de valencia	16
Figura 20 Unión de un material tipo N y P	17
Figura 21 a) Unión formada por un material p de E_g ancho y un material n de E_g estrecho.....	18
Figura 22 Diagrama de bandas para una unión PN.....	18
Figura 23 Espectro de emisión para prototipos WLED usando QDs de CdS	20
Figura 24 Esquema del diseño de capas en un WLED	20
Figura 25 Esquema de síntesis de puntos cuánticos de CdS.	21
Figura 26 Esquema de arreglo experimental para mediciones de espectros a) absorbancia	22
Figura 27 Diagrama para la fabricación del (arriba) nanocompuesto de CdS QDs.....	24
Figura 28 Muestras de QDs de sulfuro de cadmio bajo a) y b) luz VIS.	26
Figura 29 Espectros de absorción de QDs de CdS sintetizados utilizando un método de no inyección.	27
Figura 30 Curva de tamaños para muestras sintetizadas de sulfuro de cadmio.	27
Figura 31 Espectros de PL para muestras de CdS QDs desde M01-M06.	28
Figura 32 Espectros de PL muestran una banda ancha atribuida a defectos superficiales.	29
Figura 33 Espectros de absorción (azul) y PL (rojo) de CdS QDs, GCQDs y resina cristal poliéster..	29
Figura 34 Prototipos WLEDs con un nanocompuesto de QDs de CdS/Resina cristal poliéster.....	30
Figura 35 Espectros de emisión de prototipos D1, D2 ,D3 y D4.	31
Figura 36 Prototipos WLEDs con diferente cociente de volumen GCQDs/ resina cristal poliéster.	32
Figura 37 Espectros de emisión de prototipos WLEDs	32

RESUMEN

Los puntos cuánticos semiconductores son de las nanoestructuras más estudiadas en investigaciones fundamentales y en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas. Ejemplos de estas aplicaciones son los diodos emisores de luz, los fotodetectores, las celdas solares, las bio-etiquetas y la conversión descendente (down conversion), entre otras.

En las últimas décadas, se han utilizado diferentes nanoestructuras, polímeros y técnicas para fabricar diodos emisores de luz con mayor eficiencia. Sin embargo, aún existen problemas de disminución de la emisión, reabsorción de la emisión y en la deposición del material activo, entre otros.

En este trabajo se sintetizaron muestras de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio aplicando un método químico simple de no inyección sin iniciadores de nucleación. Se utilizaron 1-Octadeceno y ácido oleico como solvente y ligando, respectivamente. Las muestras QDs de sulfuro de cadmio sintetizadas fueron caracterizadas ópticamente mediante espectroscopia de absorción y fotoluminiscencia. En los espectros de fotoluminiscencia se observan claramente dos bandas atribuidas a la recombinación de excitones libres y excitones ligados a defectos en las nanoestructuras. Los centros de las bandas de absorción y fotoluminiscencia están separados por aproximadamente 1 eV. Por lo tanto, esperamos que los efectos de reabsorción no sean muy relevantes en estas muestras. Estas nanoestructuras, han sido utilizadas en la fabricación de prototipos de diodos emisores de luz blanca hechos en casa usando el método de empaquetamiento fotoactivo.

En el primer prototipo se recubrió un diodo emisor de luz ultravioleta con una capa de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio en una resina cristal poliéster, obteniéndose una intensa emisión entre 450 nm y 750 nm con una eficiencia cuántica externa de aproximadamente 50%. Sin embargo, se observó una baja compatibilidad nanoestructura-resina y un escape no deseado de luz ultravioleta.

Para mejorar la compatibilidad se realizó un cambio de solvente de las nanoestructuras. El escape de luz ultravioleta fue tratado mediante la adición de una capa extra de puntos cuánticos de carbono grafeno en resina cristal poliéster. Estas mejoras fueron introducidas con éxito en un segundo prototipo. Sin embargo, las eficiencias cuánticas externas obtenidas fueron de 8%-23% aproximadamente.

Estos resultados se discuten ampliamente en este trabajo

INTRODUCCIÓN

Los puntos cuánticos, conocidos comúnmente en inglés como *quantum dots (QDs)*, pueden ser definidos como estructuras con dimensiones espaciales comparables a su radio de Bohr excitónico [1]. A menudo, los QDs se componen de átomos semiconductores (grupos II-VI y III-V de la tabla periódica) y tienen propiedades optoelectrónicas que pueden variar al cambiar su tamaño o su estequiometría [18]. Los QDs son de gran interés porque pueden ser utilizados en diferentes aplicaciones, por ejemplo, celdas solares, etiquetas biológicas, iluminación de estado sólido, entre otras [2].

En la actualidad se sabe que, los sistemas de iluminación convencionales presentan una serie de problemas que podrían ser resueltas con tecnologías que utilicen nanoestructuras. Una de las propuestas más estudiadas ha sido el uso de QDs en la fabricación de iluminación LED, acrónimo que proviene del idioma inglés: *Light Emitting Diode*. Sin embargo, existen ciertas problemáticas las cuales dificultan el uso de QDs como material activo en sistemas de iluminación. Algunas de las dificultades son, disminución de la emisión (conocido en inglés como *Quenching*), deposición del material activo, reabsorción de la emisión, entre otros.

Una de las nanoestructuras más estudiadas por sus aplicaciones en sistemas de iluminación son los QDs de sulfuro de cadmio (CdS). Estos QDs presentan alta eficiencia cuántica (QY, del inglés *Quantum Yield*) y emisión en la región visible. Sin embargo, estas propiedades son influenciadas por fenómenos en la superficie de la nanoestructura. Aún existen muchos mecanismos superficiales y algunas propiedades optoelectrónicas en los QDs que no son entendidas en su totalidad, por ejemplo, la emisión de banda ancha en el rango visible localizada comúnmente alrededor de 500 nm y 750 nm asociada a la recombinación desde estados superficiales. En este trabajo, se quiere contribuir a la discusión sobre la utilidad de esta emisión de banda ancha. Por lo tanto, se realizó una caracterización óptica de QDs de CdS sintetizados utilizando un método de no inyección, así como la fabricación de prototipos emisores de luz utilizando QDs como material activo en dichos dispositivos.

Este documento está dividido en las siguientes 4 secciones. En la primera sección se describe la teoría básica en la que se fundamenta este trabajo. En la segunda sección podremos encontrar la metodología utilizada para la síntesis, caracterización óptica de los QDs de CdS y la fabricación de prototipos emisores de luz a base de estas nanoestructuras. Continuando con la tercera sección en la que encontraremos la discusión de los resultados más relevantes obtenidos en este trabajo. Y finalmente, en la sección 4 encontraremos conclusiones, recomendaciones y se proponen posibles trabajos a futuro relacionado con el tema de investigación.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

En esta sección se presenta de manera resumida la teoría básica utilizada para el desarrollo de este trabajo. En primer lugar, se describen algunas propiedades de los semiconductores a granel. Luego, se describen los semiconductores de baja dimensión. Seguidamente, se describe la interacción de la radiación con la materia y por último el estado del conocimiento en el estudio de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio y su aplicación en dispositivos emisores de luz.

1.1 Semiconductores

1.1.1 Propiedades estructurales

Los semiconductores son materiales que pueden ordenarse en distintos sistemas cristalinos. Uno de estos semiconductores es el CdS que puede cristalizar en forma de zincblenda y wurtzita como se muestra en la figura 1.

El sulfuro de cadmio en forma de zincblenda corresponde a un empaquetamiento cúbico compacto (CCP) y su parámetro de red es de $a=5.825 \text{ \AA}$. En este tipo de empaquetamiento, los aniones se encuentran formando un sistema de tipo cúbico centrado en las caras (FCC) donde los cationes ocupan la mitad de los huecos tetraédricos, como se observa en la figura 1 a). El sulfuro de cadmio con estructura de Wurtzita corresponde a un empaquetamiento hexagonal compacto (HCP) y sus parámetros de red son $a=4.1367 \text{ \AA}$ y $c=6.7161 \text{ \AA}$. En esta estructura, los aniones se encuentran formando un sistema hexagonal en el que los cationes ocupan la mitad de los huecos tetraédricos, como se observa en la figura 1 b) [3].

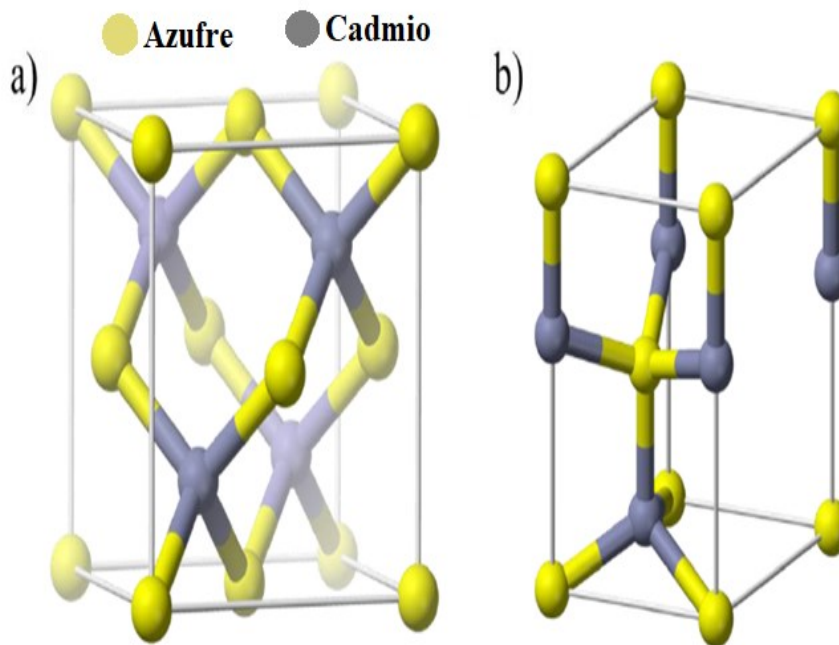


Figura 1. Estructura cristalina del sulfuro de cadmio a) Zincblenda b) Wurtzita [3].

1.1.2 Propiedades electrónicas

Cuando dos átomos se acercan para formar una molécula (u otro compuesto), hay una interacción entre los electrones y los núcleos de los dos átomos, causando que los niveles de energía cambien. Este proceso puede verse en la figura 2 a), la cual muestra como el nivel de energía atómico varía a medida que la separación interatómica R disminuye. Cuando R es grande, hay dos niveles de energía uno para cada átomo, que tienen la misma energía. Estos niveles con la misma energía se dice que están degenerados. Si R disminuye, los dos niveles se separan para generar el nivel de enlace y el nivel de anti-enlace.

Los niveles de energía en un sólido pueden entenderse de manera similar a lo explicado anteriormente. A medida que la separación interatómica a disminuye en el sólido, los niveles de energía se separan para formar una banda casi continua de energías electrónicas permitidas, como puede observarse en la figura 2 b) [71].

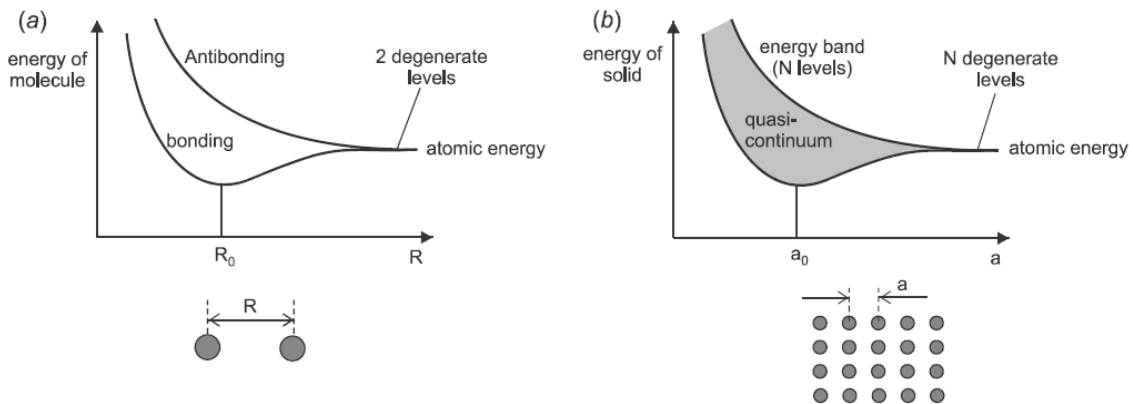


Figura 2. a) Separación de niveles de energía atómicos degenerados a medida dos átomos se acercan para formar una molécula. b) Separación de muchos niveles de energía atómicos degenerados a medida los átomos se acercan para formar un sólido [71].

Además, los átomos en un sólido tienen otros niveles de energías que se pueden separar en bandas y pueden estar completamente, parcialmente llenas o vacías. Estas bandas son conocidas como banda de valencia o estados ocupados (B.V.) y banda de conducción o estados desocupados (B.C.) [6].

Los electrones disponibles en el sólido deben ocupar niveles de energías, iniciando desde un nivel más bajo y finalizando hasta un límite superior. Este límite de energía que separa la B. V y la B.C es conocido como energía de Fermi $E_f \neq 0$. Claramente, las transiciones pueden ocurrir desde los estados de valencia, bajo el nivel de Fermi, hacia los estados de conducción sobre el nivel de Fermi. La diferencia de energía entre el mínimo de la B. C. y el máximo de la B. V. es conocida como banda prohibida (E_g , del inglés *energy gap*) [7]. Las estructuras de bandas para HCP y CCP de CdS calculadas usando la teoría del funcional de la densidad (DFT, del inglés *density functional theory*) bajo la aproximación de densidad local (LDA, del inglés *local density approximation*) se muestran en la figura 3 y 4.

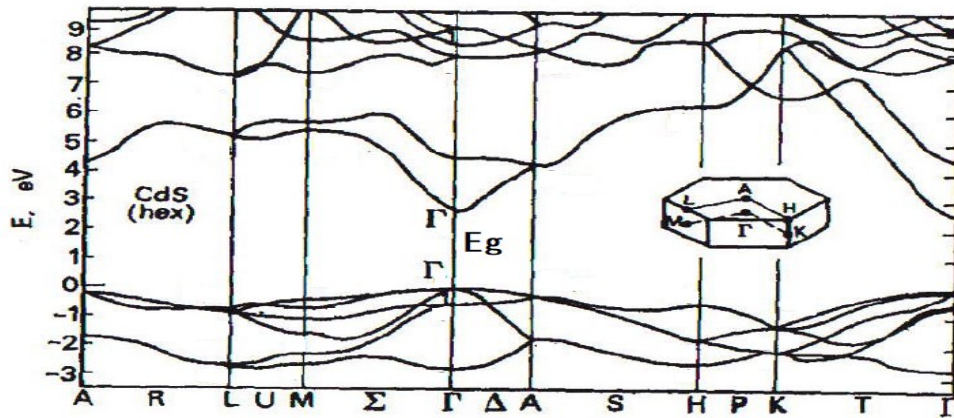


Figura 3. Estructura de bandas del sulfuro de cadmio en fase hexagonal (Wurtzita) [8].

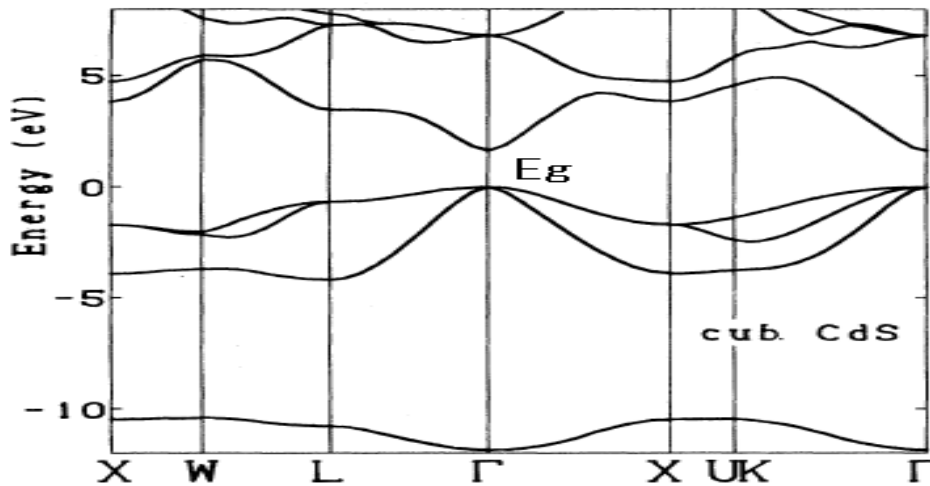


Figura 4. Estructura de bandas del sulfuro de cadmio en fase cúbica (Blenda) [9].

Con base a la conductividad eléctrica, los materiales son clasificados en tres grandes tipos: conductores, semiconductores y aisladores. En este trabajo nos enfocaremos en la categoría de semiconductores. En la figura 5 se puede apreciar un diagrama simplificado de lo mencionado anteriormente.

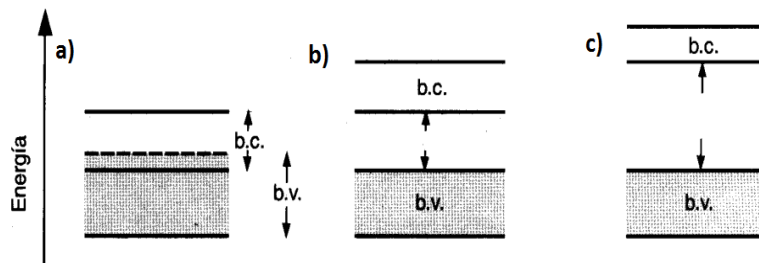


Figura 5. Representación esquemática de las estructuras de bandas en materiales a) conductor, b) semiconductor y c) aislante, modificado de [7].

El valor de E_g para el CdS puede cambiar de acuerdo a su método de crecimiento y su estructura morfológica. Este valor se ha calculado que es de 2.42 eV para CdS con estructura de zincblenda como estándar en la región visible a temperatura ambiente [10].

Por otro lado, si un fotón con energía igual o mayor a E_g incide sobre el sistema sólido y los electrones con estados en la B. V., son excitados hacia un nivel de energía en la B. C. dejando un hueco en la B. V., como se observa en la flecha punteada desde **a** hasta **b** en la figura 6. A este proceso se le conoce como absorción. Seguidamente, el electrón pierde energía por relajaciones vibracionales hasta el mínimo de la banda de conducción como se muestra desde **b** hasta **c** y finalmente se recombina mediante un proceso de decaimiento radiativo llamado fotoluminiscencia (PL) desde **c** hasta **a**. Ambos procesos son más probables que sucedan en materiales con E_g directo alrededor del punto de simetría Γ en el espacio k .

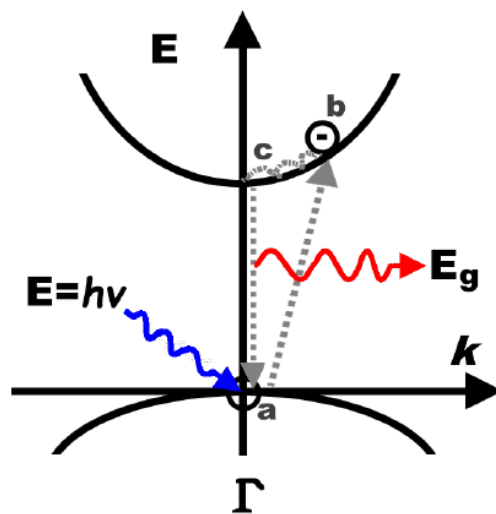


Figura 6. Esquema de la transición electrónica en un semiconductor con E_g directo alrededor del punto Γ [72].

A continuación, se resumen algunas propiedades adicionales del semiconductor CdS en la tabla 1.

Tabla 1 Propiedades físicas del semiconductor CdS.

PROPIEDADES	
Magnitud de la banda prohibida de energía (gap directo): E_g	2.42 (eV)
Masa efectiva de los “huecos” en la banda de valencia	0.7 (M_e)
Masa efectiva de los electrones en la banda de valencia	0.2 (M_e)
Índice de refracción: n	2.3
Movilidad de los electrones: μ_B	300 ($\frac{cm^2}{Vs}$)
Movilidad de los “huecos”: μ_p	50 ($\frac{cm^2}{Vs}$)

Constante dieléctrica: ϵ	9.12
Conductividad térmica : κ	$0.2\left(\frac{W}{Kcm}\right)$
Temperatura de Debye: θ_D	210 (K)
Concentración intrínseca de portadores	$8.6-16.7 (10^{15}cm^3)$
Movilidad Hall del electrón: $\mu_{H,n}$	$0.056\left(\frac{cm^2}{Vs}\right)$
Movilidad de deriva de los electrones: $\mu_{dr,n}$	$286\left(\frac{cm^2}{Vs}\right)$
Movilidad Hall de los huecos: $\mu_{H,p}$	$6-15\left(\frac{cm^2}{Vs}\right)$
Movilidad de deriva de los huecos $\mu_{dr,p}$	$21\left(\frac{cm^2}{Vs}\right)$
Coefficiente de absorción : α_0	$0.041 (cm^{-1})$
Suceptibilidad magnética : χ	$-3.2 \times 10^{-6} \left(\frac{cm^3}{G}\right)$
Capacidad calorífica molar Cp	$13.3 \times 10^{-3} (K^{-1}mol^{-1})$
Densidad : ρ	$4.82 \left(\frac{gr}{cm^{-3}}\right)$

1.1.3 Excitones

Para comprender la idea de “excitón” primero debemos entender el comportamiento de los portadores de carga en un material. Es conocido que los electrones pueden moverse a través de un cristal, dejando a su paso ausencia de carga negativa. A estas ausencias de carga se les podría tratar como cuasi partículas positivas conocidas como “huecos” [12]. Los semiconductores son un tipo de material que puede presentar fenómenos característicos como el acoplamiento electrón-hueco debido a la fuerza de atracción Coulombiana, a esta interacción se le llama excitón. El modelo de Bohr es un modelo que describe al átomo de hidrogeno donde el electrón está ligado al núcleo. Este modelo puede ser utilizado para describir de manera similar al excitón en un sólido donde el electrón está ligado al hueco, con la diferencia de que en el excitón la energía de ligadura es menor. Los excitones transportan energía al moverse en el cristal, este acoplamiento no transporta carga debido a que es eléctricamente neutro. Hay dos tipos de excitones: excitón de Mott-Wannier donde la distancia de separación entre el electrón y el hueco es mayor que el parámetro de red por la cual la interacción es débil y excitón de Frenkel donde la distancia relativa entre el electrón y el hueco es menor que los parámetros de red por lo cual la interacción es fuerte como se puede observar en la figura 7 [13]. Los semiconductores CdS, ZnS etc., tienen excitones del

tipo Mott-Wannier. Usualmente, cristales iónicos y materiales orgánicos moleculares tienen excitones del tipo Frenkel.

La separación entre el electrón y el hueco se conoce como radio Bohr excitónico lo cual se puede calcular usando el modelo de la masa efectiva. El factor que relaciona a la fuerza y la aceleración de un electrón en un cristal que interactúa en un campo eléctrico o magnético se puede considerar como la masa efectiva del electrón. Hay cristales en los que la masa efectiva puede ser anisotrópica, negativa o incluso variar respecto a la masa de un electrón casi libre. El radio de Bohr excitónico puede calcularse a partir de la siguiente ecuación [14]:

$$a_{exc} = a_e + a_h = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 \mu} \quad (1)$$

En donde a_e y a_h son el radio de Bohr para el electrón y el hueco, $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ es la masa efectiva reducida del excitón donde, m_e y m_h son la masa efectiva del electrón y del hueco, respectivamente; y ϵ es la constante dieléctrica del semiconductor en estudio. Debido a que el sistema busca un estado de mínima energía, el electrón busca recombinarse con el hueco, la pérdida de esta energía es por medio de la expulsión de un fotón [14].

El CdS que es el material en estudio en este trabajo se ha reportado que tiene un radio de Bohr excitónico de 2.9 nm, aproximadamente [4, 5].

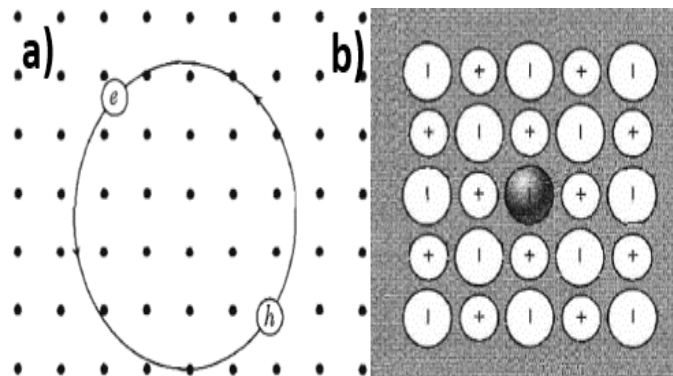


Figura 7. Esquema de dos tipos de excitones. a) excitón de Mott y b) excitón de Frenkel [13].

1.1.4 Métodos de crecimiento

Existen diferentes métodos para generar el crecimiento de cristales. Los métodos Czochralski, Bridgman y epitaxia en fase líquida son los más conocidos y se discutirán en esta sección.

1.1.4.1 Método de crecimiento de Czochralski.

El método de crecimiento de cristales Czochralski utiliza un crisol de cuarzo de gran pureza en el que se calientan trozos de un material policristalino, por encima de su punto de fusión, por ejemplo, 1415 °C para el silicio. El crisol se calienta por inducción utilizando energía de radiofrecuencia (RF) o por métodos de resistencia térmica. Un cristal "semilla", de unos 0,5 cm de diámetro y 10 cm de longitud, con la orientación deseada, se introduce en el cristal fundido, denominado "fusión", y luego se extrae cuidadosamente. Cuando el procedimiento se realiza correctamente, el material fundido recién creado reproduce con exactitud la

estructura cristalina del cristal semilla. El método Czochralski es el más popular, y representa entre el 80% y el 90% de todos los cristales de silicio fabricados para la industria de los semiconductores. En la figura 8 se observa un diagrama representativo de este método de crecimiento [11].

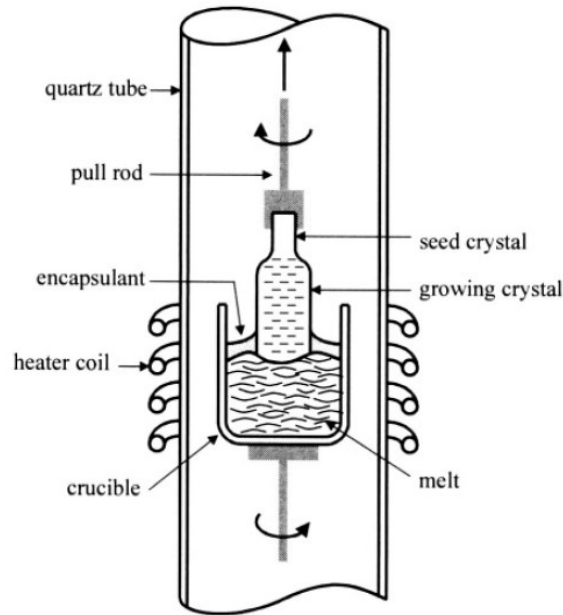


Figura 8. Sección transversal de un horno utilizado para el crecimiento de cristales semiconductores [11].

1.1.4.2 Método de Bridgman

El método de crecimiento de cristales Bridgman es similar al método Czochralski, excepto por el hecho de que el material se mantiene completamente dentro del crisol durante todo el proceso de calentamiento y enfriamiento. Un crisol de cuarzo lleno de material es arrastrado horizontalmente a través de un tubo de horno, como se muestra en la figura 9. A medida que el crisol es arrastrado lentamente desde la región calentada hacia una región más fría, el cristal semilla induce el crecimiento de un solo cristal.

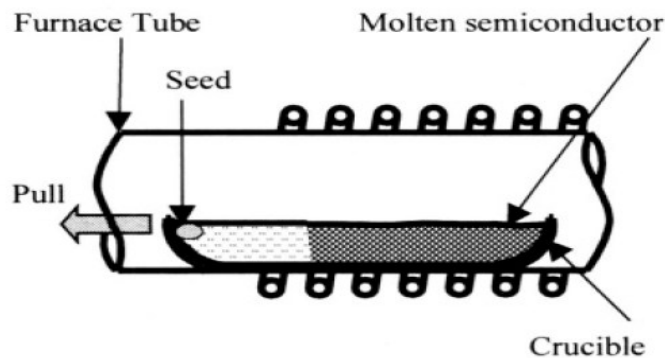


Figura 9. Esquema del montaje experimental de crecimiento Bridgman [11].

Hay un par de desventajas asociadas al método de crecimiento Bridgman y es que el material está constantemente en contacto con el crisol. En primer lugar, la pared del crisol introduce tensiones en el semiconductor en solidificación. Estas tensiones provocan desviaciones de la estructura cristalina perfecta. Además, a las altas temperaturas necesarias para el crecimiento de los cristales, el silicio tiende a adherirse al crisol [11].

1.1.4.3 Epitaxia en fase líquida.

La epitaxia en fase líquida (LPE, del inglés liquid phase epitaxy) es un proceso en el que una capa de un solo cristal puede crecer a partir de una solución diluida sobre un sustrato monocristalino orientado, como se muestra en la figura 10. Por lo general, el crecimiento se realiza a temperatura constante sumergiendo el sustrato en una solución fundida sobresaturada. En esta solución, el soluto se funde en un disolvente adecuado. Por lo general, la solubilidad aumenta con la temperatura. Sin embargo, al disminuir la temperatura por debajo de la temperatura de saturación (T_s) conduce generalmente a la cristalización de una parte del soluto. Pero existe un dominio en el que el crecimiento espontáneo no se produce en ausencia de una semilla. De esta manera, las soluciones pueden permanecer por debajo de T_s sin cristalización espontánea si no se coloca un cristal semilla. LPE fue desarrollada en los años 1970s para el desarrollo de tecnologías con aleaciones, II-VI, III-V, entre otros [73, 74].

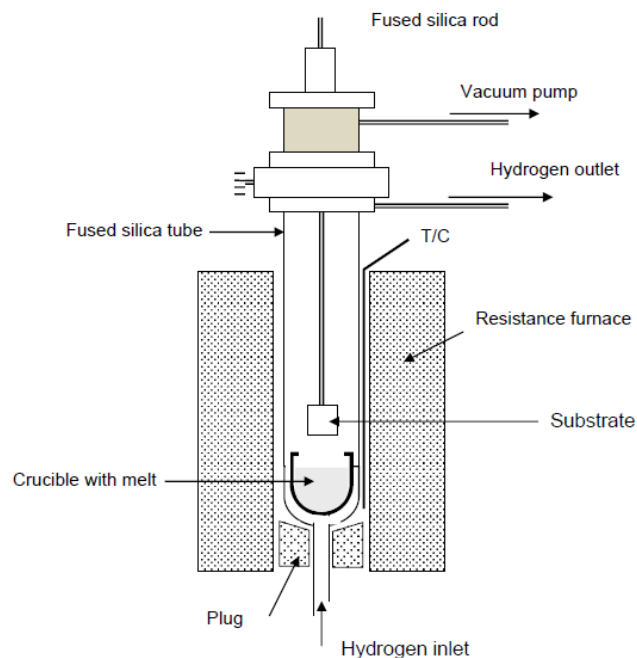


Figura 10. Esquema de la técnica de LPE para crecimientos de cristal [74]

1.2 Semiconductores de baja dimensión

Los compuestos semiconductores han tomado gran importancia durante las últimas décadas debido a sus únicas propiedades físicas y químicas que los hacen materiales ideales para nano-dispositivos. Los semiconductores II-VI están conformados por Zinc, Cadmio y Mercurio, entre otros elementos de transición en estado de oxidación M^{2+} (grupo 2 de la tabla periódica) y un anión, Azufre, Selenio, Teluro, entre otros (grupo 16 de la tabla periódica).

Estos compuestos pueden ser reducidos de tamaño a escalas nanométricas confinando espacialmente a los portadores de carga para generar diferentes nanoestructuras. Por ejemplo, nano películas delgadas, donde los portadores de carga son confinados espacialmente en una dimensión y se les permite mover en las otras dos dimensiones espaciales. Si los portadores de carga son confinados en dos dimensiones y se les permite moverse únicamente en una dimensión espacial, se generan hilos cuánticos que es una nanoestructura unidimensional. Continuando de la misma manera, si confinamos a los portadores de carga en las tres dimensiones espaciales generamos QDs que es una nanoestructura cero dimensional como se observa en la figura 11 [13,17].

Para los QDs, la descripción cualitativa del confinamiento espacial puede realizarse mediante la resolución del pozo de potencial infinito para tres dimensiones. Tomando en cuenta la aproximación de la masa efectiva en la ecuación Schrodinger se obtiene una solución a este problema. De este modelo se tiene que los portadores de carga en la nanoestructura solo pueden tener ciertos niveles de energía específicos. Además, están confinados en las 3 dimensiones d_x, d_y, d_z y la probabilidad de encontrar a los portadores de carga en distintos niveles de energía no es la misma. Los niveles de energía de los portadores de carga en este sistema estarán determinados por la ecuación siguiente.

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

Donde m^* representa la masa efectiva del electrón y el hueco, y los n_x, n_y, n_z son números cuánticos enteros y positivos, los cuales especifican los niveles cuánticos en cada dirección. Si se tiene una barrera infinita en cada una de las coordenadas (x, y, z) se puede utilizar la siguiente ecuación

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n\pi}{d} \right)^2 \quad \text{con } n= 1, 2, 3... \quad (3)$$

De la ecuación 2 se puede observar para el modelo antes descrito, los portadores de carga tienen niveles discretos de energía permitidos, similares al espectro de energía de un átomo, lo cual es una aproximación que brinda una explicación sobre lo que sucede en los QDs y predice que las funciones de estado de los portadores de carga se encuentran en el interior del QD. El confinamiento espacial y la evolución de la densidad de estado de los portadores de carga puede apreciarse mejor si tenemos un material *bulk* (3D) y comenzamos a confinar los portadores de carga en dos (2D), una (1D) y cero dimensiones (0D) como puede observarse en la figura 11 [14].

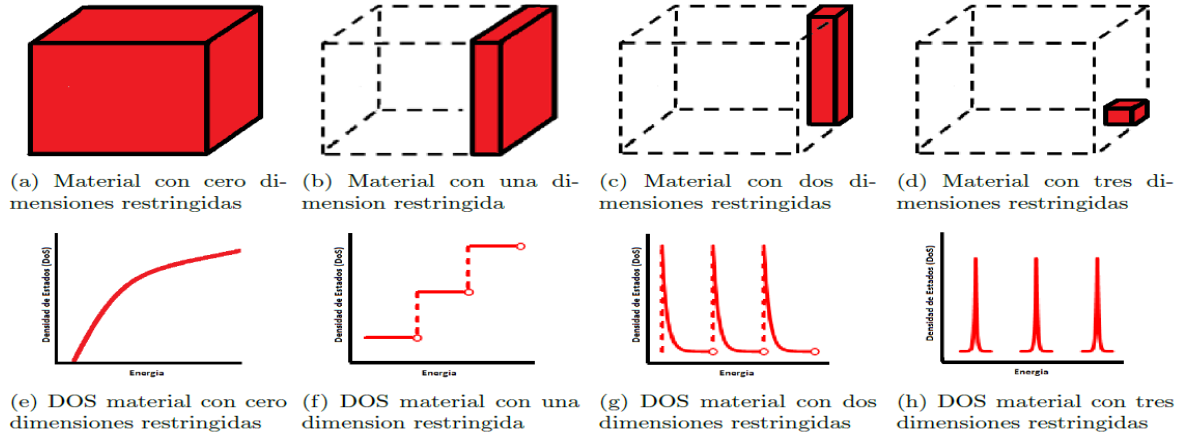


Figura 11. Densidad de estados en un semiconductor para sistemas 3D, 2D, 1D y 0D [33].

1.2.1 Propiedades ópticas

Los efectos cuánticos empiezan a notarse cuando el tamaño de la nanoestructura es comparable con el radio excitónico de Bohr, siendo diferente para cada semiconductor. Cuando el tamaño de la nanoestructura cumple con esta característica, se presenta un confinamiento espacial del excitón. Debido a lo anterior, los QDs presentan fenómenos dependientes del tamaño. Un desplazamiento en los máximos de las bandas de absorción y PL es observado. Esto es conocido como efecto de confinamiento cuántico, (*QCE*, del inglés *Quantum Confined Effect*). Este efecto nos permite sintonizar los máximos de absorción y de PL en un material únicamente cambiando su tamaño. Además, la separación o discretización de los estados de energía es debido a los pocos átomos presentes en los QDs en comparación con el material tridimensional [18].

La figura 12 nos muestra una representación esquemática del QCE. En la figura 12 a) se presentan tres pozos unidimensionales de la misma profundidad de potencial con diferentes anchuras.

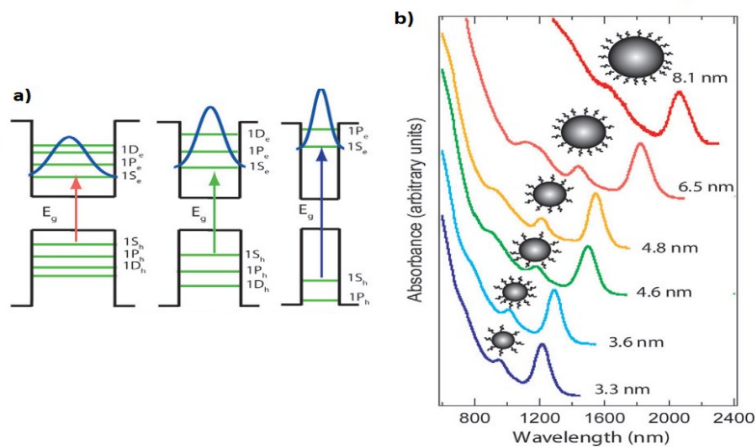


Figura 12. a) Modelo de pozo de potencial aplicado a QDs. b) Dependencia del espectro de absorción con el tamaño del QD [19].

Se puede observar que a medida el pozo disminuye en tamaño la función de onda del portador de carga se deslocaliza. En la figura 12 b) se observa como los espectros de absorción dependen del tamaño de los QDs de PbSe.

1.2.2 Métodos de crecimiento para estructuras de baja dimensión

Las nanoestructuras pueden ser sintetizadas, ya sea rompiendo los materiales tridimensionales en piezas más pequeñas, o bien, uniendo átomos, moléculas o aglomerados. El primer enfoque es conocido como “*Top down*” mientras que el segundo se conoce como “*Bottom up*” [20]. Alguno de los métodos de fabricación de nanoestructuras con enfoque *Top down* son los siguientes, grabado conocido en inglés como *etching*, pulverización conocido en inglés como *sputtering*, ablación láser, litografía, entre otras. Los métodos de fabricación con enfoque Bottom-up son los siguientes, deposición química por vapor, epitaxia de haces moleculares, reducciones químicas, sol-gel, síntesis solvotermal, método de inyección caliente y de no inyección, entre otros [20,21,22]. En esta sección describiremos brevemente los métodos epitaxia de haces moleculares, ablación láser, y los métodos de inyección y de no inyección.

1.2.2.1 Epitaxia de haces moleculares

Epitaxia de haces moleculares (MBE) es una técnica de crecimiento epitaxial la cual se basa en la interacción de haces de átomos y moléculas de energía térmica en superficie cristalina calentada bajo condiciones de ultra alto vacío. Las cámaras están equipadas con un sistema que genera presiones en el orden de 10^{-11} Torr [23].

Se han determinado tres modos de crecimiento epitaxial: El crecimiento capa a capa, o Frank-Van der Merwe (FvdM), en el que el crecimiento es bidimensional, el crecimiento Volmer-Weber (VW) el crecimiento es formando islas tridimensionales aisladas y el crecimiento Stranski-Krastanov (SK) que es una situación intermedia de los anteriores [24]. MBE ofrece excelentes controles composicionales debido a que en sus celdas de efusión se generan los haces moleculares proveniente de una fuente sólida. Sin embargo, la tasa de crecimiento es muy lenta y esta técnica es de alto costo. En la figura 13 se presenta el esquema de una cámara MBE.

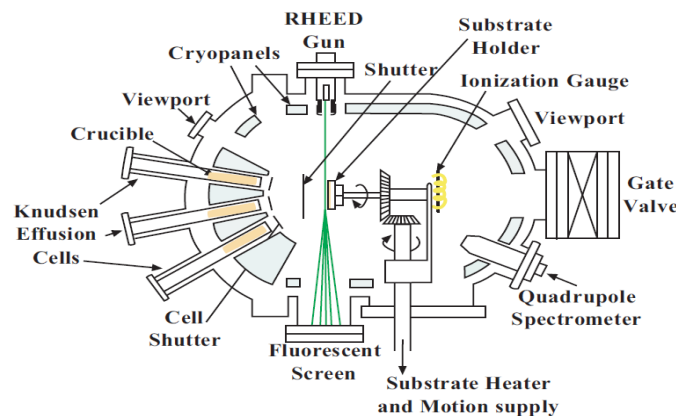


Figura 13. Representación esquemática de una cámara MBE [68].

1.2.2.2 Ablación láser

La técnica de ablación láser hace referencia a la remoción de material de una superficie usando irradiación láser. Esta técnica consiste de dos partes, es decir un láser pulsado y una cámara de ablación. La alta potencia del haz del láser induce una alta absorción en la superficie del material blanco, lo cual hace que la temperatura del material absorbente incremente rápidamente. Como resultado, el material en la superficie del material blanco se evapora. En algunos casos, el material evaporado condensa en grupos y partículas sin ninguna reacción química. En otros casos, el material evaporado reacciona con reactivos introducidos para formar nuevos materiales. Las partículas condensadas serán depositadas en un sustrato o colectadas a través de un sistema de filtración que consiste de una malla de fibra de vidrio [25]. Un esquema típico de ablación láser se muestra en la figura 14.

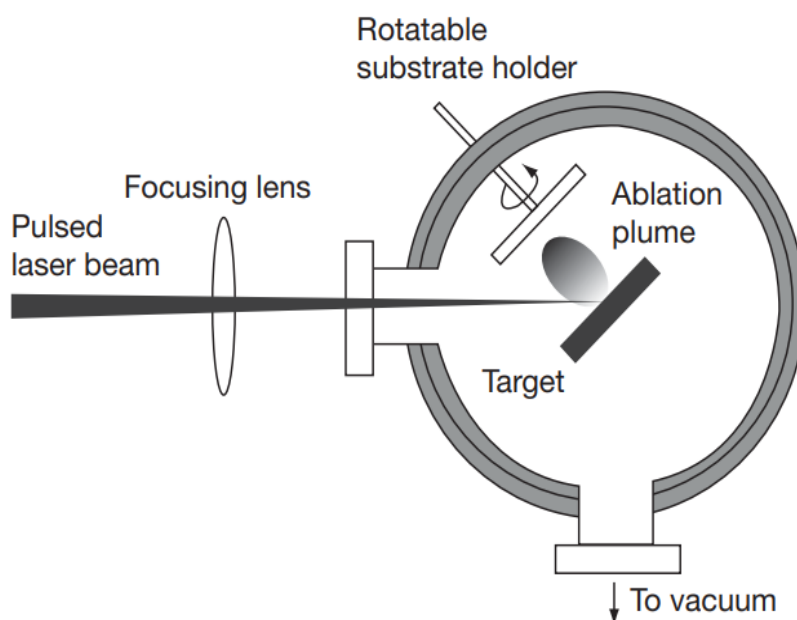


Figura 14. Esquema típico de ablación láser [69]

1.2.2.3 Síntesis por métodos químicos

En las últimas décadas, los QDs semiconductores (II-VI y otros) se han sintetizado utilizando los siguientes componentes: Solventes, precursores y surfactantes orgánicos. A menudo, esta síntesis se lleva a cabo en una atmósfera inerte a una temperatura de reacción por encima de la temperatura requerida para que el precursor se convierta en monómeros (átomos activos y especies moleculares). Esto último es llamado nucleación. Posteriormente, los monómeros se convierten en nanocristales que seguirán creciendo dependiendo de los surfactantes superficiales [26,27]. Los métodos de inyección y no inyección han sido utilizados para sintetizar QDs semiconductores, variando solventes, temperaturas y precursores.

1.2.2.3.1 Método de inyección.

Los métodos químicos de síntesis permiten preparar nanomateriales con estructuras y propiedades novedosas. En 1993, Murray *et al.* Desarrolló un método de síntesis de QD

semiconductores mediante una rápida inyección de precursores en un solvente caliente, como se muestra en la figura 15. El método de inyección consiste en mezclar rápidamente soluciones precursoras sobresaturadas a una cierta temperatura elevada. En este método se produce una gran cantidad de monómeros durante un corto tiempo para desencadenar posteriormente una rápida nucleación en el sistema de reacción. Sin embargo, es difícil controlar la temperatura precisa de reacción y el control preciso de los nanocristales (como el tamaño deseado, la forma, etc.) sigue siendo un desafío [28,29].

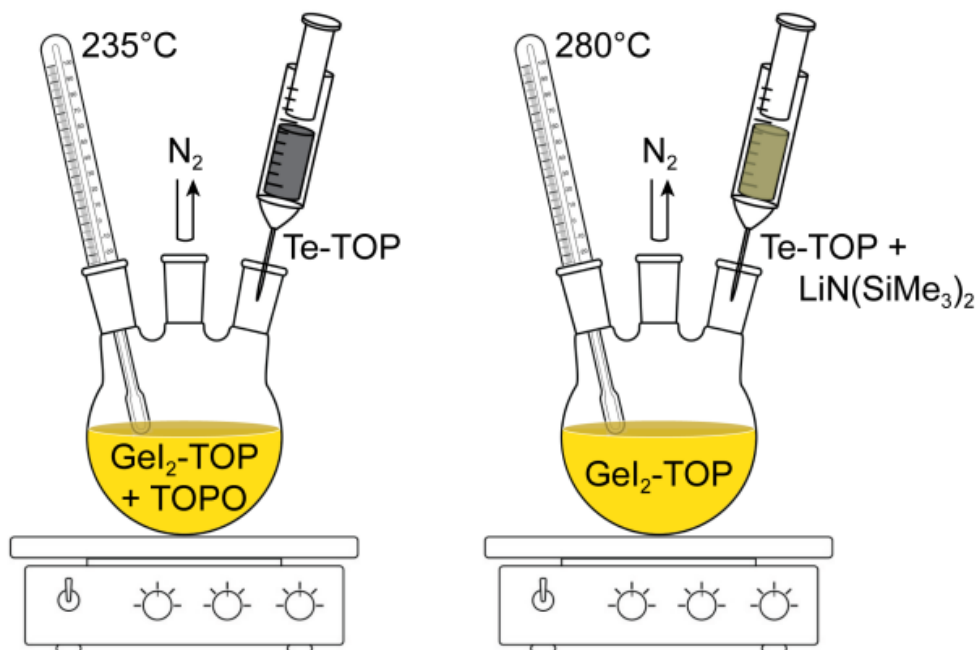


Figura 15. Diagrama del método de inyección usado para sintetizar nanopartículas de GeTe usando TOP, TOPO como ligandos [75].

1.2.2.3.2 Método sin inyección

Recientemente, también un método químico sin inyección para síntesis de nanocristales ha sido desarrollado. En este método, todos los reactivos son mezclados al mismo tiempo como se muestra en el esquema de la figura 16. La nucleación y el crecimiento es producido química o térmicamente, incluso por impactos físicos [30,31]. Los precursores deben cumplir el requisito de tener una reactividad insignificante a baja temperatura, pero una reactividad significativa a temperaturas elevadas. Cuando el precursor se calienta a cierta temperatura, inicia la nucleación seguido del crecimiento de los nanocristales [32]. Por tanto, el precursor ideal seleccionado no debería tener (o ser de baja) reactividad por debajo de la temperatura deseada, pero mostrar una alta actividad a (o por encima) de la temperatura deseada. Además, el método de no-inyección es estable en el aire, no requiere una manipulación libre de aire en la síntesis ni materiales de alto costo [28].

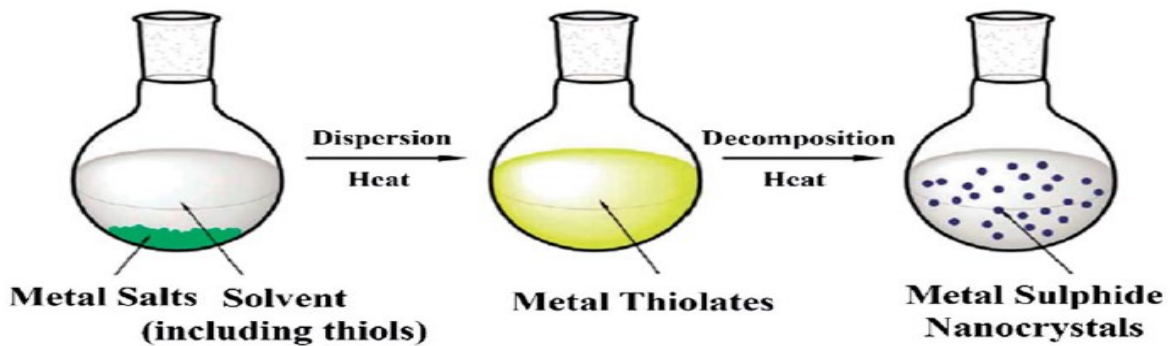


Figura 16. Esquema del método de no inyección para sintetizar nanopartículas de sulfuros metálicos [32].

1.3 Interacción de la radiación con la materia

Las técnicas espectroscópicas tales como absorción, fotoluminiscencia, Raman entre otras, son técnicas no destructivas que hacen uso de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Estas técnicas nos dan información sobre los constituyentes de la superficie del material a estudiar. Cuando las ondas electromagnéticas inciden sobre un material en este caso específico son los QDs, se pueden manifestar diferentes fenómenos los cuales dependen de la energía del fotón incidente y del tamaño de la partícula blanco. En este último, toma suma importancia la dispersión Mie y dispersión de Rayleigh. Este trabajo se enfocará más en los estudios de los fenómenos de absorción y fotoluminiscencia en las muestras de QDs de CdS debido a las transiciones ópticas que se dan en los QDs [14]. La figura 17 esquematiza esta interacción.

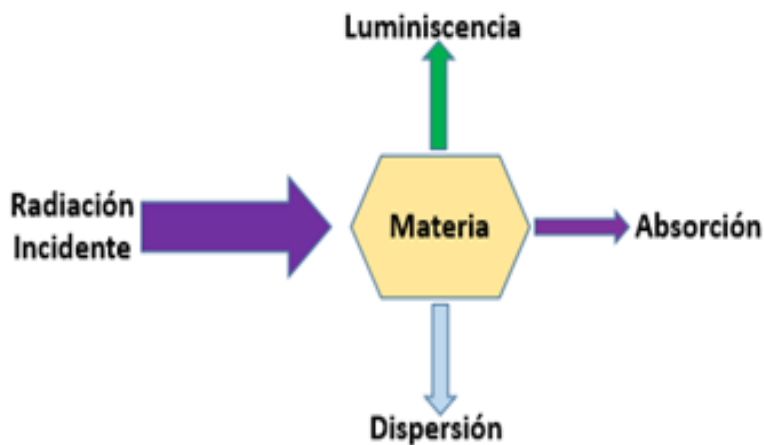


Figura 17. Esquema de procesos que suceden debido a la interacción de la radiación con la materia.

1.3.1 Absorción

Existen varios modelos para describir la absorción de la radiación electromagnética en la materia. Algunos modelos que se pueden mencionar son: la ley de Beer-Lambert-Bouguer, el modelo de oscilador forzado y la fuerza del oscilador [33].

En este trabajo únicamente se discuten resultados utilizando La ley de Beer-Lambert-Bouguer. Esta ley de enfoque fenomenológico es muy utilizada en muestras sólidas de poco espesor, líquidas y gaseosas de bajas concentraciones. Cuantitativamente, la absorción de la radiación es expresada por esta ley de la manera siguiente.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \text{Exp}[-L\sigma(\lambda)c] \quad (4)$$

Donde I_0 es la intensidad inicial que incide sobre la muestra, mientras que $I(\lambda)$ es la intensidad de la radiación después de haber atravesado una capa de grosor L , C es la concentración de la muestra. La cantidad $\sigma(\lambda)$ denota la sección eficaz de absorción característica de cada material, a la longitud de onda λ [34].

1.3.2 Fotoluminiscencia

La PL es un fenómeno físico que se basa en la interacción de la radiación con la materia y nos proporciona información sobre las transiciones electrónicas radiativas del material [35]. En un material la PL puede ser por la recombinación de los portadores de carga de forma radiativa debido a la absorción de luz. El resultado de la recombinación radiativa es también la emisión de luz y en el caso de la recombinación no radiativa la energía de los portadores de carga es disipada por calor.

El proceso de la recombinación se puede observar en la figura 18 a). Cuando el mínimo de la banda de conducción tiene el mismo valor de k que el máximo de la banda de valencia se dice que se tiene un semiconductor de banda prohibida (E_g) directa. Además, la recombinación de los portadores de carga puede darse como transiciones verticales si asumimos que el momento del fotón es despreciable y 18 b) para bandas prohibidas indirectas. Para materiales con banda prohibida indirecta los portadores de carga con niveles de energía en la banda de conducción tienen un momento diferente de cero. La recombinación radiativa en este caso requiere de la transferencia de momento a través de los fonones.

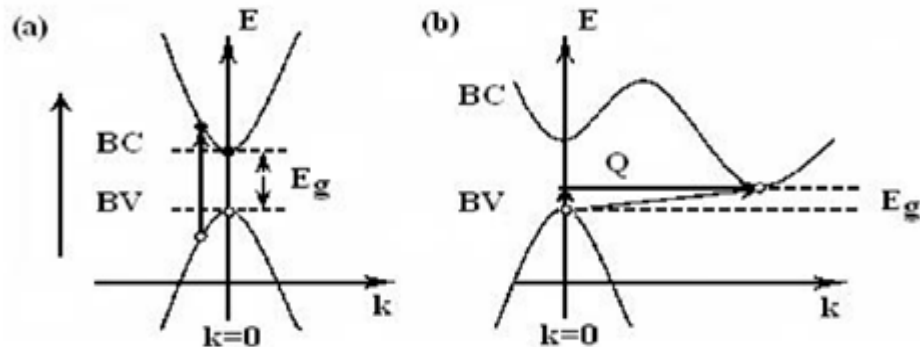


Figura 18. Esquema de absorción a) directa y b) indirecta [35].

La banda de valencia cerca de $k=0$ (punto Γ) de algunos materiales consiste de tres bandas degeneradas. La banda desarrollada por estados atómicos p, el acoplamiento del spin electrónico $s=1/2$ con el momento angular orbital $\ell=1$ dejando un momento angular total $j=1/2$ y $j=3/2$. Los últimos estados son llamados huecos pesados (hh, del inglés heavy hole) para $m_j=\pm 3/2$ y huecos ligeros (lh, del inglés light hole) para $m_j=\pm 1/2$ debido a sus dispersiones diferentes como se puede observar en la figura 19. Los dos estados de $j=1/2$ son separados de estos estados por una energía Δ_0 debido a la interacción spin-orbita y es llamado separación de huecos (s-o, del inglés split-off) [70].

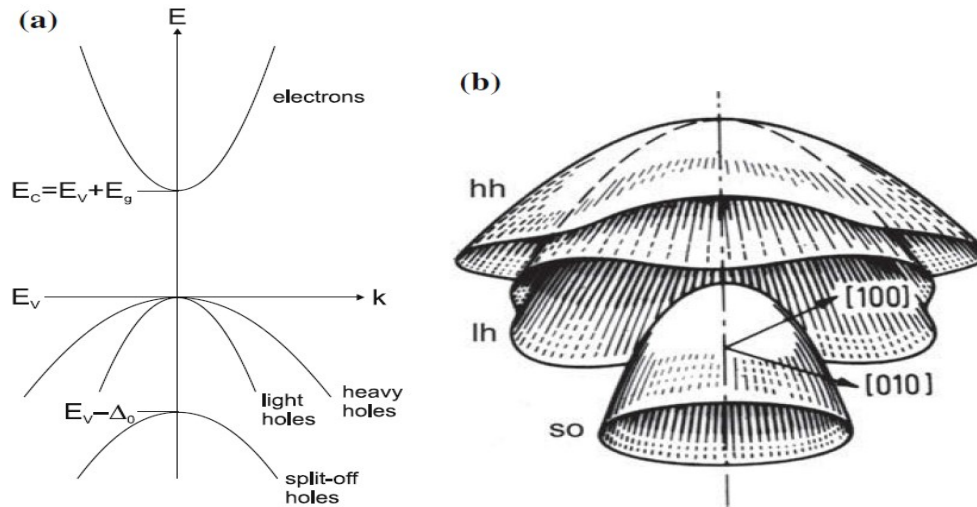


Figura 19. a) Banda de conducción y las tres bandas de valencia b) visualización tridimensional de las tres bandas de valencia [70].

1.4 Dispositivos emisores de luz

1.4.1 Uniones en semiconductores: diodos p-n

Una de las más importantes uniones en la electrónica de estado sólido es la unión **p-n**. Esta unión se forma cuando se une un semiconductor tipo **p** con un semiconductor tipo **n**, dichos semiconductores se crean añadiendo distintas impurezas al material principal. La unión es usada en dispositivos en aplicaciones como diodos rectificadores, formadores de ondas, capacitores variables, laser, detectores, etc. [15].

A una temperatura constante y en ausencia de un potencial eléctrico externo, en un diodo semiconductor, tanto la región **n** como la región **p** son eléctricamente neutras bajo condiciones de equilibrio. En primera instancia, existen solamente portadores tipo **p** a la izquierda de la unión y portadores tipo **n** a la derecha. Puesto que existe un fuerte gradiente de concentración a través de la unión, es decir los huecos se difundirán a la derecha y los electrones libres a la izquierda. Como consecuencia de este desplazamiento de cargas, los iones que aparecen a orillas de la unión formarán un dipolo eléctrico y producirán un campo electrostático. Dicho campo tenderá a equilibrar la difusión de electrones a través de la unión, hasta que sea lo suficientemente grande para detener dicho proceso en forma definitiva. Este

proceso continuo genera una región llamada “zona de agotamiento”, debido a que no tiene portadores de cargas móviles, en tanto que el diferencial de potencial obtenido es conocido como barrera de potencial [16]. Una representación de un diodo común con la unión de materiales **p-n** es mostrado en la figura 20.

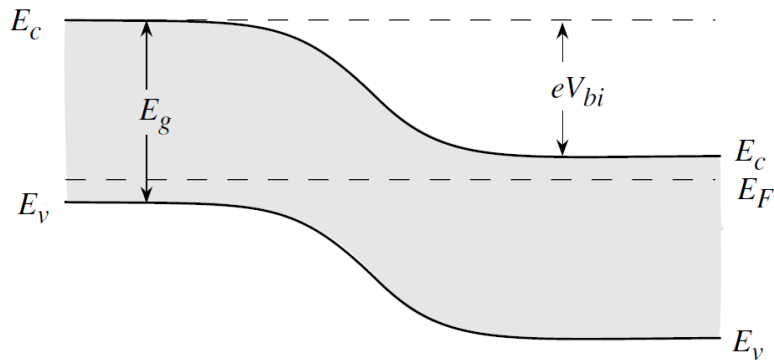


Figura 20. Unión de un material tipo N y P [15].

También, podemos encontrar otras uniones para el desarrollo de diodos que se resumirán a continuación. Entre estos tenemos los diodos con homo-uniones conocidos en inglés como *homojunction*, que son fabricados a partir de un solo material semiconductor. En este caso, el voltaje V_{bi} es la separación de los niveles de Fermi entre los materiales **p** y **n**. El voltaje V_{bi} es también la diferencia en energía entre la banda de conducción (o banda de valencia) en cada sitio de esta homo-unión.

Los diodos con homo-uniones tienen el problema que la zona de agotamiento es muy delgada (de unas décimas de micras). Una solución a este problema es introducir una región dopada o no dopada entre las regiones **p** y **n** conocida como región “intrínseca” o “i” para evitar la baja resistencia que causa problemas en la eficiencia de un fotodetector, entre otros dispositivos. Los diodos que funcionan bajo estas uniones se les conoce como diodos **p-i-n**. Los diodos **p-i-n** son construidos con capas de materiales **p** y **n** que tengan un E_g grande en comparación con la capa de “i”, así la luz que se requiere detectar no sea absorbida por las regiones **p** o **n** por las cuales tiene que pasar. Un diagrama energético de este tipo de unión se muestra en la figura 21 a).

La fabricación de diodos con una doble heteroestructura es importante para el desarrollo de algunos dispositivos. Casi siempre las dobles heteroestructuras son desarrolladas con dos materiales de E_g ancho de diferente dopaje y en el centro un material con E_g estrecho. Dos de los dispositivos basados en estas heteroestructuras son los diodos láser y el fotodiodo **p-i-n** y, que se resumió anteriormente.

Existen otros tipos de uniones que combina metales con semiconductores. Un diodo Schottky es formado por la deposición apropiada de un metal en un semiconductor de cualquier tipo con dopaje moderado o bajo. Si el metal es depositado en el lado **p**, el metal se comporta similar a un material tipo **n** de un diodo. Si el metal es depositado en el lado **n**,

se comportará similar a un material **p** [76]. En la figura 21 b y c) se muestra un diagrama energético de las uniones del tipo Schottky.

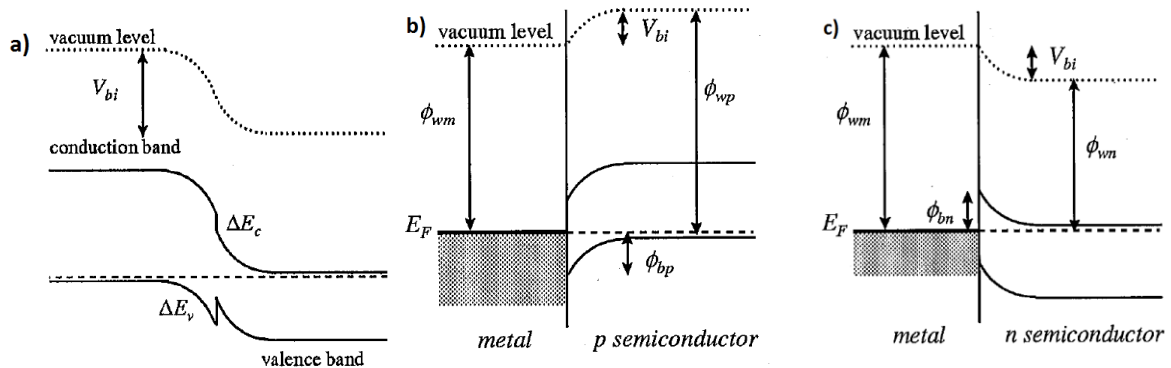


Figura 21. a) Unión formada por un material p de E_g ancho y un material n de E_g estrecho. b) y c) uniones tipo Schottky [76].

1.4.2 Diodos emisores de luz

La sencillez del diodo emisor de luz (LED, del inglés *light emitting diode*) lo convierte en un dispositivo muy atractivo para aplicaciones de visualización. El LED básico es una unión P-N con polarización directa que inyecta electrones y huecos en los lados **p** y **n**, respectivamente.

La Figura 22 muestra las bandas energéticas en una estructura de unión **p-n**. Observamos que la recombinación de los portadores es prominente en el área P. Este fenómeno se explica por el hecho de que los huecos tienen una movilidad mucho menor que los electrones, lo que resulta en la presencia de un mayor número de electrones (portadores mayoritarios) en el área P que los huecos (portadores minoritarios) en la región N.

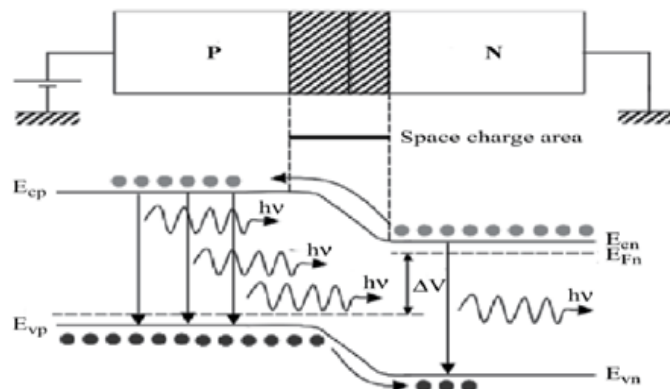


Figura 22. Diagrama de bandas para una unión PN [37]

El número de recombinaciones es proporcional a la probabilidad de encontrar los dos tipos de portadores en cada tipo de material. Por tanto, la luminiscencia es más importante en el lado P. En los semiconductores de banda directa, esta recombinación conduce a la emisión

de luz, ya que la recombinación radiativa domina en los materiales de alta calidad. En los materiales de banda indirecta, la eficiencia de la emisión de luz es bastante pobre y la mayoría de las vías de recombinación son no radiativas, lo que genera calor en lugar de luz. Para obtener luz, los electrones en el material semiconductor del LED deben realizar transiciones entre la B. C. y la B. V., el tamaño del salto o transición determina la frecuencia de emisión de fotones y, por lo tanto, el color de la luz emitida. Para limitar la absorción de fotones emitidos, el área de emisión se coloca cerca de la superficie y debe ser lo más delgada posible [15,36,37].

1.4.3 LEDs basados en nanoestructuras.

Los LEDs a base de QDs (Q-LEDs), han llamado la atención de muchos investigadores en las últimas décadas. Especialmente, el desarrollo de LEDs blancos conocidos comúnmente en inglés como *white LEDs* (WLEDs) para reemplazar los sistemas de iluminación convencionales como las lámparas fluorescentes e incandescentes, entre otras [38]. Estos dispositivos pueden ser divididos en dos categorías: WLEDs a base de fósforo comúnmente conocido como *Phosphor-converted WLEDs* (pc-WLEDs) y WLEDs electroluminiscentes (El-LEDs) [39]. En este trabajo nos enfocaremos en pc-WLEDs.

1.4.3.1 WLEDs a base de fósforos.

Generalmente, para la fabricación de WLEDs, se usan capas de fósforo que tienen una emisión de banda ancha en el visible colocadas sobre un LED azul comercial usado como fuente de excitación para producir luz blanca, como puede observarse en los dispositivos en la figura 23. El WLED más utilizado en la actualidad, combina un LED con emisión en el azul de InGaN con una capa de fósforo Ce: YAG colocado en la superficie del LED utilizando resina epóxica o silicona. Sin embargo, estos WLEDs tienen un bajo índice de reproducción de colores (CRI) debido a la ausencia de emisión en la región roja [40]. En un intento para superar este problema, diferentes tipos de QDs han sido incorporados como materiales de conversión en los WLEDs. Por ejemplo, el grupo de investigación de Lauren Rohwer en Sandia National Laboratory de los Estados Unidos creó el primer WLED combinando QDs de CdS, resina epóxica y silicón. Tamborra et al., examinó las propiedades ópticas de nanocristales de CdS que fueron insertados en poli-estireno ópticamente transparente (PS) y polimetilmetacrilato [41]. Bowers de la universidad de Derby de Los Estados Unidos recubrió CdSe súper pequeños en poliuretano en un led comercial de 400 nm [42]. Sin embargo, la compatibilidad y la uniformidad de la mezcla de los QDS con distintos polímeros que debe colocarse sobre una fuente de excitación LED es difícil de lograr. Dispositivos encapsulados con polímeros de baja conductividad y estabilidad térmica pueden presentar tiempos de vida cortos, por el calor acumulado en el chip y la humedad, produciéndose descensos en la PL y variaciones significativas en las propiedades de color [38,40,43,44,45,46]. Otro problema común que estos dispositivos presentan es la reabsorción de la emisión. Bingxia *et al.*, nos dice que diseñar WLEDs con una capa interna y externa, en la que cada capa contenga QDs con diferentes longitudes de ondas de emisión y absorción

inmersos en resina podría ser una solución para reducir el problema de la reabsorción [47]. El diseño de capas puede verse en la figura 24.

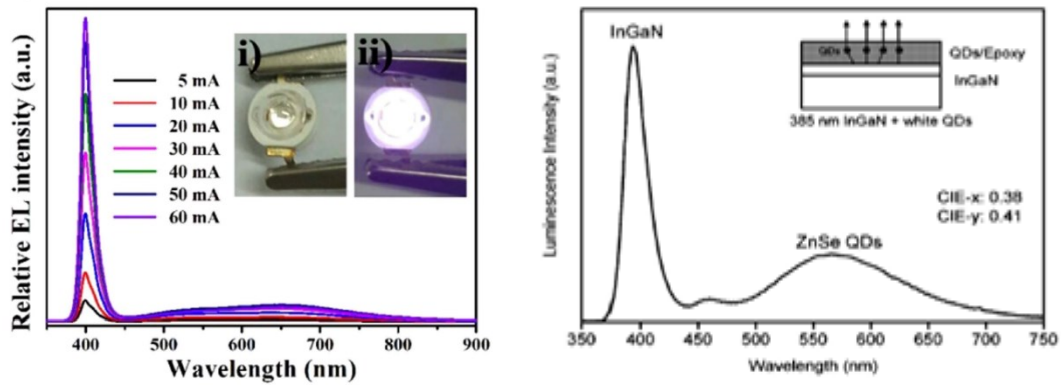


Figura 23. Espectro de emisión para prototipos WLED usando QDs de CdS como material de conversión (izquierda) [48] y QDs de ZnSe (derecha) [49].

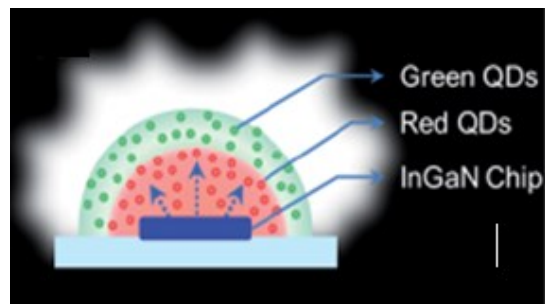


Figura 24. Esquema del diseño de capas en un WLED [47].

2. METODOLOGÍA

La metodología experimental estará dividida en dos etapas. La primera etapa consistirá sobre la síntesis y caracterización de las nanopartículas de Sulfuro de Cadmio (CdS) en solución coloidal utilizando un método de no-inyección sin iniciadores de nucleación, mientras que la segunda etapa consistirá en la manipulación de los puntos cuánticos (QDs) de CdS como materiales de conversión en la construcción de WLEDs.

2.1 Síntesis de puntos cuánticos coloidales de sulfuro de cadmio

En este proceso experimental se sintetizaron nanopartículas de CdS, utilizando los siguientes reactivos: Acetato de cadmio hidratado $\text{Cd}(\text{OA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Azufre (S), Ácido oleico (OA) y 1-Octadeceno (ODE). La presencia del surfactante OA en la síntesis es para generar estabilidad en los tamaños de los QDs. El solvente ODE es usado como un medio de reacción, ya que a temperatura ambiente es líquido y su punto de ebullición es $320\text{ }^\circ\text{C}$ [50]. En esta síntesis, se usaron 266 mg de $\text{Cd}(\text{OA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1.8 ml de OA y 15 ml de ODE en un beaker de 100 ml y se llevó a una temperatura de 120°C durante 30 minutos. Posteriormente, esta mezcla se dejó enfriar hasta 30°C . Es en esta etapa, que se colocó 16 mg de S elemental en polvo dentro del recipiente que contiene la mezcla inicial. Esta nueva mezcla se llevó hasta una temperatura de 240°C , manteniéndose a esta temperatura por 60 minutos de reacción. La fuente de calor que se utilizó fue un *hot plate* con un rango de temperatura de 0°C - 400°C . Se monitoreó el tiempo de reacción, así como la temperatura. Esta temperatura fue medida con un termómetro de mercurio colocado dentro de la solución y un termopar colocado entre la base del beaker y el hotplate. Para monitorear el crecimiento de las nanopartículas, pequeñas muestras se tomaron de la mezcla en reacción en intervalos de tiempo de 30 segundos cada una. Estas muestras fueron depositadas en tubos de ensayo que a su vez fueron colocados de manera inmediata en un recipiente con hielo para detener el crecimiento de los QDs. En la figura 25 se presenta un esquema sobre la síntesis de QDs de CdS.

Se obtuvieron 9 muestras de QDs al variar tiempo de extracción. Una vez lograda la síntesis de las nanopartículas de CdS, las muestras fueron caracterizadas ópticamente utilizando técnicas de espectroscopia de absorción y de PL.

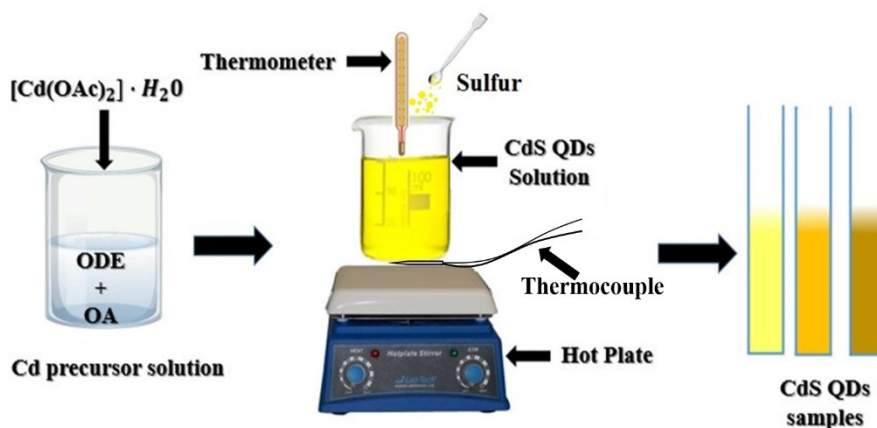


Figura 25. Esquema de síntesis de puntos cuánticos de CdS.

Luego, a los QDs de CdS se les realizó un cambio de solvente de ODE a benceno usando el método de precipitación y redispersión (PR) siguiendo la metodología de Shen *et al* [51]. El método PR fue utilizado por dos razones principales. La primera, es eliminar los subproductos de la síntesis de CdS, mientras la segunda razón es redispersar los CdS QDs en benceno, un solvente que es más compatible con la resina cristal poliéster a la hora de fabricar prototipos emisores de luz.

La preparación de QDs de CdS y Graphene Carbon Quantum Dots (GCQDs) usados en este trabajo fueron sintetizados siguiendo los reportes de J. Cuadra *et al.* y otros autores [5,52,53]. Los GCQDs fueron dispersados en etanol antes de ser utilizados.

2.2 Espectroscopia de absorción y fotoluminiscencia

2.2.1 Mediciones de espectros de absorción y fotoluminiscencia

Para realizar mediciones de espectros de absorción de las muestras sintetizadas, un espectrómetro UV-VIS USB4000 con una resolución expresada en longitudes de onda de aproximadamente 1.5 nm fue utilizado. Una fuente de luz deuterio-tungsteno fue también utilizada para irradiar a las muestras de QDs de CdS. Las mediciones de espectros de PL se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro USB4000-FL con una resolución expresada en longitudes de onda de aproximadamente 10 nm. Ambos espectrómetros y la fuente de luz son de la marca Ocean Optics. Un LED UV-365 nm fue utilizado como fuente discreta para excitar las muestras de QDs de CdS. En la figura 26 se muestran los esquemas de los arreglos experimentales que se utilizaron para las mediciones de espectros de absorción y PL.

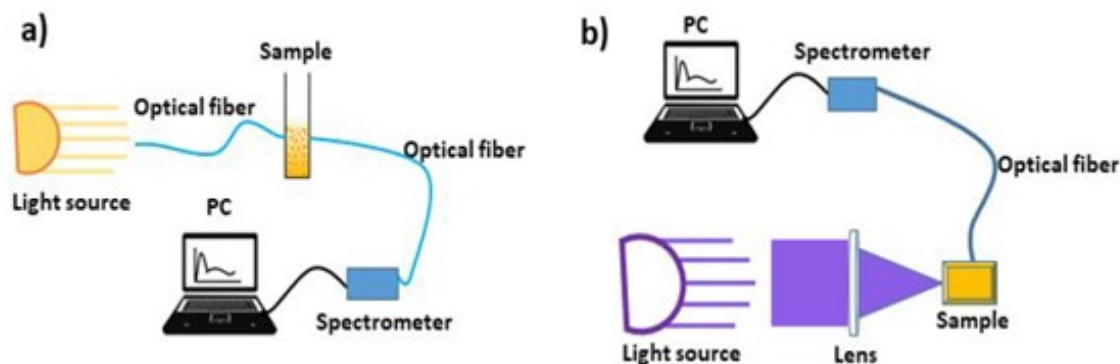


Figura 26. Esquema de arreglo experimental para mediciones de espectros a) absorción y b) fotoluminiscencia.

También, se estimó el tamaño de los QDs utilizando el centro de la banda del primer pico de absorción como lo reporta W. William Yu *et al.* (2003) en la cual combina valores tomados de la literatura y sus propios datos experimentales para generar una curva de tamaños [54]. La curva mencionada previamente es modelada con la siguiente ecuación:

$$D = (-6.6521 \times 10^{-8})\lambda^3 + (1.9557 \times 10^{-4})\lambda^2 - (9.2352 \times 10^{-2})\lambda + 13.29 \quad (5)$$

Donde D (nm) representa el tamaño de los QDs de la muestra en estudio.

Por último, se midió la eficiencia cuántica relativa (QY) únicamente a las muestras M02 y M07 usando el método comparativo. Este procedimiento utiliza una muestra como referencia estándar muy bien caracterizada, en nuestro caso se utilizó el fluoróforo llamado Rodamina B. A partir de las mediciones de absorbancia y fotoluminiscencia de la muestra de referencia y la muestra que se pretende analizar, se logró determinar la QY utilizando la ecuación reportada por Lawson-Wood (2018) [55].

$$Q_s = Q_r \left[\frac{A_r}{A_s} \right] \left[\frac{E_s}{E_r} \right] \left[\frac{n_s}{n_r} \right]^2 \quad (6)$$

Donde:

Q: eficiencia cuántica.

A: absorbancias de las soluciones.

E: intensidad de fluorescencia integrada.

n: índices de refracción de los solventes.

Los subíndices “r” y “s” se refieren a los nombres de “referencia” y “muestra”, respectivamente.

2.3 Fabricación de dispositivos emisores de luz

Hay diferentes técnicas de empaquetamiento de QDs, una de ellas es utilizando técnicas de recubrimiento por giro conocido comúnmente en inglés como *spin-coating* en la cual los QDs son mezclados con polímeros y son puestos sobre un LED que excitará la mezcla. Generalmente, esta técnica utiliza giros entre 6000-10000 rpm. En este trabajo se utilizó un método alternativo, de bajo coste y factible de trabajar conocido como empaquetamiento fotoactivo, comúnmente conocido en inglés como *photoactive packaging* (PAP) [56]. En este método, un LED violeta cercano es recubierto con nanopartículas de CdS dispersados en un polímero utilizando diferentes moldes para dar forma a la mezcla y generar luz blanca a la hora de ser excitados por el LED ultravioleta. En este proceso se debe asegurar la compatibilidad de los ligandos superficiales y el solvente en el que estén dispersados los QDs con el polímero a utilizar. De otra manera se producirán aglomeraciones y daños en la superficie de los QDs [57].

En esta preparación experimental se desarrollaron dispositivos WLEDs usando el enfoque de conversión descendente conocido comúnmente en inglés como *down conversion*. Se construyeron dos clases de prototipos WLEDs utilizando un LED UV con un máximo de emisión localizado aproximadamente a 400 nm como fuente de excitación: el primer tipo consta de un único nanocompuesto de solución CdS QDs / resina cristal poliéster colocado sobre la superficie del LED. Los QDs dispersos en ODE usados en esta etapa no fueron sometidos a ningún proceso post síntesis. Estos prototipos fueron fabricados mezclando 1.0 ml, 1.2 ml y 1.4 ml de resina cristal poliéster con 0.1 ml, 0.3 ml y 0.4 ml de QDs de CdS, respectivamente. Estas cantidades en mililitros generan los cocientes de solución de QDs de CdS / resina cristal poliéster siguientes 0.1, 0.25 y 0.28. La mezcla resultante se agitó

manualmente durante 3 horas en un tubo de ensayo de 2.0 cm hasta lograr una mezcla homogénea. Se agregó y mezcló 3, 6 y 7 gotas de peróxido de acetona, un catalizador que acelera la solidificación de la mezcla, a los cocientes de soluciones de 0.1, 0.25 y 0.28, respectivamente. Se introdujo un LED UV en cada mezcla que servirá como fuente de excitación y luego se dejó reposar durante 48 horas hasta su solidificación. Como resultado de lo anterior se obtuvieron tres prototipos WLEDs etiquetados como D1 (0.1), D2 (0.25), D3 (0.28) y D4. Este último consta únicamente de un recubrimiento de resina cristal poliéster.

El segundo tipo consta de dos nanocompuestos (uno interior y uno exterior). QDs de CdS fueron incrustados en el nanocompuesto interior y GCQDs en el nanocompuesto exterior. Los QDs de CdS usado en esta etapa se les realizó un cambio de solvente de ODE a benceno previamente. Para estos prototipos, una pequeña cantidad de resina cristal poliéster de aproximadamente 1 ml y una cantidad 0.3 ml de QDs de CdS de forma coloidal se vertieron en un tubo de ensayo. El cociente resultante de CdS QDs / resina cristal poliéster es de 0.3. Esta mezcla se agitó durante 30 minutos aproximadamente hasta lograr una mezcla homogénea. En esta mezcla, un LED ultravioleta comercial con un máximo de emisión a 400 nm fue introducido y fijado en el medio de la mezcla de la solución de CdS QDs / polímero. Posteriormente, se agregaron 4 gotas de catalizador (peróxido de acetona) para endurecer el nanocompuesto. El tiempo de endurecimiento fue de 40 minutos aproximadamente. De esta manera obtuvimos el primer recubrimiento interior de los prototipos. El nanocompuesto exterior para cada prototipo fue obtenido mezclando 1.0 ml de resina cristal poliéster con 0.2 ml, 0.4 ml y 0.6 ml de GCQDs, respectivamente. A la mezcla obtenida se agregaron 4 gotas de catalizador. Estas cantidades en mililitros generan los cocientes de solución de GCQDs / resina cristal poliéster siguientes 0.2, 0.4 y 0.6. Un total de tres prototipos WLEDs fueron fabricados variando el cociente de volúmenes de solución de GCQDs / resina cristal poliéster (nanocompuesto exterior). Los dispositivos fueron etiquetados como A (0.2), B (0.4) y C (0.6). La figura 27 describe el proceso seguido para la fabricación de los dispositivos.

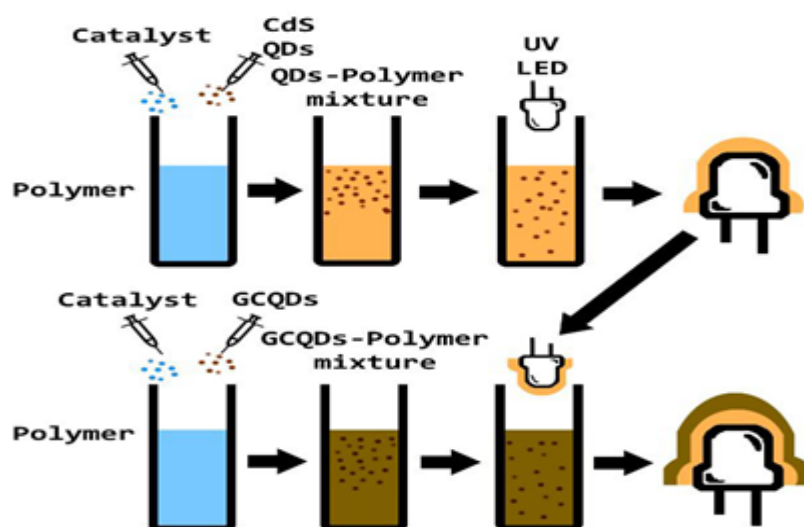


Figura 27. Diagrama del proceso de fabricación del nanocompuesto interior (arriba) y nanocompuesto exterior (abajo) usados en los prototipos WLEDs.

Los nanocompuestos interiores y exteriores fueron moldeados usando tubos de ensayo con diámetros de 0.9 cm y 1.4 cm, respectivamente. En estos prototipos las nanopartículas de CdS sirven como materiales de conversión, los GCQDs como material que absorbe el escape de luz UV y la resina cristal poliéster como matriz [58].

Para la caracterización de estos prototipos WLEDs se realizaron mediciones de PL con un espectrómetro USB4000-FL Ocean Optics con las mismas características descritas anteriormente.

2.4 Estimación de la eficiencia cuántica externa

Para conocer la eficiencia cuántica externa (EQY) de los dispositivos WLEDs fabricados se optó por calcular la energía entregada al ambiente en forma de calor y la energía total emitida en forma lumínica. El primer paso fue estimar el calor generado por los dispositivos. Para ello se necesitó colocar cada dispositivo en un calorímetro al cual se le agregó 16 gramos de agua destilada y cada dispositivo fue encendido durante 30 minutos a 3.4 V y 0.3 A. Se calculó el valor de la constante K del calorímetro obteniendo un valor de $K = 410.4 J/K$. Se recolectaron los valores del cambio en la temperatura ΔT del agua para obtener la energía de la siguiente manera $E_{calor} = K\Delta T$.

Para conocer la energía generada de forma lumínica, los espectros de emisión de los WLEDs fueron medidos utilizando un espectrómetro USB4000-FL y un dispositivo similar a una esfera integradora hecha en casa. A todos los espectros de emisión que fueron tomados utilizando este arreglo experimental se le aplicó una deconvolución Gaussiana. Utilizando el área bajo la curva de cada banda Gaussiana, las energías de la emisión UV y VIS fueron estimadas. Finalmente, la EQY fue calculada usando la ecuación siguiente:

$$E_{total} = E_{uv} + E_{vis} + E_{calor}$$

$$EQY = \frac{E_{vis}}{E_{total}} \quad (7)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección discutiremos sobre los principales resultados obtenidos sobre la síntesis, caracterización óptica de QDs de CdS y la fabricación de dispositivos WLEDs.

3.1 Muestras sintetizadas

Se extrajeron un total de 9 muestras coloidales de QDs de CdS con un volumen aproximado de 1 ml y fueron etiquetadas como M01, M02, M03, ..., M09. En el momento que la solución era amarillenta se recolectaron las muestras M01 hasta M06. Pasado 2.5 minutos de reacción el color de la solución se tornó café oscuro y se recolectaron las muestras M07 hasta M09 como se observa en la figura 28.

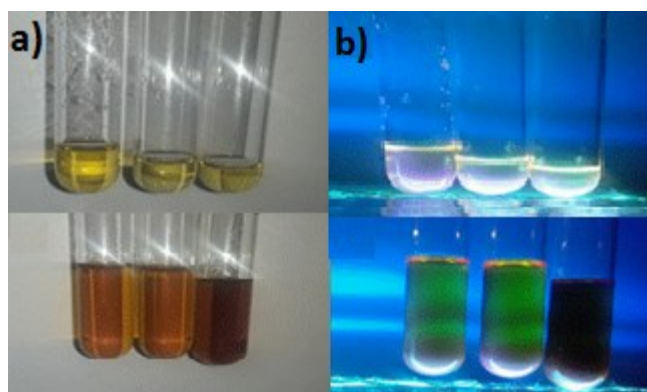


Figura 28. Muestras de QDs de CdS bajo a) luz visible b) luz ultravioleta.

3.2 Espectros de absorción

Los espectros de absorción de las muestras sintetizadas de QDs de CdS muestran máximos de absorción en la región ultravioleta. Los máximos de absorción están localizados alrededor de 2.9 eV (414 nm) y 3.0 eV (403 nm) para las muestras M01-M06. En comparación con el *band gap* de cristales bulk de CdS que está localizado alrededor de ~ 2.5 eV (495 nm), estos máximos están a mayores energías (menores longitudes de onda) y están relacionados con el confinamiento de los excitones libres en las nanoestructuras.

Por otro lado, las muestras de QDs de CdS a partir de la muestra M07 hasta M09 muestran espectros de absorción con bandas anchas y no se observan picos máximos. Este comportamiento podría ser atribuido a la gran distribución de tamaños que los QDs de CdS podrían tener en la solución coloidal. El fenómeno de la gran distribución de tamaños de los QDs puede ser estudiado por técnicas como fotograbado por tamaño selectivo [59, 60].

A partir del QCE podemos decir que se puede producir CdS con emisión en diferentes secciones de la región visible en lugar de CdS a granel con emisión en la región amarillo-naranja [61,62]. Estas bandas de absorción centradas a diferentes energías indican evidentemente la presencia de QDs de CdS con diferentes tamaños. Algunos de los espectros de absorción mencionados previamente se muestran en la figura 29.

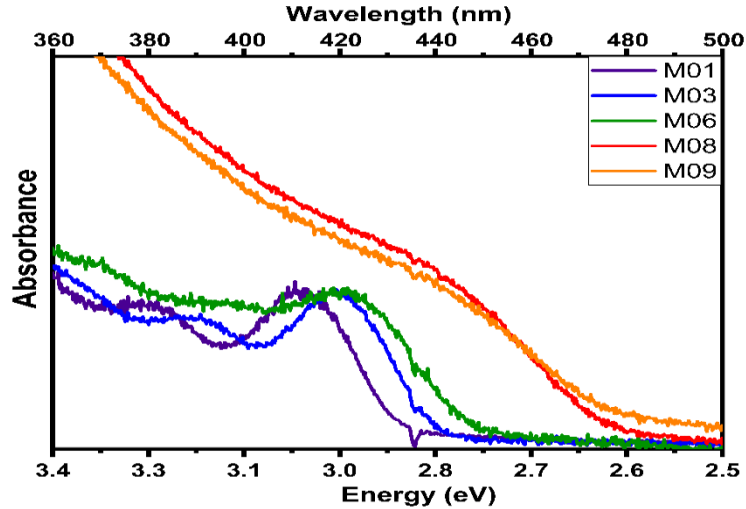


Figura 29. Espectros de absorción de QDs de CdS sintetizados utilizando un método de no inyección.

A partir de estos espectros de absorción y la curva de tamaños mencionada en la sección anterior en la ecuación 5, se logró estimar los tamaños en las muestras de QDs sintetizados. Los tamaños de los QDs se encuentran entre 3.5 nm y 4.9 nm y pueden observarse en el gráfico de la figura 30.

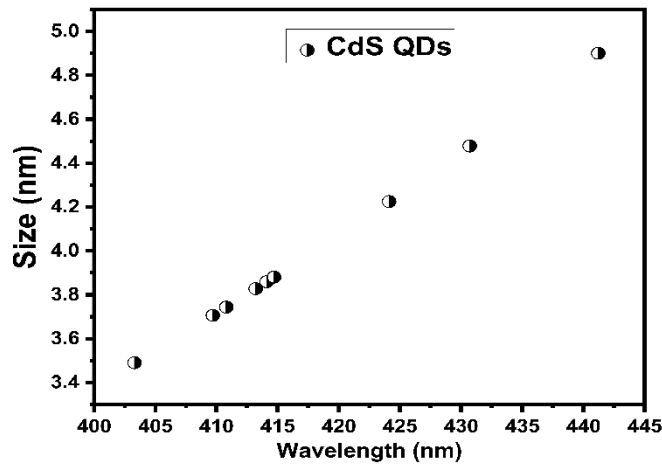


Figura 30. Curva de tamaños para muestras sintetizadas de sulfuro de cadmio.

El rango de tamaños obtenidos en este trabajo es pequeño en comparación con los que reporta W. Yu *et al* y otros autores. Uno de los efectos más interesantes de las estructuras semiconductoras de baja dimensión es el band-edge dependiente del tamaño. Estos resultados concuerdan bien con reportes previos hechos por otros autores, en tales escritos se reporta que para los QDs de CdS su primer pico de absorción se encuentra localizados típicamente entre 260 nm- 455 nm y su rango de tamaños abarca desde 1.3 nm - 5.6 nm [54, 63].

3.3 Espectros de fotoluminiscencia

Los espectros de PL de los QDs de CdS se muestran en la figura 31 y 32. En los espectros de PL de M01 hasta M06 podemos observar dos bandas de emisión. Una banda poco intensa

situada a 2.8 eV (433 nm) relacionada a excitones libres en las nanoestructuras. Además, en la figura 31 se observa un acercamiento a esta banda en la que claramente podemos observar un desplazamiento hacia el rojo con respecto a las primeras muestras extraídas. Este hecho nos indica la presencia de QDs coloidales con diferentes tamaños y que los QDs presenta el QCE. La segunda banda ancha y de mayor intensidad situada aproximadamente a 2.0 eV (600 nm) es atribuida a transiciones entre estados superficiales. Esta banda de estados superficiales podría deberse a la rápida reacción con el oxígeno cuando el proceso de síntesis está expuesta al aire o debido a vacantes de azufre o cadmio [40, 41].

Sin embargo, en las muestras desde la M07 hasta M09 no muestran el máximo atribuido a excitones libres y solo muestran una banda ancha de gran intensidad como se muestra en la figura 32.

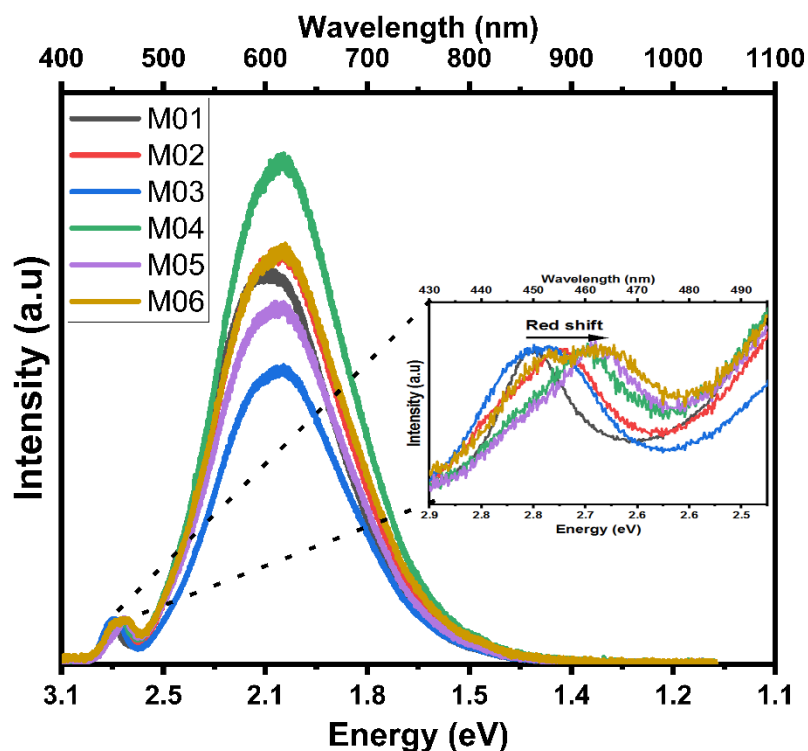


Figura 31. Espectros de PL de las muestras M01 hasta M06. En la inserción se puede observar un acercamiento a la banda de recombinación de excitones libres.

Muchos estudios previos sobre las propiedades de PL en QDs coloidales han sido enfocados a la banda de PL atribuida a excitones libres, en cambio, una pequeña atención ha sido dirigida a la banda de PL atribuida a estados superficiales en los QDs.

Además, usando el método comparativo descrito en la sección anterior en la ecuación 6, se calculó la eficiencia cuántica (QY) de las muestras M02, M07 y M09 de CdS. La QY de los QDs en las muestras rondan entre 5-16%. Este resultado concuerda con reportes previos hechos por otros autores en los que se afirma que la presencia de defectos superficiales reduce en gran medida la QY de las nanoestructuras [66].

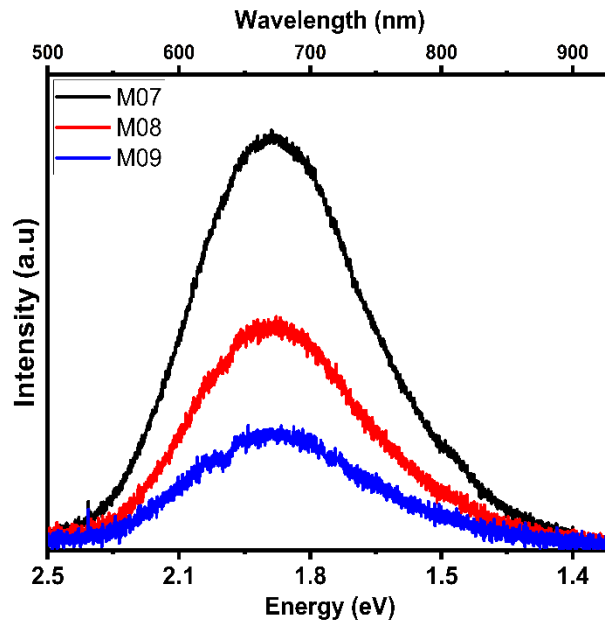


Figura 32. Espectros de PL muestran una banda ancha atribuida a transiciones entre estados superficiales.

Todas las muestras de QDs de CdS sintetizados presentan un gran *Stokes shift* dominante relacionado a la banda de estados superficiales aproximadamente de ~ 1 eV como se observa en la figura 33. Este gran *Stokes shift* disminuye la reabsorción de luz emitida por los QDs. Por esta razón, usamos estos QDs como materiales de conversión para la fabricación de WLEDs. Para algunas aplicaciones, los estados superficiales en las nanoestructuras no son deseados. Sin embargo, la emisión en la región visible del espectro electromagnético de estos estados podría ser de utilidad para la fabricación de algunos prototipos WLEDs.

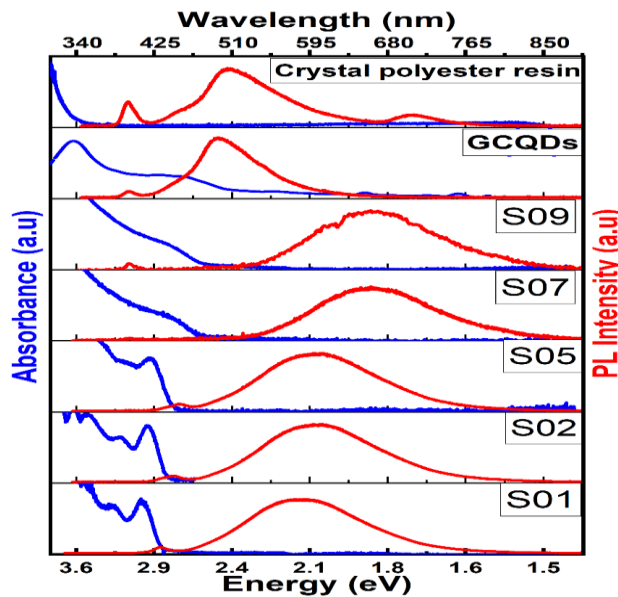


Figura 33. Espectros de absorción (azul) y PL (rojo) de CdS QDs, GCQDs y resina cristal poliéster.

3.4 Prototipos WLED fabricados

Los primeros prototipos fabricados en este trabajo contienen únicamente QDs de CdS (de la muestra M07) y resina cristal poliéster. Esta resina fue usada en este trabajo debido a su transparencia óptica, como puede observarse en el espectro de absorción de esta resina en la figura 33. Una fotografía de los cuatro prototipos WLED etiquetados como D1, D2, D3 y D4 se muestra en la parte superior y los prototipos D2 y D3 en funcionamiento en la parte inferior de la figura 34.

Lograr la mezcla de QDs de CdS y la resina tomó 3 horas aproximadamente debido al solvente ODE en el que se suspenden en forma coloidal estos QDs. La solidificación de la mezcla tomó 48 horas esto se cree que es debido a la baja compatibilidad de solvente de los QDs y el polímero utilizado. Los espectros de emisión de los prototipos WLEDs se muestran en la figura 35. En estos espectros claramente se observan bandas alrededor de 1.8 eV (700 nm) y bandas anchas de gran intensidad con máximos situados alrededor 2.5 eV (500 nm) en la región visible. Podemos ver que a medida se incrementa el cociente de solución de CdS QDs/ resina cristal poliéster la intensidad de la banda situada entre 1.5 eV y 2.5 eV también incrementa. Es evidente que la mezcla de QDs suspendidas en ODE y resina generan luz blanca.

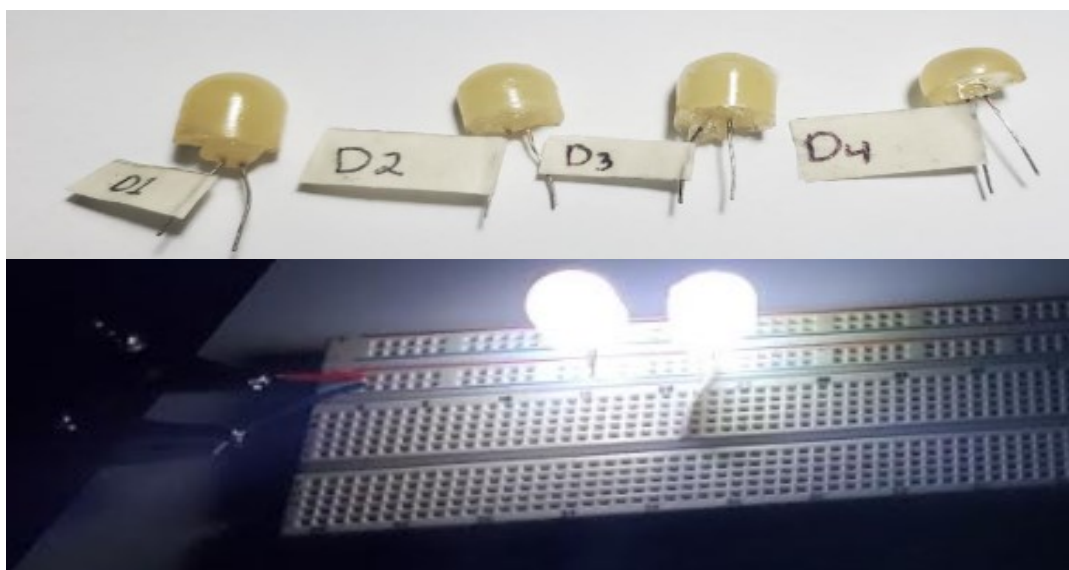


Figura 34. Prototipos WLEDs con un nanocompuesto de QDs de CdS/Resina cristal poliéster. Sin corriente eléctrica (arriba), D2 y D3 usando corriente eléctrica (abajo).

La mezcla de QDs con resina mantienen las características de los estados atribuidos a defectos superficiales los cuales son generados por exceso de cadmio y/o residuos de la reacción durante la síntesis. Sin embargo, existen regiones no homogéneas en el nanocompuesto, lo cual permite el escape de luz UV. El escape de luz UV del dispositivo es considerado como uno de los problemas a superar dentro del desarrollo de estos prototipos [44]. Utilizando el prototipo hecho en casa de recolección de luz similar a una esfera integradora y la ecuación 7 de la sección anterior, se realizó una estimación de la EQY de los prototipos WLEDs que rondan entre el ~ 50 %.

Debido a la baja compatibilidad solvente-polímero y escape de luz UV en este trabajo proponemos desarrollar nuevos prototipos utilizando soluciones de QDs con un solvente compatible al polímero y el recubrimiento con grafeno/resina para evitar el escape de luz UV.

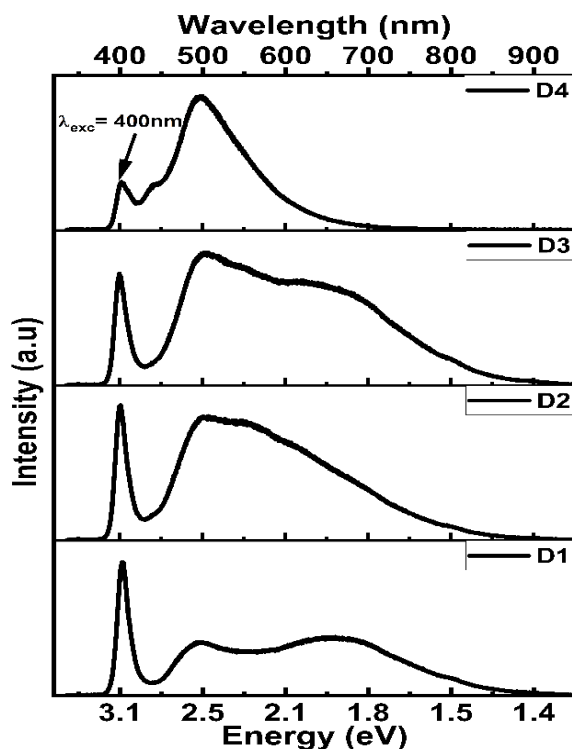


Figura 35. Espectros de emisión de prototipos D1, D2, D3 y D4.

Para fabricar los segundos prototipos WLEDs, QDs de CdS en forma coloidal de la muestra M02 con benceno como nuevo solvente fueron mezclados en la matriz de resina cristal poliéster. La dispersión homogénea de las nanopartículas en la matriz parece ser bastante buena a simple vista. Además, una solidificación rápida aproximadamente de 40 minutos del nanocompuesto fue observada. Ambos resultados tienen un impacto significativo en las propiedades mecánicas del nanocompuesto y ha sido considerado difícil de lograr debido a la tendencia de las nanopartículas a aglomerarse, como es reportado por otros autores [67]. Comportamientos similares han sido observados para la solución de GCQDs/ resina cristal poliéster.

Los prototipos de WLEDs y sus espectros de emisión son mostrados en la figura 36 y 37, respectivamente. Una banda ancha de emisión desde 450 nm a 700 nm es observada. El prototipo A muestra una gran intensidad de luz ultravioleta no convertida originada por la fuente de excitación. Los prototipos B y C muestran una reducción considerable de la luz ultravioleta no convertida, aproximadamente hasta un 80% y 90% respecto al prototipo A como se puede observar en figura 37. Estos resultados muestran que la luz ultravioleta cercana puede ser controlada cambiando el cociente de la solución GCQDs / resina cristal poliéster en la capa externa del dispositivo.

Utilizando el prototipo hecho en casa de recolección de luz similar a una esfera integradora se realizó una estimación de la eficiencia a los prototipos WLEDs estudiados que rondan

entre 8% a 23%. Esto nos indica que se deben mejorar y optimizar estos prototipos para obtener dispositivos de luz blanca más eficientes. También es de aclarar que se deben realizar mediciones más precisas en el futuro utilizando esferas integradoras con el fin de comparar y validar las mediciones hechas con el prototipo hecho en casa.

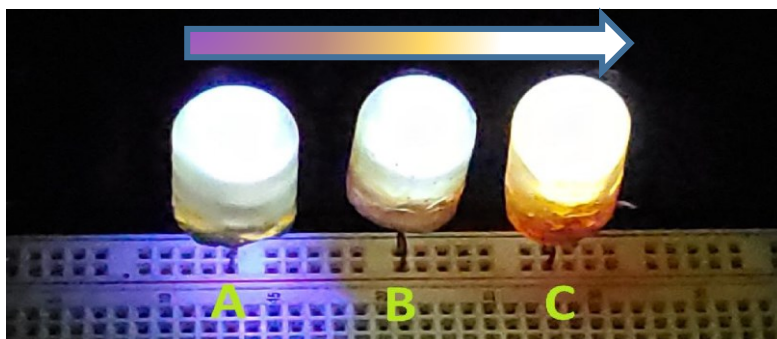


Figura 36. Prototipos WLEDs con diferente cociente de volumen GCQDs/ resina cristal poliéster, A (0.2), B (0.4) y C (0.6).

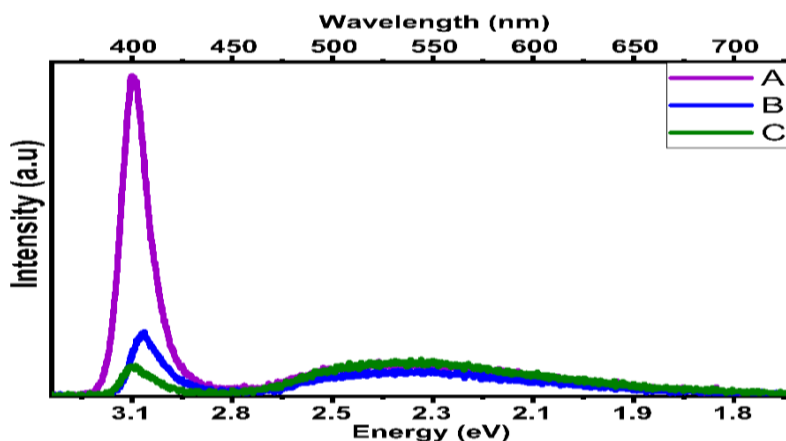


Figura 37. Espectros de emisión de prototipos WLEDs. Se observa una reducción notoria de luz ultravioleta no convertida al variar el cociente de GCQDs/ resina cristal poliéster.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En esta sección se presentan algunas recomendaciones a tomar en cuenta para investigaciones posteriores. También se detallan trabajos a futuros planeados para dar continuidad a los resultados que se obtuvieron en esta investigación. Finalmente, se plantean las conclusiones respectivas a este trabajo.

4.1 Conclusiones

En el presente trabajo se han estudiado, las propiedades de absorción y fotoluminiscencia de puntos cuánticos de CdS. Se determinaron los tamaños de CdS QDs sintetizados que rondan entre el rango de 3.8 nm a 4.9 nm. Los estudios espectroscópicos obtenidos de los CdS QDs muestran una fuerte absorción en la región UV y una banda ancha de gran intensidad en la región visible. Después de realizar el cambio de solvente en los QDs, la mezcla de la solución de CdS QDs / resina cristal poliéster mostraron una buena homogeneidad y una rápida

solidificación usando benceno como solvente. Un gran Stokes shift relacionado a los estados de defectos aproximadamente de ~ 1 eV fue observado en los espectros de CdS QDs. Se fabricaron exitosamente tres prototipos WLEDs. El escape de luz ultravioleta cercano fue controlado modificando el cociente de volúmenes de solución de GCQDs/ resina cristal poliéster.

Se obtuvieron eficiencias de los prototipos desarrollados en este trabajo que rondan entre $\sim 8\%$ a 50% . Estos resultados muestran que pueden fabricarse WLEDs usando materiales comunes y de bajo coste siguiendo un método relativamente simple. Estos estudios abren oportunidades para el desarrollo de mejores dispositivos emisores de luz blanca en el futuro.

4.2 Recomendaciones

- La síntesis de la solución de puntos cuánticos coloidales de CdS debe realizarse bajo condiciones especiales como en atmósfera de Argón u otro gas noble para generar nanoestructuras de gran calidad.
- Una centrifugación apropiada de la solución de CdS QDs debe ser realizada a la hora de realizar el cambio de solvente.
- Realizar una buena monitorización de la temperatura en varios puntos de la solución a la hora de realizar la síntesis utilizando diferentes tipos de termómetros.
- Se recomienda calentar la resina cristal poliéster para bajar la densidad a la hora de la mezcla con los CdS QDs.
- Realizar cambio de ligandos en los CdS QDs para mejorar la compatibilidad polímero-QD.

4.3 Perspectiva

- Sintetizar muestras de QDs de CdS con diferentes tamaños para estudiar el comportamiento de estas nanoestructuras como materiales de conversión.
- Simular las propiedades de absorción y fotoluminiscencia de QDs de CdS de diferentes tamaños.
- Construir diferentes prototipos WLEDs utilizando diferentes concentraciones de CdS QDs y diferentes polímeros de encapsulamiento.
- Fabricar WLEDs con altas eficiencias externas resistentes a la humedad y altas temperaturas. Estudiar el tiempo de vida útil en los dispositivos fabricados.
- Fabricar LEDs electroluminiscentes utilizando capas delgadas de QDs de CdS como material activo.
- Determinar las eficiencias de emisión en nanoestructuras de CdS, prototipos WLEDs y LEDs electroluminiscentes.

5. Referencias bibliográficas

- [1] W. Chan, D. Maxwell, X. Gao, R. Bailey y M. Han, *Curr Opin Biotechnol.* **13**, 40 (2002)
- [2] Z. Michael y T. Zhu, *Nanoscale Res. Lett.* **10**, 1 (2015).
- [3] I. Hernández, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2015.
- [4] C. Tyagi, A. Sharma y R. Kurchania, *J. Non oxide Glasses.* **6**, 23 (2014).
- [5] Y. Zou, D. Li, D. Yang, *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 966 (2010).
- [6] P. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010).
- [7] J. Albella y J. Martínez-Duart, *Fundamentos de Electrónica Física y microelectrónica* (Adisson- Wesley, 1996).
- [8] M. Rosas, Tesis de Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional (IPN), 2020.
- [9] K. Chang, S. Froyen, and M. Cohen, *Phys. Rev. B.*, **28**, 4736 (1983).
- [10] T. Ahamad, M. A. Majeed Khan, S. Kumar, M. Ahamed y M. Shahabuddin, *Appl. Phys. B.* **122**, 179 (2016).
- [11] M. Razeghi, *Compound Semiconductors and Crystal Growth Techniques. In: Fundamentals of Solid State Engineering.* (Springer, Boston, MA. 2002).
- [12] William Shockley, *Electrons and holes in semiconductors.* (D. Van Nostrand Company, Canada, 1950).
- [13] C. Kittel, *Introduction to Solid-state Physics* (John Wiley and Sons, 2005).
- [14] P. R. Fragoso, Tesis Doctoral, Instituto Politécnico Nacional de México, 2008.
- [15] U. K. Mishra and J. Singh, *Semiconductor device physics and design*, (Springer, 2008)
- [16] T. Sánchez, *Electrónica dispositivos y aplicaciones*, (Quito-Ecuador, 2013), 2da edición.
- [17] Y. Wang, G. Ouyang, L.L. Wang, L.M. Tang y D. S. Tang, *Chem. Phys. Lett.* **463**, 383 (2008).
- [18] D. Bera, L. Qian, T. Tsen y P Holloway, *Materials* **3**, 2260 (2010).
- [19] O. Semonin, J. Luther y M. Beard, *Mater. Today* **15**, 508 (2012).
- [20] N. Kumar y S. Kumbhat, *Essentials in Nanoscience and Nanotechnology* (John Wiley & Sons, Inc 2016), pp 31-74.
- [21] T. Yadav, R. Yadav y D. Singh *Nanosci. Nanotechnol.* **2**(3): 22 (2012)
- [22] N. Pacioni, C. Borsarelli, V. Rey y A. Veglia, *Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles. A Mechanistic Perspective* (Springer International Publishing Switzerland 2015) P.13-46
- [23] S. Franchi, G. Trevisi y L. Seravalli, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **47**, 166 (2003).
- [24] L.G. Bartolomé, Tesis, IMM-Instituto Microelectronica de Madrid, 2012.
- [25] A. Eugene, U. Mariagoretti y A. Samuel, *Chem. Res. J.* **2**, 97 (2017)
- [26] C. Murray, C. Kagan y M. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30** 545 (2000).
- [27] S. Farkhani, A. Valizadeh, *IET Nanobiotechnology*, **8**(2), 59 (2014).
- [28] Z. Zhuang, Q. Peng y Y. Li, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 5492 (2011)
- [29] C. Murray, D. Noms, y M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993).
- [30] Y. Cao y J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14336 (2004).
- [31] H. Qian, X. Qiu, L. Li, y J. Ren, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 9034 (2006).
- [32] J. Chang y E. R. Waclawik, *RSC Adv.* **4**, 23505 (2014).
- [33] J. Cuadra, Tesis de Licenciatura, Universidad de El Salvador, 2020.

- [34] U. Platt y J. Stutz. *Differential Optical Absorption Spectroscopy*, (Heidelberg: Springer-Verlag, 2008).
- [35] P. Fragoso, Tesis Doctoral, Instituto Politécnico Nacional de México, 2008.
- [36] G. Held, *Introduction to Light Emitting Diode Technology and Applications*, (Auerbach Publications, 2009).
- [37] Y. Deshayes y L. Béchou, *Reliability, Robustness and Failure Mechanisms of LED Devices*, (ISTE Press Ltd., 2016).
- [38] H. Chen, A. Shabir, C. M. Tan, P. Singh y J. H. Lin, *Sci. Rep.* **11**, 24153 (2021).
- [39] P. He, Y. Shi, T. Meng, T. Yuan y Y. Li, *J. Name.* **00**, 1 (2012).
- [40] X. Wang, X. Yan, W. Li, y K. Sun, *Adv. Mater.* **24**, 2742 (2012)
- [41] M. Tamborra, M. Striccoli, R. Comparelli et al., *Nanotechnology*, **15**, S240 (2004).
- [42] L. Yi *et al.*, *Int. j. eng. invent.* **6**, 07 (2016).
- [43] Y. K. Olsson, G. Chen, R. Rapaport, D. T. Fuchs y V. C. Sundar, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4469 (2004).
- [44] J. McKittrick y L. E. Shea-Rohwer. *J. Am. Ceram. Soc.* **971** (2014)
- [45] L. Lei, J. Xia, Y. Cheng, Y. Wang y G. Bai, *J. Mater. Chem. C.* **6**, 11587 (2018).
- [46] R. Zhang, H. Lin, Y. Yu, D. Chen, y J. Xu, *Laser Photonics Rev.* **8**, 158 (2014).
- [47] B. Zhao, D. Zhang, K. Sun, X. Wang y R. Mao, *RSC. Adv.* **4**, 45155 (2014).
- [48] F. Li, C. Nie, L. You, X. Jin y Q. Zhang, *Nanotechnology* **29**, 205701 (2018).
- [49] H. Chen and S. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 131905 (2005).
- [50] B. Huy, M. Seo, J. Lim, D. Shin y Y. Lee, *J. Korean Phys. Soc.* **59**, 3293 (2011).
- [51] Y. Shen, M. Gee, y A. Greytak, *Chem. Commun.* **53**, 827 (2017).
- [52] H. Wang, P. Sun, S. Cong, *Nanoscale Res. Lett.* **11**, 27 (2016).
- [53] J. Cuadra, H. Ponce y C. Rudamas. In *Proceedings of IEEE 2018 38th Central America and Panama Convention (CONCAPAN XXXVIII)*, 2018, edited by Manuel Cardona.
- [54] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, *Chem. Mater.* **15**, 4 (2003)
- [55] Lawson-Wood, Kathryn et al. in *proceedings Determination of Relative Fluorescence Quantum Yields using the FL 6500 Fluorescence Spectrometer (014216_01)* (2018).
- [56] C. Chou, T. Wang, W. Chen y C. Yang, *ACS Omega* **4**, 3234-3243 (2019).
- [57] B. Xie, R. Hu, X. Luo et al., *J. of Electron. Packag.* **138**, 3 (2016)
- [58] M. Z. Rong, M. Q. Zhang, H. C. Liang et al. *Chem. Phys.* **286**, 2 (2003)
- [59] D. Kim, T. Mishima, K. Tomihira and M. Nakayama, *J. Phys. Chem. C.* **112**, 10668 (2008).
- [60] T. Lee, K. Shimura y D. Kim, *Phys. Chem. Phys.* **20**, 11954 (2018).
- [61] L. Brus, *J. Chem. Phys.* **80** (9) 4403 (1984)
- [62] Y. Wang y N. Herron, *J. Phys. Chem.* **95**, 525 (1991)
- [63] S. Baskoutas y A. Terzis, *J. Appl. Phys.* **99**, 013708 (2006)
- [64] Z. Wang, J. Gong, J. Duan et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 033102 (2006)
- [65] Q. Xia y C. Xiao, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 7111 (2009)
- [66] S. Vempati, Y. Ertas y T. Uyar, *J. Phys. Chem. C.* **117**(41), 21609 (2013).
- [67] C. Chan J. Wu, J. Li et al., *Polymer* **43**, 2981 (2002).
- [68] L. Morresi, *Basics of molecular beam epitaxy (MBE) technique*, (Bentham Science Publishers, 2013).
- [69] Z. Liu, *Laser applied coatings. Shreir's corrosion* (Elsevier, 2010)
- [70] M. Grundmann, *The physics of semiconductors* (Springer International publishing Switzerland, 2016)

- [71] R. S. Quimby, *Photonics and Lasers An Introduction* (Wiley-Interscience, 2006).
- [72] D. Pleitez, Tesis de Licenciatura, Universidad de El Salvador, 2021.
- [73] B. Ferrand, B. Chambaz y M. Couchaud, *Opt. Mater.* **11**, 101 (1999)
- [74] M. G. Mauk, *Thin films and epitaxy: Basic techniques, and materials, processes, and technology* (Elsevier B.V 2015)
- [75] Ann-Katrin, U. Michel, Felix Donat, Aurelia Siegfried, Olesya Yarema, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **129** 095102 (2021)
- [76] D.A. B Miller, *Semiconductor optoelectronic devices* (Winter 2000)