

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



Trabajo de graduación:

“Estudio del origen y propiedades de las bandas de emisión y absorción en puntos cuánticos coloidales de seleniuro de cadmio”

Presentado por:

David Antonio Rafael Pleitez

Para optar al grado de:

Licenciado en Física

Docente Asesor:

Prof. Dr. Carlos Ernesto Rudamas Flores

Ciudad Universitaria, 15 de noviembre de 2021.

Autoridades universitarias

Rector:

M.Sc. Roger Armando Arias Alvarado

Secretario general:

Ing. Francisco Antonio Alarcón Sandoval

Decano:

Lic. Mauricio Hernán Lovo Cordova

Director interino de la Escuela de Física:

Lic. Guillermo Napoleón Morán Orellana

Agradecimientos

A mi familia, en especial a mi madre Milagro Pleitez, ha sido su ayuda la que me ha permitido lograr todos mis triunfos, a mis amigos que de alguna forma me han brindado su ayuda. Al Consejo de Investigaciones Científicas de la Universidad de El Salvador (CIC-UES) por financiar parcialmente este trabajo de investigación bajo los proyectos 05.31, 06.18, 09.19 y 09.20. Al Dr. Carlos Rudamas por su asesoría científica. Al grupo de investigación liderado por el Doctor Carlos Rudamas, ubicado en el Laboratorio de Espectroscopia Óptica de la Escuela de Física, de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática, de la Universidad de El Salvador, por las fructíferas discusiones académicas, en especial al Sub-Grupo de la línea de investigación Quantum Dots. A Estefani Montano por su aportes en la síntesis, discusiones y en la revisión de la redacción del presente documento.

Índice general

Agradecimientos	II
Resumen	XI
Introducción	XIII
1. Fundamento teórico	1
1.1. Semiconductores	1
1.1.1. Propiedades estructurales	1
1.1.2. Propiedades electrónicas	1
1.1.3. Propiedades ópticas	2
1.1.4. Excitones	3
1.2. Semiconductores de baja dimensión	4
1.2.1. Confinamiento espacial de portadores de carga (propiedades electrónicas)	4
1.2.2. Propiedades ópticas	5
1.2.3. Fabricación de puntos cuánticos	6
1.3. Antecedentes y estado del conocimiento	6
2. Metodología	11
2.1. Síntesis de muestras	11
2.2. Técnicas experimentales	12
2.2.1. Espectroscopia de absorción	12
2.2.2. Espectroscopia de fotoluminiscencia	13
2.2.3. Espectroscopia de fotoluminiscencia resonante	13
3. Análisis y discusión de resultados	15
3.1. Espectros de absorción y de fotoluminiscencia	15
3.2. Origen de bandas	16
3.3. Estimación de tamaño de puntos cuánticos	17
3.4. Corrimiento de Stokes	18
3.5. Comportamiento temporal de las propiedades ópticas	19
3.5.1. Efecto del envejecimiento sobre los espectros de absorción y de fotoluminiscencia	19
3.5.1.1. Tiempos cortos	20
3.5.1.2. Tiempos largos	21
3.5.2. Efecto de envejecimiento sobre defectos superficiales	22
3.5.3. Efecto del envejecimientos sobre el corrimiento de Stokes	23

4. Conclusiones y recomendaciones	25
4.1. Conclusiones	25
4.2. Recomendaciones	26
Referencias bibliográficas	27

Índice de cuadros

3.1. Diámetro de QDs de CdSe, dependiente del tiempo de extracción.	17
---	----

Índice de figuras

1.1. Estructura wurtzita del CdSe.	1
1.2. Estructura blenda del CdSe.	1
1.3. Formación de bandas de energía.	2
1.4. Estructura de banda de energía y densidad de estado para CdSe	2
1.5. Energía cercana al punto Γ	2
1.6. Transiciones electrónicas en semiconductores.	3
1.7. Espectro de absorción del semiconductor CdSe	3
1.8. Diagrama de energía en el modelo excitónico.	4
1.9. Excitón Mott y Frenkel.	4
1.10. Energía y densidad de estados al confinar a los portadores de carga.	5
1.11. Confinamiento cuántico en espectros de absorción.	5
1.12. Confinamiento cuántico en espectros de fotoluminiscencia.	5
1.13. Origen de bandas de absorción.	6
1.14. Relación entre intensidad de emisión respecto a la intensidad de excitación.	7
1.15. Curva semi-empírica para la estimación de tamaños de QDs de CdSe.	7
1.16. Máximo de absorción con respecto al tiempo de envejecimiento para QDs de CdSe.	8
1.17. Tamaño de puntos cuánticos de CdSe se reduce por oxidación.	9
2.1. Fabricación de QDs: Esquema de técnica de descomposición térmica.	12
2.2. Diagrama del montaje experimental de absorción.	13
2.3. Diagrama del montaje experimental de fotoluminiscencia.	13
3.1. Muestras de QDs de CdSe obtenidas.	15
3.2. Espectros de absorción de puntos cuánticos coloidales de CdSe obtenidos.	16
3.3. Espectros de fotoluminiscencia de puntos cuánticos coloidales de CdSe obtenidos.	16
3.4. Intensidad de emisión para varios valores de potencia de excitación.	17
3.5. Pendiente en la relación intensidad de emisión respecto a la intensidad de excitación.	17
3.6. Estimación de tamaños de QDs de CdSe obtenidos.	18
3.7. Espectros de absorción y de fotoluminiscencia para QDs de CdSe coloidales obtenidos.	18
3.8. Corrimiento de Stokes.	19
3.9. Proceso de absorción, relajación y recombinación.	19
3.10. Comportamiento temporal del máximo de absorción en QDs de CdSe.	20
3.11. Comportamiento temporal del máximo de fotoluminiscencia en QDs de CdSe.	20
3.12. Tendencia del primer máximo de absorción con el envejecimiento.	20
3.13. Tendencia del primer máximo de fotoluminiscencia con el envejecimiento.	20
3.14. Pendientes de cada línea de tendencia de los máximos de absorción.	21
3.15. Corrimiento al azul de los espectros de AB y PL 3 años post síntesis.	22

3.16. Comportamiento del espectro de PL con el tiempo de envejecimiento para M03 . . .	23
3.17. Comportamiento del espectro de PL con el tiempo de envejecimiento para M10 . . .	23
3.18. Corrimiento de Stokes respecto al tiempo de envejecimiento.	24
3.19. Corrimiento de Stokes respecto al tiempo de envejecimiento para M03.	24

Resumen

Los puntos cuánticos son estructuras a los que se les ha reducido todas las dimensiones espaciales a unos cuantos nanómetros. Como resultado de ello, las propiedades opto-electrónicas pueden ser sintonizadas. Gracias a esta sintonización, estos materiales pueden ser utilizados en diferentes aplicaciones tales como marcadores biológicos, luminarias LED, entre otras.

Trabajos de caracterización óptica de puntos cuánticos se han realizado previamente a nivel mundial, incluyendo en el Laboratorio de Espectroscopia Óptica, de la Universidad de El Salvador. Por ejemplo, en dicho laboratorio se han sintetizado puntos cuánticos de CdS, carbono grafeno, CdTe y CdSe. Sin embargo algunas de las propiedades estudiadas, aun se encuentran en discusión.

Por esto, el presente trabajo está enfocado en la síntesis y caracterización óptica de uno de esas nanoestructuras, en específico, de puntos cuánticos coloidales de CdSe. En los espectros de fotoluminiscencia se observaron dos bandas de emisión predominantes. La naturaleza de la banda más energética, puede ser atribuida a emisión por recombinación de excitones libres y la banda a menor energía puede estar asociada a recombinación de excitones ligados a defectos en la superficie del material. Además, se realizó un estudio temporal de las propiedades ópticas. Se observó un incremento en el tamaño de las nanoestructuras para tiempos cortos y una disminución del tamaño para tiempos largos de envejecimiento. Finalmente se encontró que el corrimiento de Stokes disminuye para tiempos de envejecimiento cortos y aumenta para tiempos largos.

Introducción

En el presente trabajo, se realizó una caracterización óptica de nanoestructuras denominadas puntos cuánticos (QDs: *Quantum Dots*). Los portadores de carga en los QDs son confinados en las tres dimensiones espaciales en la escala de los nanómetros. Este confinamiento permite que cambien las características ópticas y eléctricas respecto al *bulk*. Estos materiales son de gran interés, porque pueden ser utilizados en muchas aplicaciones tales como marcadores biológicos, en el desarrollo de láseres, celdas solares de alta eficiencia y luminarias LED, entre otras. [1–6], Debido a ello, las propiedades opto-electrónicas de estos materiales son investigadas intensivamente a nivel mundial. Por ejemplo, para nanoestructuras de CdSe se han realizado estudios del comportamiento temporal de estas propiedades, para tiempos cortos de envejecimiento [7–9]. Además, en el Laboratorio de Espectroscopia Óptica de la Universidad de El Salvador, se han presentado trabajos previos sobre estos materiales. Por ejemplo, síntesis y caracterización óptica de estas nanoestructuras, caracterización óptica de defectos superficiales y cambio en el corrimiento de Stokes causado por el cambio de ligandos, entre otros trabajos [10–12]. Sin embargo, existen otras propiedades que aún no han sido estudiadas a profundidad, como el origen de las bandas en los espectros de fotoluminiscencia y un análisis temporal de las propiedades de las bandas en los espectros de absorción y fotoluminiscencia, que serán el objeto en el presente trabajo.

Este documento se estructura en las siguientes partes. En el capítulo 1, se presenta la teoría básica que incluye un estado del conocimiento. Luego, en el capítulo 2 se describe la metodología empleada. Finalmente, en el capítulo 3 y 4 se presentan los resultados, discusión y conclusiones, así como algunas recomendaciones para trabajos futuros.

Capítulo 1

Fundamento teórico

En este capítulo, se presenta teoría básica de semiconductores. Se describen sus propiedades estructurales, electrónicas y ópticas. Además, se estudia el comportamiento de dichas propiedades, al reducir sus dimensiones espaciales. Finalmente, se escribe un resumen del estado del conocimiento.

1.1. Semiconductores

1.1.1. Propiedades estructurales

Los semiconductores, son materiales que pueden ordenarse en distintos sistemas cristalinos, tales como hexagonal, cúbica y tetragonal, entre otras [13]. Un ejemplo de estos semiconductores, es el seleniuro de cadmio (CdSe), que pertenece al grupo II-VI, para el cual está reportado [14] que puede cristalizar en la estructura de wurtzita (sistema cristalino hexagonal), como se esquematiza en la figura 1.1 y en la estructura blenda (sistema cristalino cúbico), como se esquematiza en la figura 1.2.

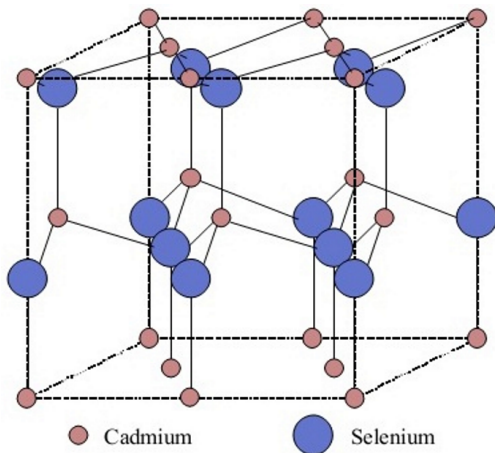


Figura 1.1: Estructura wurtzita del CdSe [14].

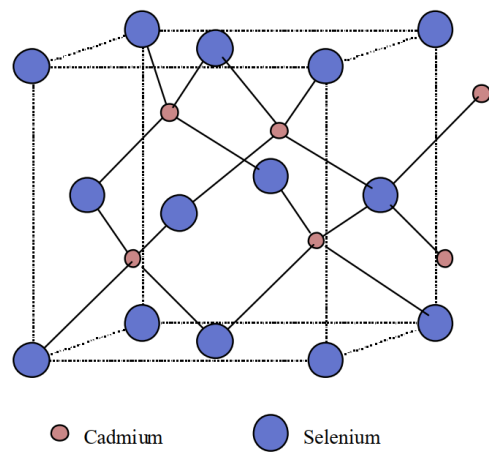


Figura 1.2: Estructura blenda del CdSe [14].

1.1.2. Propiedades electrónicas

Los electrones en un solo átomo tienen valores discretos de energía. Sin embargo, si acercamos varios átomos, reduciendo la distancia inter atómica como se muestra en la figura 1.3, estos valores

discretos de energía se dividen formando bandas de energía continua [15]. En la figura 1.4, se muestran resultados de cálculos de bandas electrónicas y densidad de estados para el CdSe wurtzita, utilizando la Teoría de Densidad Funcional [16].

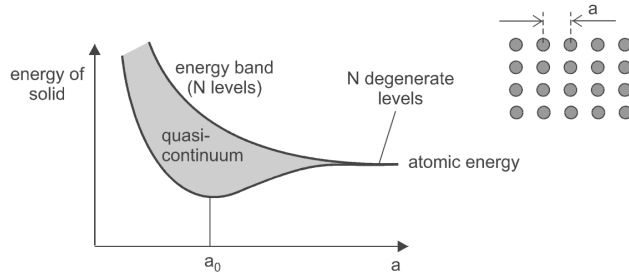


Figura 1.3: Al reducir distancia inter atómica, se producen bandas de energía [15].

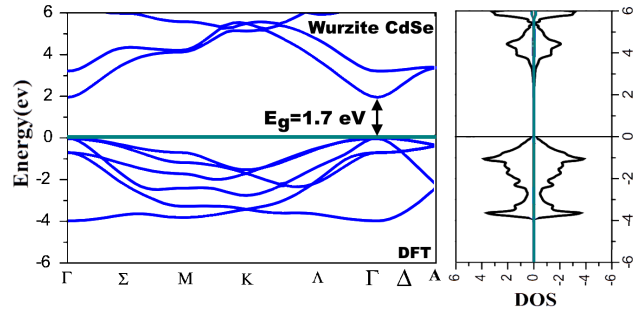


Figura 1.4: Bandas electrónicas (*izquierda*) y densidad de estados (*derecha*) para CdSe con estructura wurtzita. Modificada de Abassi *et al.* [16].

La figura 1.5, es un acercamiento alrededor del punto Γ . Las bandas con valores positivos de energía se les conoce como bandas de conducción y las bandas con valores negativos de energía representan bandas de valencia. La flecha simbolizada con E_g , se le conoce como banda prohibida ó *band gap*. El punto Γ , conocido como el centro de la zona de Brillouin, es importante debido a que, es donde existe la mayor probabilidad que ocurran los procesos opto-electrónicos más importantes. La configuración en la cual el mínimo de la banda de conducción se encuentre exactamente sobre el máximo de la banda de valencia se le conoce como “band gap directo”. La mayoría de los semiconductores del tipo III-V y II-VI poseen esta configuración. Los semiconductores con band gap directo, son de gran interés, debido a que tienen una fuerte absorción y emisión óptica a energías cercanas a ese punto. Para el caso del CdSe con estructura wurtzita, tiene un band gap directo con valor de 1.7 eV, como se muestra en el gráfico de la figura 1.4.

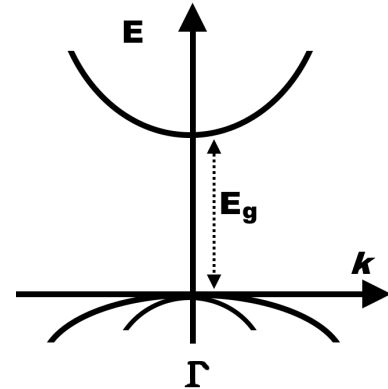


Figura 1.5: Energía cercana al punto Γ .

1.1.3. Propiedades ópticas

Las transiciones electrónicas mostradas en la figura 1.6, nos ayudarán a comprender los fenómenos de absorción y fotoluminiscencia. La flecha de *a* hacia *b* representa el salto de un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. Luego el electrón pierde energía por relajaciones vibracionales, hasta el mínimo de la banda de conducción, como se muestra desde *b* hasta *c*. Finalmente ocurre la fotoluminiscencia, es decir, el electrón se recombina con el hueco, con la emisión de un fotón con energía igual a E_g , como se muestra desde *c* hasta *a*. Un espectro de absorción típico para el semiconductor CdSe se muestra en la figura 1.7.

Se observa un máximo alrededor de 712 nm (1.7 eV), valor cercano a E_g [17].

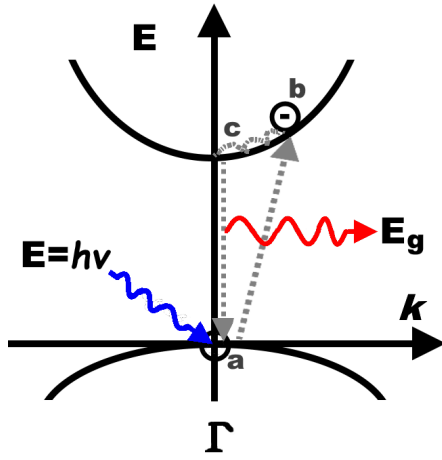


Figura 1.6: Transiciones electrónicas en semiconductores.

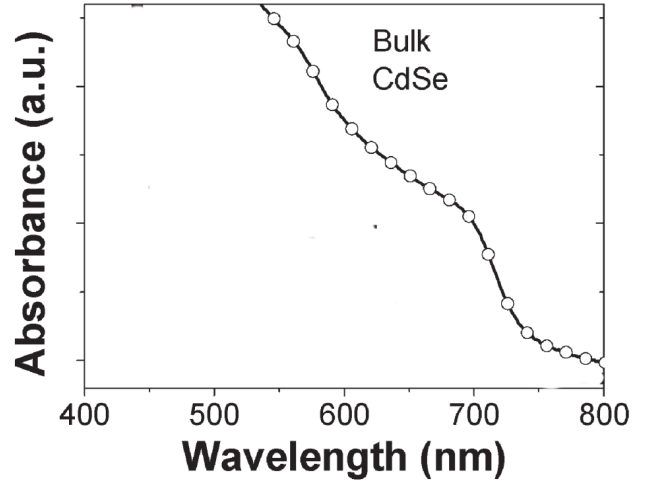


Figura 1.7: Espectro de absorción del semiconductor CdSe. Modificada de Jasieniak *et al.* [17].

1.1.4. Excitones

A la interacción coulombiana entre el electrón con carga negativa y al hueco con carga positiva se le conoce como “*excitón*” [18]. Los espectros de absorción y de fotoluminiscencia se pueden explicar utilizando estados del modelo excitónico, utilizando la siguiente expresión

$$E_{ex}(n) = E_g - \frac{R^*}{n^2} \quad (1.1)$$

Donde E_g es el band gap y R^* es la energía de ligadura del excitón, dado por

$$R^* = \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \quad (1.2)$$

Donde, \hbar es la constante de Planck reducida, n es un entero, μ es la masa reducida del par electron-hueco, ϵ y ϵ_0 es la permitividad del material y del vacío, respectivamente [13]. En la figura 1.8 se representa la energía respecto al vector de onda del centro de masa de la unión entre electrón-hueco (\mathbf{K}). Donde $n = 1$ representa el primer nivel excitónico, llamado energía del excitón (E_{ex}). En la figura 1.9 se muestra el excitón de *Frenkel* cuya distancia relativa entre el hueco y el electrón es corta, cercana a pocas veces el parámetro de red, con interacción coulombiana grande. Además se muestra el excitón de *Wannier-Mott*, con distancia relativa del hueco y el electrón mucho más grande que el parámetro de red del cristal, con interacción coulombiana débil. Este último es encontrado comúnmente en los semiconductores [19].

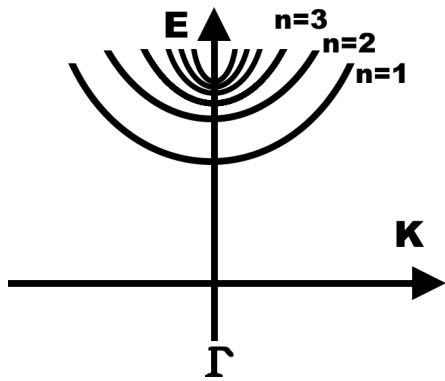


Figura 1.8: Diagrama de energía en el modelo excitónico.

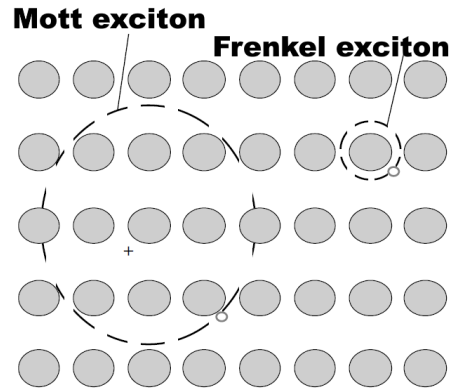


Figura 1.9: Excitón de Wannier-Mott y excitón de Frenkel [19].

1.2. Semiconductores de baja dimensión

En la presente sección, se estudiará el comportamiento de las propiedades ópticas y electrónicas de los semiconductores al confinar a los portadores de carga, como efecto de la reducción de las dimensiones espaciales del material.

1.2.1. Confinamiento espacial de portadores de carga (propiedades electrónicas)

En la figura 1.10, se representan la reducción de las dimensiones espaciales del material en cero, una, dos y tres dimensiones espaciales y su correspondiente densidad de estado. Se observa que en el literal e) la densidad de estados en el material es un continuo. Sin embargo, valores discretos de energía se observan en el literal h) para materiales con sus tres dimensiones espaciales reducidas, evidenciando de esta manera la discretización de la energía [20]. Al material de la figura 1.10 h), se le conoce como punto cuántico.

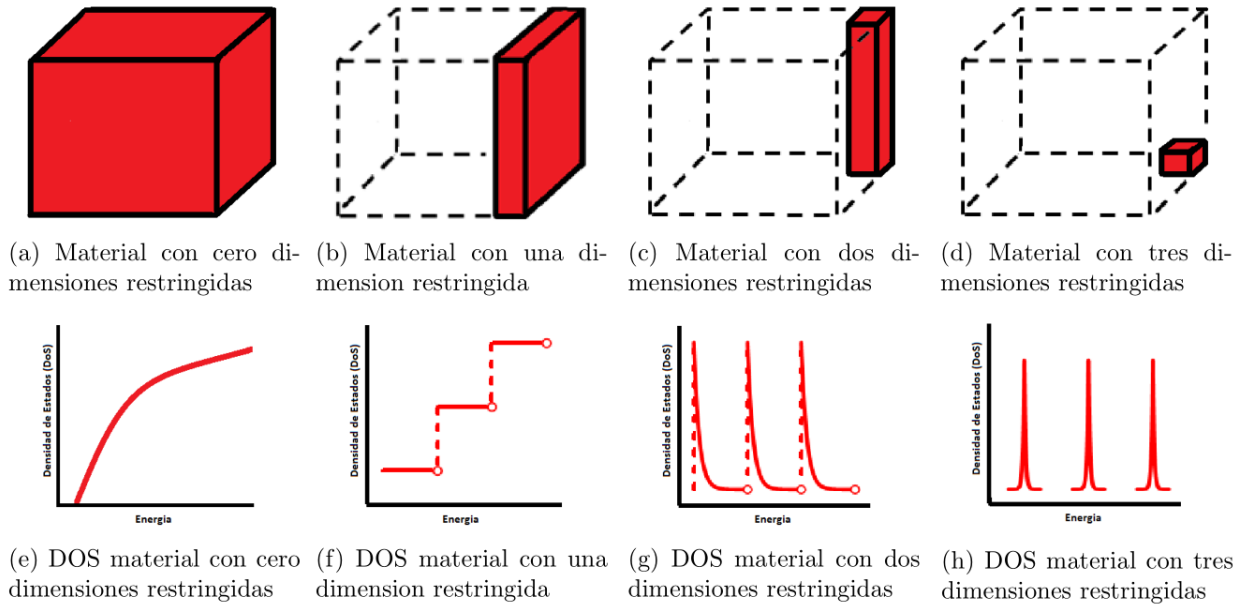


Figura 1.10: Semiconductor con a) cero, b) una, c) dos y d) tres dimensiones espaciales reducidas. De e) hasta h) sus respectivas densidades de estados al confinar a los portadores de carga [20].

1.2.2. Propiedades ópticas

Uno de los efectos directos de la reducción de todas las dimensiones espaciales en el semiconductor es el efecto de confinamiento cuántico. En la figura 1.11 se muestran espectros de absorción de puntos cuánticos de CdSe. Es evidente la sintonización del máximo de absorción en función del tamaño de las nanoestructuras [10]. Efecto similar es observado para el espectro de fotoluminiscencia como se muestra en la figura 1.12. A la diferencia en energía del máximo en el espectro de absorción y el máximo en el espectro de fotoluminiscencia es conocido como corrimiento de Stokes.

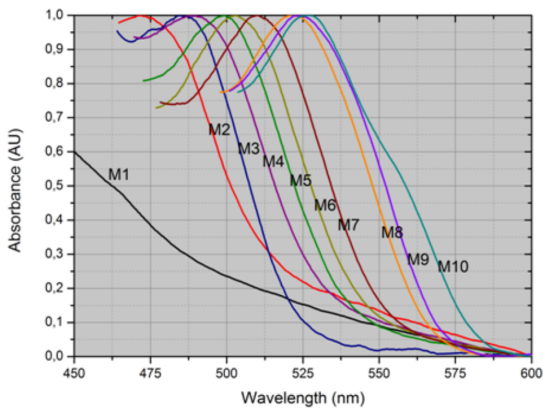


Figura 1.11: Efecto de confinamiento cuántico en espectros de absorción de QDs de CdSe [10].

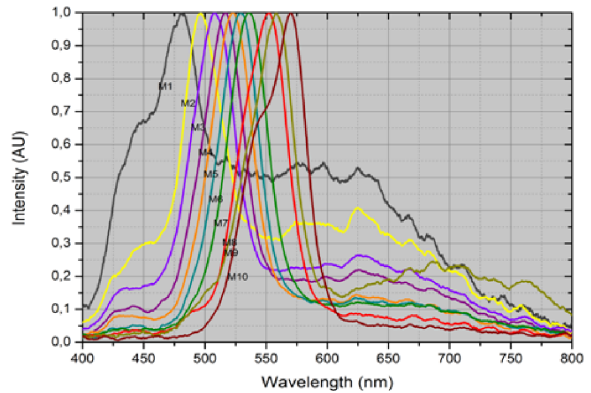


Figura 1.12: Efecto de confinamiento cuántico en espectros de fotoluminiscencia de QDs de Cd-Se [10].

1.2.3. Fabricación de puntos cuánticos

Existen muchos métodos para la fabricación de estas nanoestructuras utilizando técnicas físicas. Entre las más importantes podemos mencionar la deposición por bombardeo (*sputtering deposition*), deposición de láser pulsado (*PLD*), epitaxia de haces moleculares (*MBE*), ablación láser, entre otras. También, existen varias técnicas de fabricación por métodos químicos. Por ejemplo, descomposición térmica, sol-gel, intercalación e intercambio iónico, entre otras [13, 21–27].

1.3. Antecedentes y estado del conocimiento

Es importante conocer el origen de las bandas en los espectros de absorción y de fotoluminiscencia de los puntos cuánticos. Esta información nos ayudará a controlar sus propiedades según la aplicación en las que sean utilizadas estas nanoestructuras. Debido a esto, se han realizado diversos estudios para comprender el origen de dichas bandas. Por ejemplo, en la figura 1.13, se muestra el resultado obtenido por Wang *et al.* [28]. Los autores presentan cálculos de máximos de absorción de QDs de CdSe, utilizando dos modelos teóricos, el Método de Masa Efectiva (EMA: *Effective Mass Approximation*, línea sólida) y el Método del Pseudopotencial Semi-Empírico (SEPM: *Semi-Empirical Pseudopotential Method*), tomando en cuenta el término coulombiano (cruces) y no tomando en cuenta el término (círculos sólidos). Estos resultados fueron comparados con datos experimentales de máximos de absorción de QDs de CdSe obtenidos por Murray *et al.* (rombos vacíos) [27]. Debido a la buena concordancia de los resultados utilizando SEPM que toma en cuenta el término coulombiano, Wang afirma que los máximos de absorción predominantes, podrían ser atribuidos a transiciones de excitones libres.

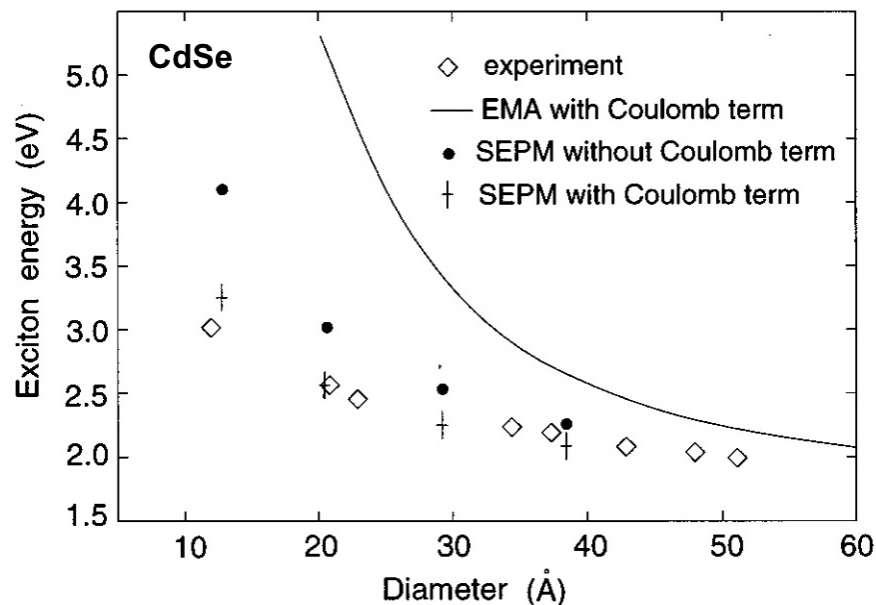


Figura 1.13: Datos experimentales de máximos de absorción en comparación con cálculos realizados por Wang *et al.* utilizando EMA y SEPM [28].

La creación de excitones libres (E_L) en un semiconductor es directamente proporcional a la intensidad de excitación de la fuente de luz. Sin embargo, para generar excitones ligados a estados

de defectos (E_D) existirá saturación, debido a que existe un número limitado de defectos en el semiconductor. Debido a este comportamiento es posible determinar la naturaleza de las bandas en los espectros de fotoluminiscencia en un gráfico de intensidad de emisión (I_{em}) respecto a la intensidad de excitación (I_{ex}), como el mostrado en la figura 1.14. Esta técnica ha sido utilizada por diversos autores para determinar la naturaleza de las bandas de emisión en espectros de fotoluminiscencia [29–33].

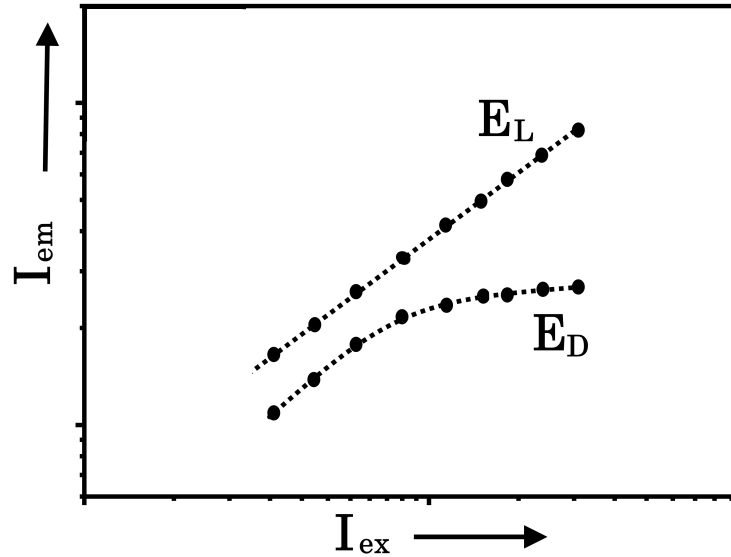


Figura 1.14: Relación entre intensidad de emisión respecto a la intensidad de excitación.

Existen muchas técnicas experimentales para determinar el tamaño de los puntos cuánticos. Por ejemplo, la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM: *Atomic Force Microscopy*), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM: *Transmission Electron Microscopy*), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM: *Scanning Electron Microscopy*), entre otras. Estas técnicas requieren equipos de alto costo financiero. Sin embargo, existen diversas técnicas semi-empíricas validadas para estimar los tamaños de las nanopartículas. Por ejemplo, la propuesta planteada por Yu *et al.* [34]. En la figura 1.15 se observa una curva de ajuste propuesta por los autores, aplicada a resultados experimentales de tamaños de nanoestructuras de CdSe reportados por varios autores que los obtuvieron con TEM, SEM, entre otras técnicas. El respectivo polinomio semi-empírico se muestra en la ecuación 1.3

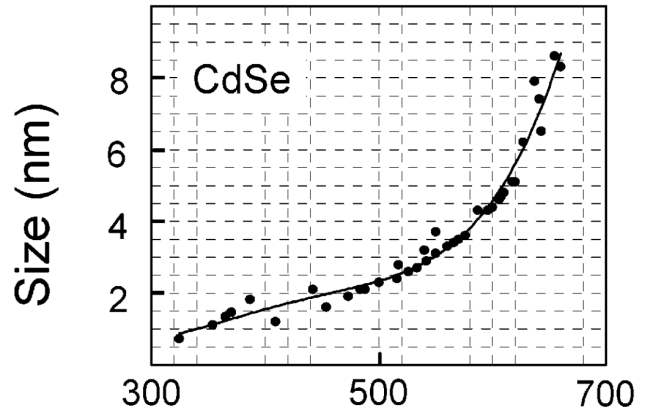


Figura 1.15: Curva semi-empírica para la estimación de tamaño de puntos cuánticos de CdSe obtenida por Yu *et al.* [34].

$$D = (1.6122^{-9})\lambda^4 - (2.6575^{-6})\lambda^3 + (1.6242^{-3})\lambda^2 - (0.4277)\lambda + (41.57) \quad (1.3)$$

Donde D es el diámetro (en nm) y λ es el primer máximo de absorción (en nm).

Existen factores que causan que las bandas en los espectros de absorción y fotoluminiscencia cambien con el transcurso del tiempo. Entre estos se encuentra el efecto Ostwald y la oxidación de las nanoestructuras. Así que, se han realizado estudios que analizan dichos factores. Por ejemplo, el trabajo reportado por Bhattacharjee *et al.* para puntos cuánticos coloidales de CdSe [9]. Los autores tomaron espectros de absorción en un periodo de tiempo de cinco semanas. En la figura 1.16, se observa un aumento en la longitud de onda del máximo de absorción, conforme transcurre el tiempo de envejecimiento. Los autores atribuyen este comportamiento al efecto Ostwald, es decir, cristales de menor tamaño se unen a cristales mas grandes, incrementando su tamaño [35]. Resultados similares reportan para máximos de fotoluminiscencia.

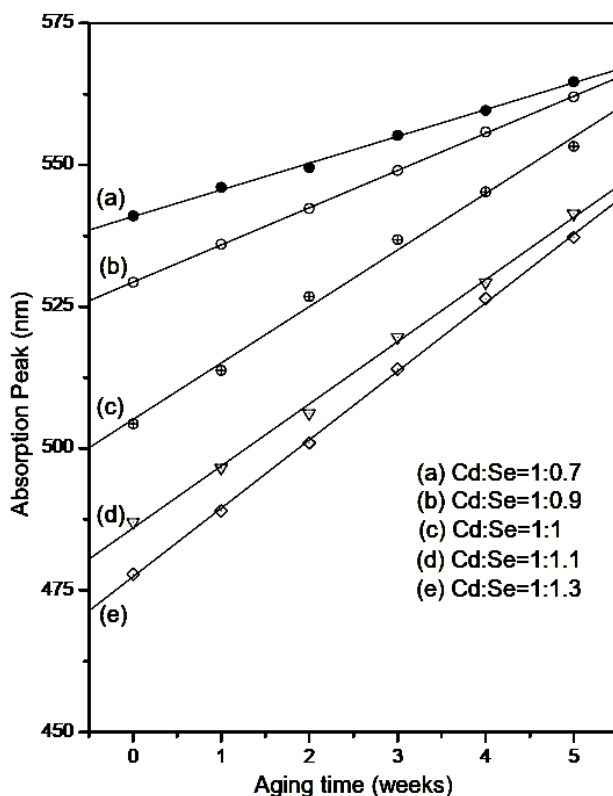


Figura 1.16: Máximo de absorción con respecto al tiempo envejecimiento para QDs de CdSe [9].

También, se han presentado reportes sobre degradación de nanoestructuras por oxidación. Por ejemplo, el trabajo sobre puntos cuánticos coloidales de CdSe presentado por Liu *et al.* [8]. Los autores exponen una muestra de estas nanoestructuras a la luz solar y al aire libre en un periodo de 30 días. Toman espectros de absorción y de fotoluminiscencia al inicio y al final de este periodo de

tiempo. En la figura 1.17, se observa que las bandas sufren un corrimiento al azul. El tamaño de las nanoestructuras se reduce en un rango entre 2.3 nm y 1.65 nm. Además, reportaron una sustancia precipitada en el fondo del recipiente que contiene la muestra. Utilizando la técnica de Difracción de Rayos-X se determinó que dicha sustancia era SeO_2 . Los autores proponen que la reducción del tamaño de las nanoestructuras, es debido a la oxidación de los puntos cuánticos con la formación y desprendimiento de SeO_2 . Un estudio similar de oxidación fue previamente reportado por Katari *et al.* [7].

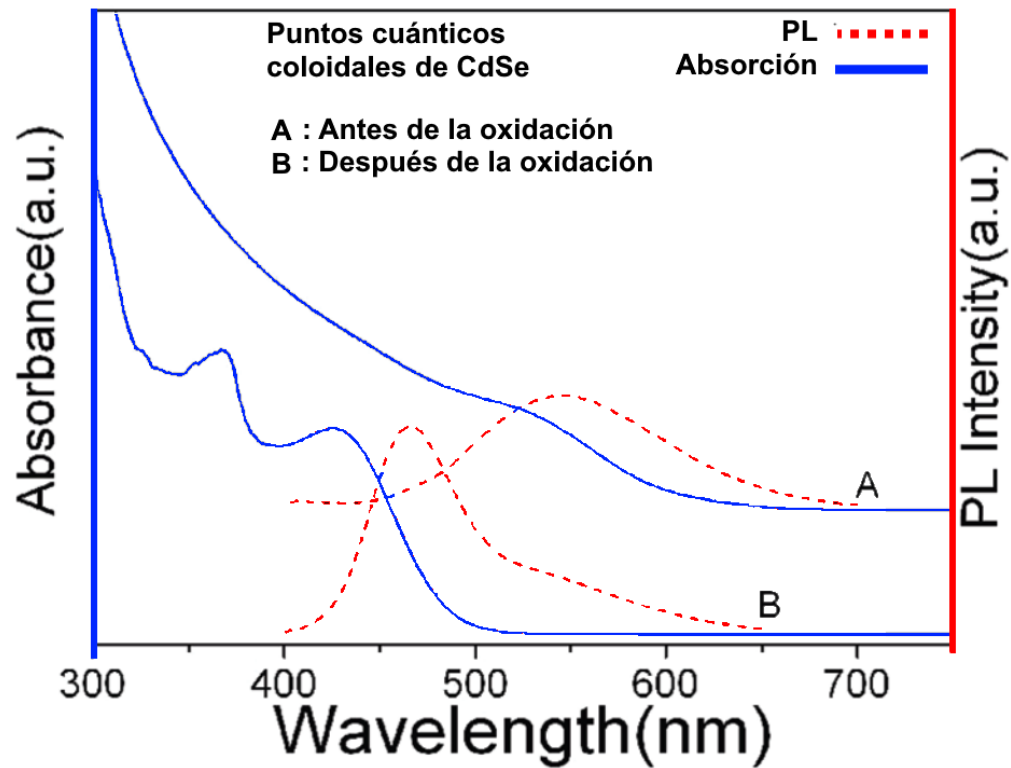


Figura 1.17: El tamaño de puntos cuánticos de CdSe se reduce por oxidación. Modificada de Liu *et al.* [8].

Capítulo 2

Metodología

En este capítulo se describirá la fabricación de los puntos cuánticos, el equipo y las técnicas experimentales utilizadas.

2.1. Síntesis de muestras

Para el desarrollo del presente trabajo, se fabricaron puntos cuánticos de seleniuro de cadmio, con la técnica de descomposición térmica propuesta por La Mer [22, 24–27], por ser una técnica de bajo costo financiero. Se utilizó la marcha química planteada por E. Boatman *et al.* [23]. En la figura 2.1 (A) se muestra un esquema del montaje experimental para la fabricación. Se preparó una solución sobresaturada de selenio (Se), que consiste en una mezcla de 30 mg de Se, 5 mL de 1-Octadeceno (ODE) y 0.4 mL de trioctilfosfina (TOP), hasta disolver el Se por completo. Por otra parte, se preparó una solución sobresaturada de Cadmio (Cd), que consiste en una mezcla de 13 mg de óxido de cadmio (CdO), 0.6 mL de ácido oleico (AO) y 10 mL de ODE. Esta solución se llevó a 225 °C. Cuando la solución alcanzó esa temperatura, se agregó 1 mL de la solución de Se, inmediatamente se extrajeron muestras de aproximadamente 1 mL de la solución de CdSe, en intervalos de tiempos determinados (tiempos de extracción presentados en los resultados). En la figura 2.1 (B), se muestra un gráfico de la concentración de precursores con respecto al tiempo en la síntesis. En el instante de la inyección de la solución sobresaturada de Se, inicia un proceso corto de nucleación y un crecimiento de los cristales por proceso Ostwald. El tamaño de los QDs depende del tiempo de retiro de la muestras de la fuente de calor desde el instante de la nucleación.

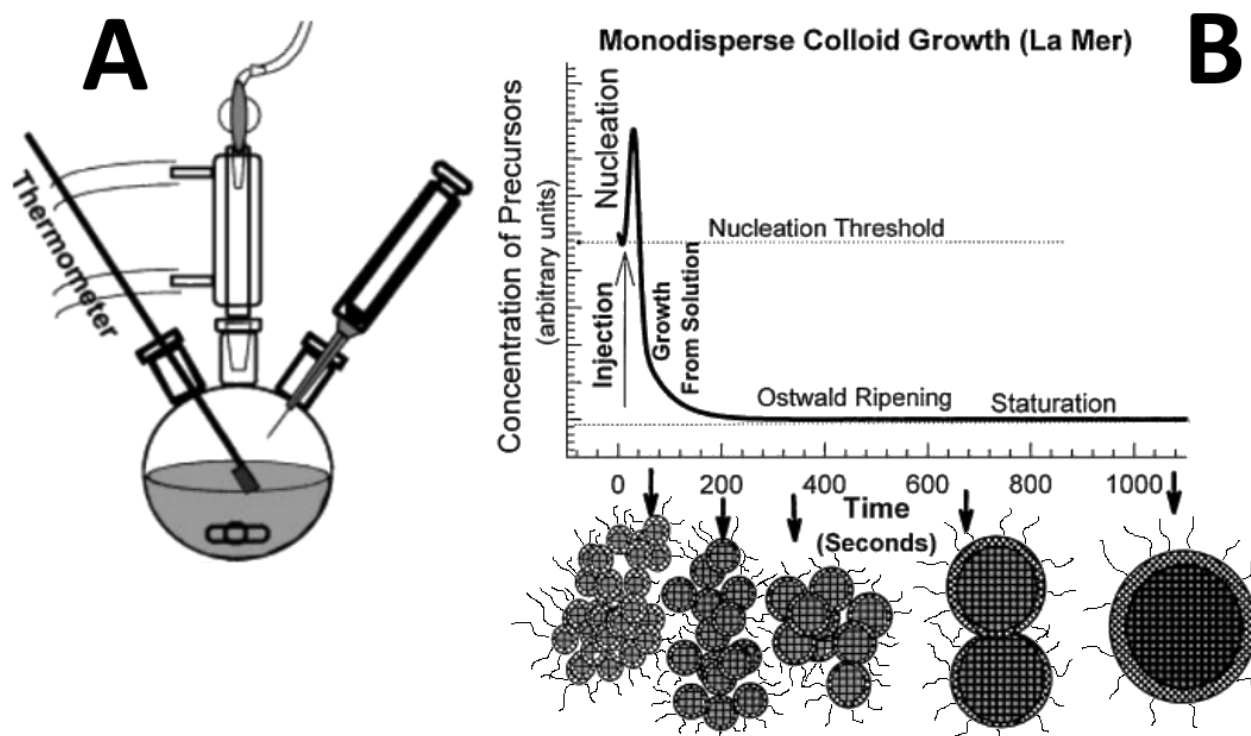


Figura 2.1: (A) Esquema del montaje experimental de síntesis (B) Esquema de la nucleación y crecimiento de QDs. Figura modificada de Murray *et al.* [22].

2.2. Técnicas experimentales

2.2.1. Espectroscopia de absorción

La absorción de luz es regida por la ley de Beer-Lambert [36]. La intensidad inicial de la luz (I_0) es transmitida (I) a través del material. Así que, la absorción de la luz se puede caracterizar por medio de la absorbancia que se puede expresar como $A(\lambda) = \log(I_0/I)$. Un esquema del montaje experimental para obtener espectros de absorción se muestran en la figura 2.2. La fuente de excitación debe ser luz continua. Se utilizó una fuente de luz de Deuterio-Tungsteno, de la marca Ocean Optics, modelo DT-MINI-2GS, con un rango espectral entre 200 nm y 800 nm. La luz es transmitida utilizando fibra óptica de la marca Ocean Optics modelo QP200-2-UV-VIS, con una eficiencia de 80% en el rango del presente estudio. Parte de la luz es absorbida por la muestra y otra parte es transmitida utilizando otra fibra óptica en la misma dirección que la luz incidente hacia un espectrógrafo. La luz es descompuesta en sus longitudes de onda y convertida de analógica a digital en el convertidor analógico-digital. La información es transferida a una computadora para su análisis. Para esto, utilizó un espectrógrafo de la marca Ocean Optics, modelo USB4000-UV-VIS, cuyo rango espectral se encuentra entre 200-850 nm, con resolución aproximada de 1.5 nm, con un ángulo blaze de 300 nm, el diámetro de la rendija de entrada es de 25 μm , con diseño tipo Czerny-Turner cruzado, con un arreglo lineal de detectores de silicio y convertidor analógico-digital modelo Toshiba TCD1304AP [37].

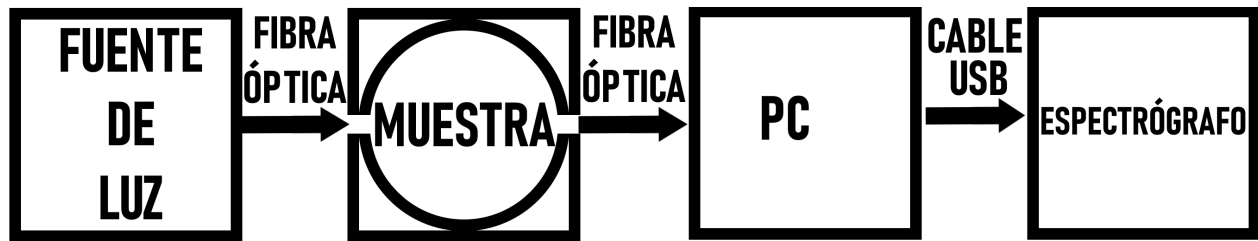


Figura 2.2: Diagrama del montaje experimental de absorción.

2.2.2. Espectroscopia de fotoluminiscencia

El diagrama del montaje experimental para obtener espectros de fotoluminiscencia se muestra en la figura 2.3. Se necesita luz de excitación discreta. En el presente trabajo, se utilizó un LED de 395 nm. La luz es transmitida a través de una fibra óptica QP200-2-UV-VIS hacia la muestra. La muestra absorbe y emite luz en todas las direcciones. Parte de esta luz emitida, es colectada con una fibra óptica a un ángulo de 90° respecto a la dirección de la luz incidente y transferida hacia un espectrógrafo. La luz es descompuesta en sus longitudes de onda y convertida de analógica a digital en el convertidor analógico-digital. La información es transferida a una computadora para su análisis. Para esto, utilizó un espectrógrafo de la marca Ocean Optics modelo USB4000-FL, su rango espectral se encuentra entre 350-1000 nm, la resolución es aproximadamente 10 nm, con un ángulo blaze de 500 nm, el diámetro de la rendija de entrada es de $25 \mu\text{m}$ [37]. El diseño de este espectrógrafo y el arreglo de detectores, es similar al utilizado en la técnica de absorción.

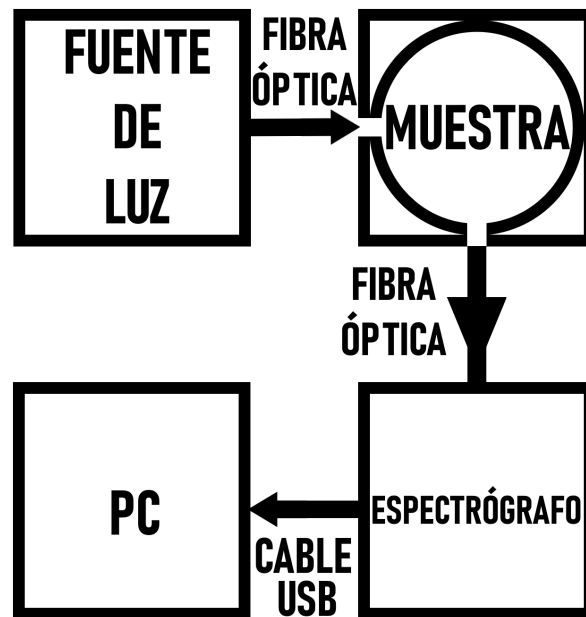


Figura 2.3: Diagrama del montaje experimental de fotoluminiscencia.

2.2.3. Espectroscopia de fotoluminiscencia resonante

El montaje experimental para obtener espectros de fotoluminiscencia resonante (*Resonant Photoluminescence: RPL*), es similar al mostrado en la figura 2.3. Sin embargo, la fuente de excitación

fue un laser de la marca Stellar Net con longitud de onda de 532 nm, con potencia máxima de 200 mW. La intensidad de excitación se reguló con un filtro de densidad neutra variable de la marca Edmun Optics (54-082). La luz es enfocada hacia la muestra con un objetivo de microscopio de la marca Olympus, modelo 1-U2B227, con una magnificación de 40x, distancia focal 4.5 mm. El diámetro del spot obtenido es de 500 μm aproximadamente. Además se utilizó un medidor de potencia de la marca Edmun Optics (12-394), rango desde 5 μW hasta 1 W.

Capítulo 3

Análisis y discusión de resultados

En el presente capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos en este trabajo. Se inicia con una descripción de las muestras, luego se presentan los espectros obtenidos de absorción y fotoluminiscencia. Además se incluye una discusión del origen de las bandas en los espectros de fotoluminiscencia. También se presenta el resultado de la estimación de los tamaños de las nanoestructuras. En la siguiente sección, se discute resultados del comportamiento del corrimiento de Stokes y finalmente se realiza un análisis temporal de las propiedades ópticas de los puntos cuánticos sintetizados.

3.1. Espectros de absorción y de fotoluminiscencia

En la figura 3.1 se observan once muestras de puntos cuánticos en solución coloidal. Estas fueron etiquetadas desde M01 hasta M11, de menor a mayor tiempo de extracción en el momento de la síntesis (tiempos en tabla 3.1). En la parte superior de la imagen, se muestran bajo luz visible y en la parte inferior, se muestra bajo excitación ultravioleta (UV). Se puede observar un cambio en los colores bajo excitación UV. De izquierda a derecha, desde un color violeta claro, luego un color verde y finalizando con un color rojo claro.

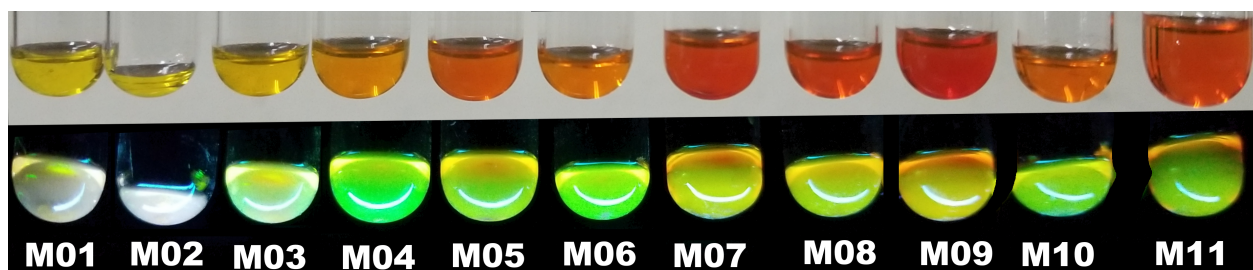


Figura 3.1: Resultado de síntesis de semiconductores puntos cuánticos coloidales de CdSe. De izquierda a derecha, de menor a mayor tiempo de extracción. Expuestas a luz visible (*arriba*) y a luz ultra violeta (*abajo*).

En la figura 3.2, se observa el espectro de absorción (AB) para las once muestras, tomados cinco días posterior a la síntesis. La flecha azul señala un desplazamiento hacia mayor longitud de

onda del primer máximo de absorción al aumentar el tiempo de extracción en el momento de la síntesis (ver Tabla 3.1), este comportamiento es llamado efecto de confinamiento cuántico. Por lo tanto, las nanoestructuras sintetizadas podrían ser utilizadas en aplicaciones en las que se requieran sintonización de la energía. Es de observar que la separación en longitud de onda entre las últimas muestras obtenidas es pequeña. Este mismo comportamiento fue observado en los espectros de fotoluminiscencia (PL) tomados cinco días posterior a la síntesis, tal como muestra en la figura 3.3. En todos los espectros de PL, se observan al menos dos bandas de emisión predominantes. Todos los espectros fueron normalizados a la banda más intensa. Resultados similares han sido reportados por otros autores [10–12].

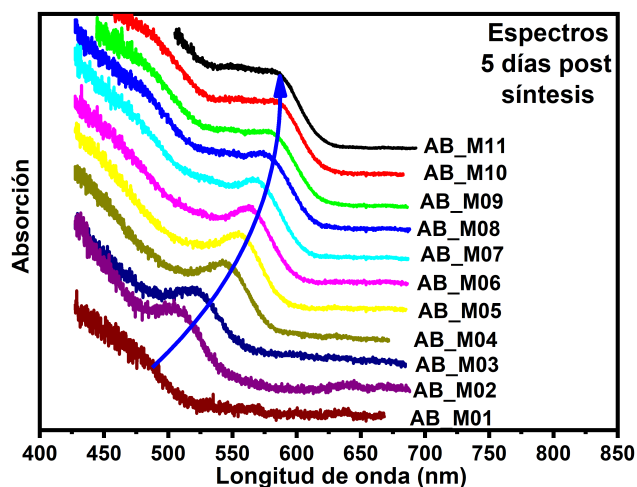


Figura 3.2: Espectros de absorción de puntos cuánticos coloidales de CdSe obtenidos. Se observa el efecto de confinamiento cuántico.

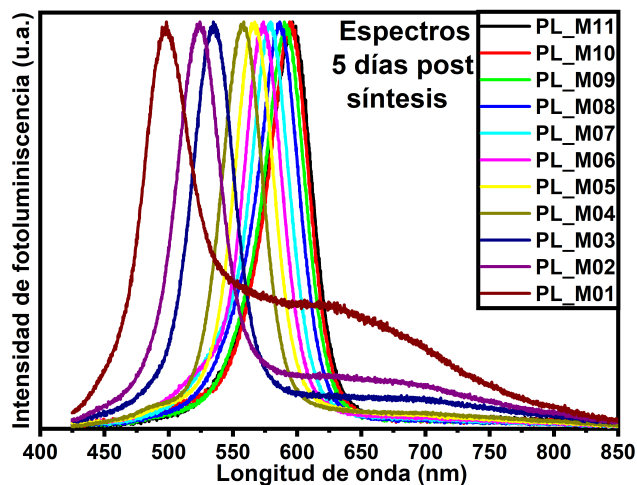


Figura 3.3: Espectros de fotoluminiscencia de puntos cuánticos coloidales de CdSe obtenidos. Se observa el efecto de confinamiento cuántico.

3.2. Origen de bandas

Es importante conocer el origen de las dos bandas de emisión predominantes en los espectros de fotoluminiscencia presentados en la figura 3.3. Por esto, se ha realizado un estudio del comportamiento de la intensidad de emisión de estas bandas al aumentar la potencia de excitación con la técnica de RPL. En el gráfico de la figura 3.4 se pueden observar 3 máximos de emisión etiquetados como $E1$, $E2$ y $E3$. En la figura 3.5 se presenta un gráfico logaritmo-logaritmo de intensidad de la emisión respecto a potencia de excitación. Se pueden observar tres rectas cuyo valor de pendiente se acerca a la unidad para $E1$ y $E2$ con un valor de 0.98 para ambas, sin embargo menor a la unidad para $E3$ con un valor de 0.75. Por lo tanto, las bandas $E1$ y $E2$ podrían estar asociadas a recombinación de excitones libres, ya que que el valor de la pendiente es aproximadamente la unidad. Por otro lado, la banda $E3$ podría estar asociada a recombinaciones de excitones ligados a defectos en la superficie de la nanoestructura, debido a que, el valor de la pendiente obtenida es menor a la unidad. Es importante mencionar que la banda $E2$, no fue observada en los espectros en la figura 3.3. Basado en el hecho que la hemos asociado a una recombinación de excitones libres, posiblemente se deba a otra distribución de tamaño. Sin embargo, es importe continuar su estudio.

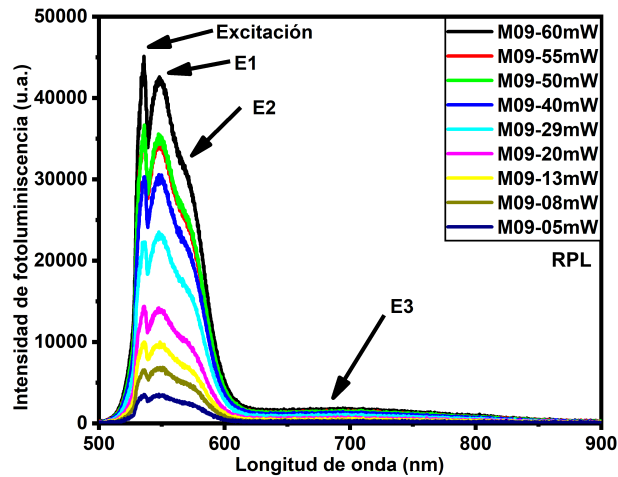


Figura 3.4: Intensidad de emisión para varios valores de potencia de excitación.

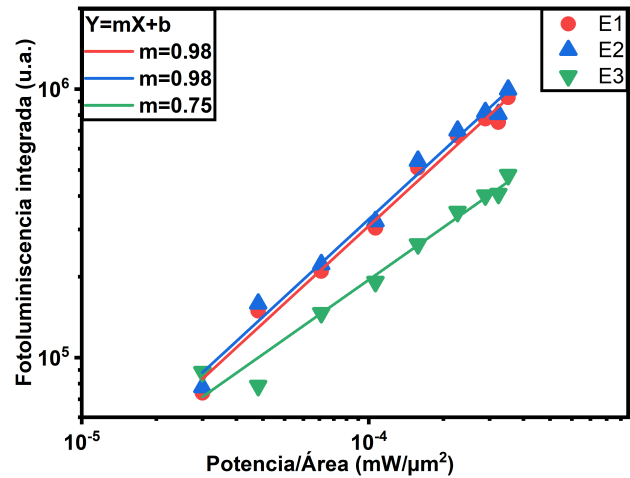


Figura 3.5: Tendencia lineal con diferentes pendientes en la relación de intensidad de emisión con respecto a la potencia de excitación.

3.3. Estimación de tamaño de puntos cuánticos

Para la estimación de los tamaños de las nanoestructuras se utilizó el polinomio semi-empírico de la ecuación 1.3. Se han obtenido nanoestructuras con diámetros dentro de un rango entre 2.1 nm y 4.2 nm, mostrados en la tabla 3.1. En la figura 3.6 se muestran los tamaños de las nanoestructuras sintetizadas en este trabajo (*puntos azules*) en comparación con los obtenidos por otros autores. El rango de tamaños obtenido en este trabajo, es superior al reportado por D. Vásquez (*triángulos rojos*) [10]. Sin embargo, es menor al reportado por Murray *et al.* (*cuadros verdes*) [27]. Otro resultado importante a resaltar de la figura 3.6, es que se observa una diferencia de tamaños significativa entre las muestras mas pequeñas y tamaños muy similares para nanoestructuras mas grandes.

Muestra	Tiempo de extracción (s)	Máximo de absorción (nm)	Diámetro (nm)
M01	3	474.7	2.1
M02	8	507.0	2.4
M03	13	522.8	2.6
M04	28	548.9	3.0
M05	40	559.5	3.2
M06	53	566.1	3.4
M07	65	572.5	3.6
M08	89	581.3	3.9
M09	106	585.4	4.0
M10	157	590.3	4.2
M11	180	590.7	4.2

Cuadro 3.1: Diámetro de QDs de CdSe, dependiente del tiempo de extracción.

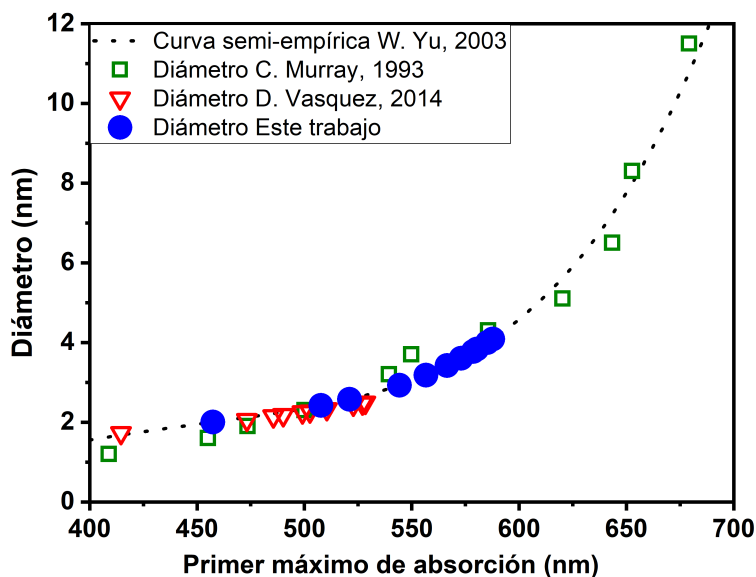


Figura 3.6: Tamaños de QDs de CdSe obtenidos en comparación con los reportados por otros autores [10, 27, 34].

3.4. Corrimiento de Stokes

En la figura 3.7 se muestra la comparación de los espectros de absorción y de fotoluminiscencia (5 días post síntesis), en los ejes verticales se tiene la absorción y la intensidad de PL y en el eje horizontal es la longitud de onda. Se observa que ambos espectros se desplazan al rojo conforme incrementa el tamaño de la nanoestructura, sin embargo es importante estudiar el valor del corrimiento de Stokes.

En la figura 3.8 se muestran los resultados del valor del corrimiento de Stokes, respecto al tamaño de las nanopartículas. Se observa que a medida incrementa el tamaño de la nanoestructura, el corrimiento de Stokes disminuye. Este resultado se podría entender utilizando el diagrama en la figura 3.9. Existe mayor probabilidad que una transición ocurra entre el estado base a un estado excitado del electrón como lo indica la flecha azul. Luego ocurre un proceso de relajación entre estados vibracionales, con transiciones no radiativas. Finalmente, es más probable que ocurra una transición desde el estado vibracional de menor energía, hasta el estado base con la recombinación del electrón con el hueco y con ello la emisión de un fotón como lo indica la flecha roja. Los estados vibracionales podrían separarse entre sí al reducir el tamaño de la nanoestructura, como sucede en los estados excitados del

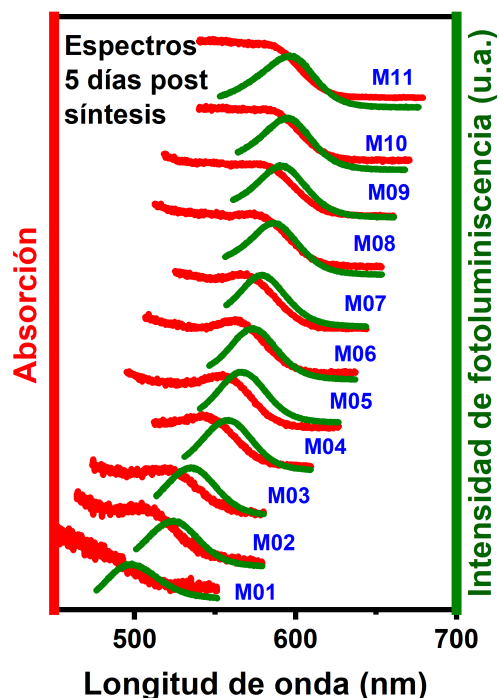


Figura 3.7: Espectros de absorción y de PL para muestras de QDs de CdSe coloidales.

electrón. Por lo tanto, al reducir el tamaño de la nanoestructura, existe mayor pérdida de energía por transiciones no radiativas entre estados vibracionales.

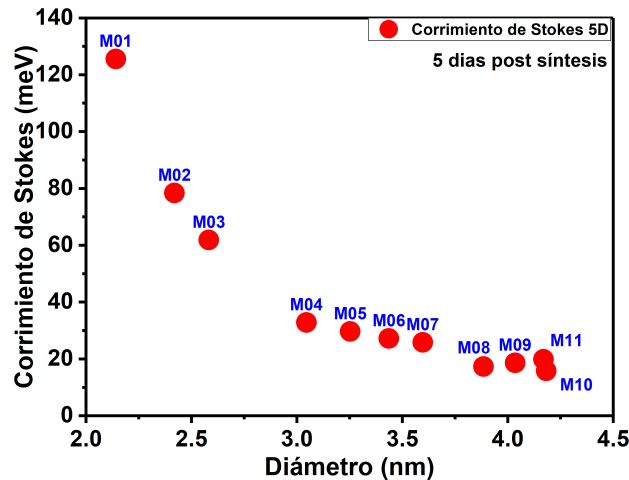


Figura 3.8: Corrimiento de Stokes de todas las muestras a 5 días post síntesis

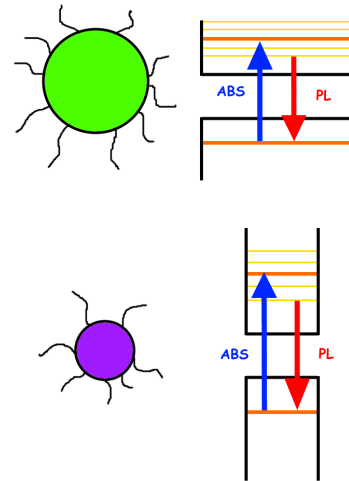


Figura 3.9: Proceso de absorción, relajación entre estados vibracionales y finalmente recombinación con la emisión de luz.

3.5. Comportamiento temporal de las propiedades ópticas

Se han realizado una serie de mediciones de AB y PL, de todas las muestras, con el propósito de realizar un análisis temporal de los espectros. Se analizarán espectros a los 1, 3, 5, 8, 18, 44, 365, 485, 702 y 1,197 días, contados a partir del momento de la síntesis.

3.5.1. Efecto del envejecimiento sobre los espectros de absorción y de fotoluminiscencia

Es importante conocer el comportamiento temporal de las propiedades ópticas de los puntos cuánticos. Esto nos podría ayudar a estimar la vida útil de los posibles dispositivos en los que puedan ser utilizadas estas nanoestructuras. En la figura 3.10 se observa el valor del primer máximo de absorción de algunas muestras, conforme transcurre el tiempo de envejecimiento de las nanoestructuras. Se observa que para tiempos cortos (de 0 a 44 días aproximadamente), existe un aumento en el tamaño de las nanoestructuras (a excepción de las muestras de mayor tamaño, cuyo análisis se realizará al finalizar la discusión) y para tiempos largos de envejecimiento (de 365 hasta 1,197 días), se observó una disminución del tamaño. En la figura 3.11 se observa el mismo comportamiento para el máximo del excitón libre de los espectros de PL. Este comportamiento fue observado para el resto de muestras. Se realizará el estudio para tiempos cortos y para tiempos largo de envejecimiento.

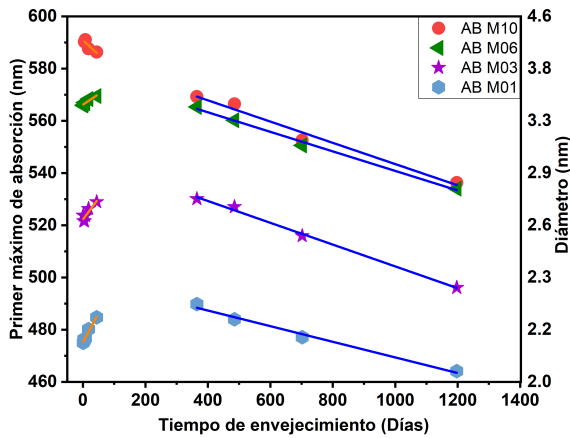


Figura 3.10: Comportamiento temporal del primer máximo de absorción en QDs de CdSe.

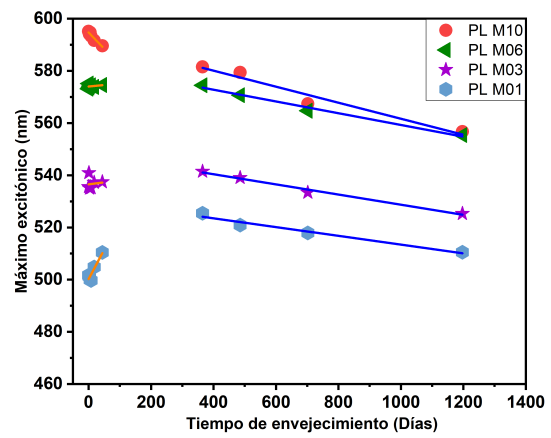


Figura 3.11: Comportamiento temporal del máximo excitónico en QDs de CdSe.

3.5.1.1. Tiempos cortos

En las figuras 3.12 y 3.13 se observan líneas de tendencias del máximo de absorción y el máximo del excitón libre, respectivamente de todas las muestras, con respecto al tiempo de envejecimiento en el rango de 0 a 44 días.

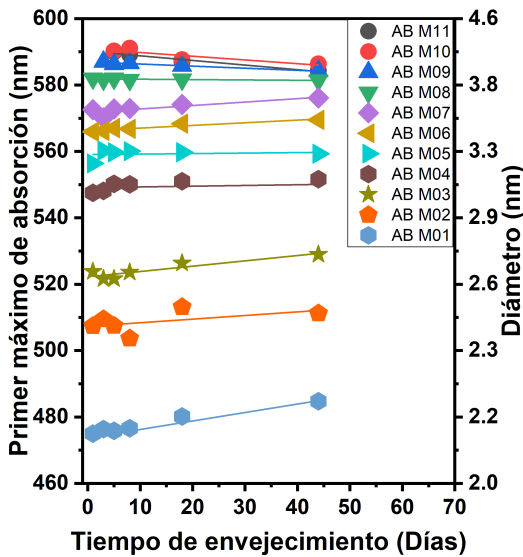


Figura 3.12: Tendencia del primer máximo de absorción con el envejecimiento.

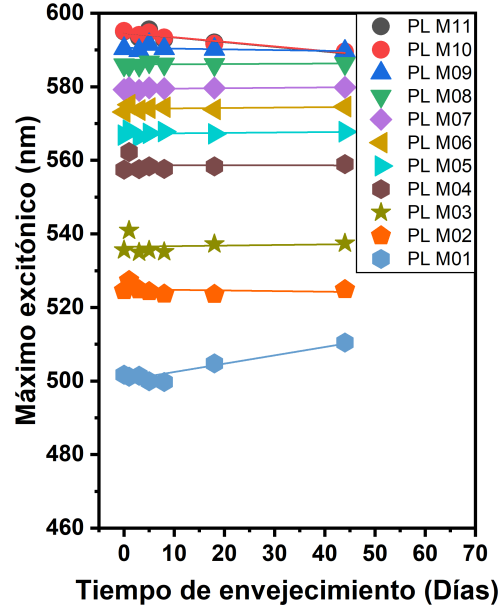


Figura 3.13: Tendencia del primer máximo de fotoluminiscencia con el envejecimiento.

En la figura 3.14 se graficó el valor de la pendiente de cada línea de la gráfica en la figura 3.12 respecto al tamaño de la nanoestructura. Se puede observar que para las muestras de menor tamaño, las pendientes son positivas. Es decir, las nanoestructuras incrementan de tamaño con el tiempo

de envejecimiento. Además, se observa que para nanoestructuras de mayor tamaño la pendiente es negativa. Es decir, las nanoestructuras reducen de tamaño con el tiempo de envejecimiento. Para explicar este comportamiento, es de recordar que está reportado que las nanoestructuras incrementan de tamaño por efecto Ostwald [9]. También, está reportado que las nanoestructuras reducen de tamaño por oxidación [7,8]. Además, se ha reportado que el recubrimiento de los surfactantes en las nanoestructuras se reduce al incrementar el tamaño del punto cuántico [7]. Así que, es probable que los puntos cuánticos más pequeños incrementan de tamaño principalmente por efecto Ostwald. Sin embargo, para nanoestructuras mas grande, el efecto de oxidación podría ser más relevante debido al bajo recubrimiento de surfactantes, reduciendo el tamaño del nanocristal por oxidación.

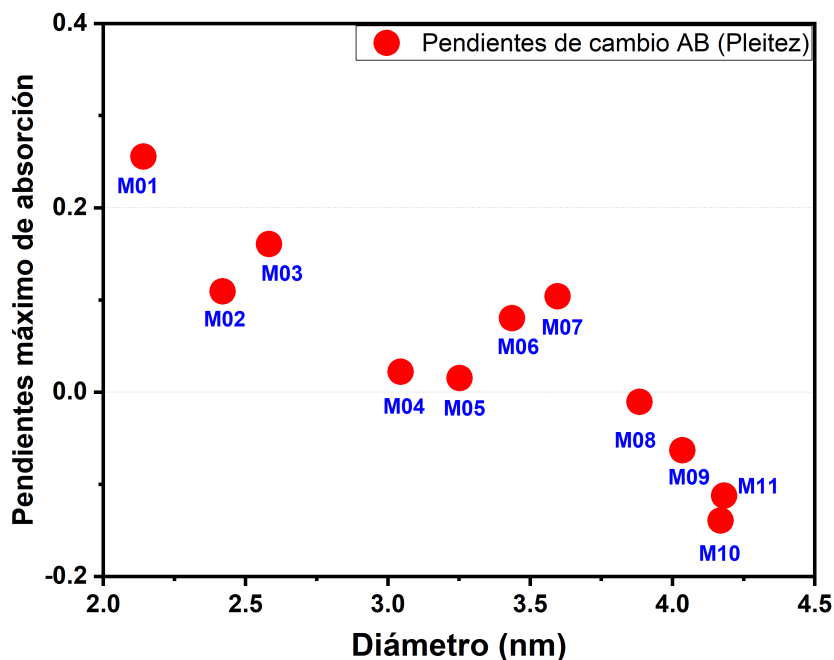


Figura 3.14: Pendientes de cada línea de tendencia de los máximos de absorción.

3.5.1.2. Tiempos largos

En la figura 3.10 se observa que para tiempos de envejecimiento largos (de 365 a 1,197 días aproximadamente) el tamaño de los nanoestructuras se reduce, incluso a valores menores a los iniciales en algunas muestras. Esta diferencia de tamaño es considerablemente importante, ya que pueden afectar las propiedades de los posibles dispositivos en los que sean implementados estos puntos cuánticos. En la figura 3.15, se muestra una comparación del espectro de absorción (línea azul) y espectro de fotoluminiscencia (línea roja), de la muestra número 10, en (A) cinco y (B) 1,197 días post síntesis. Se observa un corrimiento al azul de ambos espectros, como resultado se obtiene una reducción del tamaño desde 4.2 nm hasta un tamaño final de 2.8 nm, en ese rango de tiempo. Este resultado es congruente con la discusión planteada en la subsección 3.5.1.1. Las nanoestructuras se reducen de tamaño por oxidación. Una propuesta para reducir el efecto de oxidación, podría ser agregar un surfactante adicional al finalizar la síntesis. Resultados de reducción de tamaño por oxidación han sido reportados previamente para puntos cuánticos coloidales de CdSe. Sin embargo, en condiciones y tiempos totalmente diferentes a los reportados en el presente trabajo [7, 8]. Es importante mencionar que resultados para tiempos de envejecimientos tan largos no han sido

previamente reportados en la literatura.

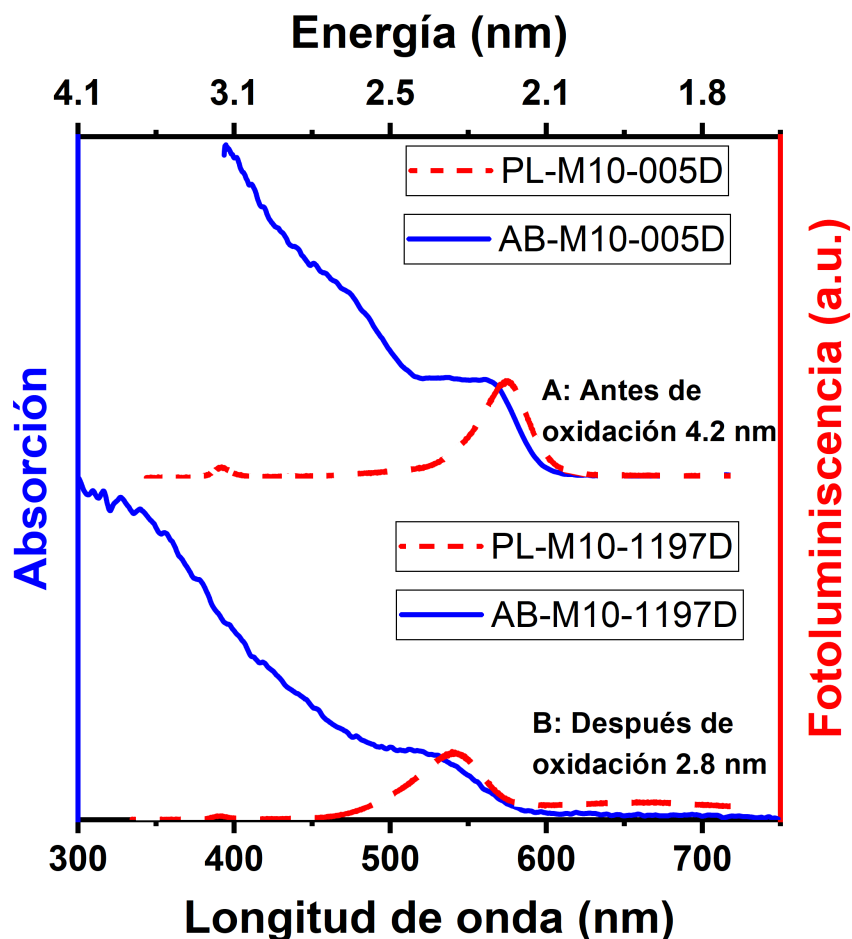


Figura 3.15: Corrimiento al azul de las bandas asociada a excitones libres de los espectros de absorción y fotoluminiscencia después de 1,197 días post síntesis.

3.5.2. Efecto de envejecimiento sobre defectos superficiales

En las figuras 3.16 y 3.17 se observa el comportamiento de las bandas en los espectros de PL para las muestras M03 y M10 respectivamente, con respecto a los tiempo de envejecimiento. El tiempo en días es mostrado en las leyendas. En la figura 3.16 se observa que para M03 existe un corrimiento al rojo para la banda asociada al excitón libre en los primeros 44 días. Además, se observa un corrimiento al azul para tiempos superiores. Se observa para M10 un corrimiento al azul del excitón libre desde el momento de la síntesis. Este comportamiento es congruente con los resultados discutidos en la sección 3.5.1. Otro resultado importante en los espectros de PL, es que al aumentar el tiempo de envejecimiento, existe un aumento relativo de la intensidad de la banda asociada a defectos, respecto a la banda asociada al excitón libre. Este comportamiento podría ser causado por el desprendimiento de SeO_2 , deformando la estructura inicial del nanocristal. Por lo tanto, incrementa la cantidad de defectos en la superficie. Este fenómeno es observado en todas las muestras.

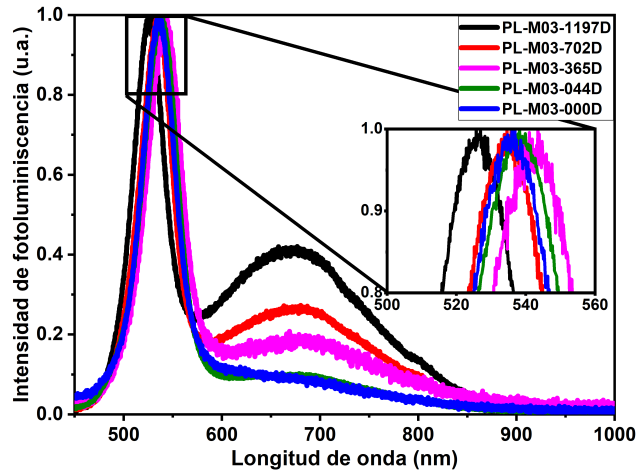


Figura 3.16: Espectros de PL para M03 tomados en los días post síntesis mostrados en la leyenda. Corrimiento al rojo de la banda asociada al excitón libre en los primeros 44 días y corrimiento al azul para tiempos superiores. Incremento relativo en la intensidad de la banda asociada a defectos con el tiempo de envejecimiento.

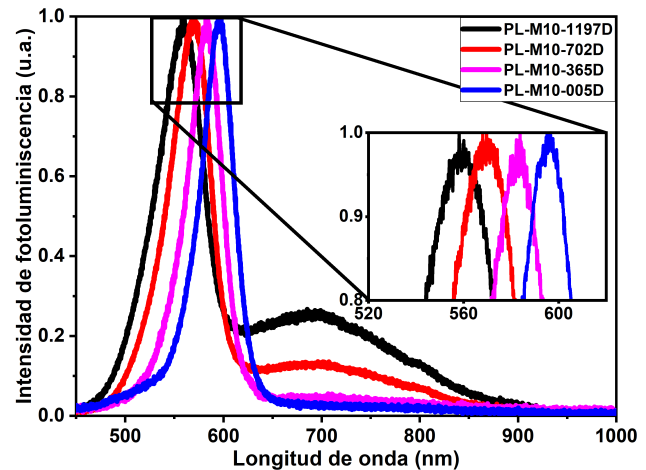


Figura 3.17: Espectros de PL para M10 tomados en los días post síntesis mostrados en la leyenda. Corrimiento al azul de la banda asociada al excitón libre con el tiempo de envejecimiento. Incremento en la intensidad de la banda asociada a defectos con el tiempo de envejecimiento.

3.5.3. Efecto del envejecimientos sobre el corrimiento de Stokes

En la figura 3.18 se muestra el gráfico del corrimiento de Stokes de todas las muestras para diferentes días post síntesis. Para cada muestra se observa un incremento en el corrimiento de Stokes con el tiempo de envejecimiento. Por ejemplo, el cambio del corrimiento de Stokes para la muestra M01 fue de alrededor de 122 meV aproximadamente. Sin embargo, el cambio del corrimiento de Stokes para la muestra M11 fue aproximadamente 61 meV. Es decir, las muestras de menor tamaño sufren un cambio más significativo en el corrimiento de Stokes con el tiempo de envejecimiento. Este comportamiento lo podríamos explicar utilizando los resultados de la figura 3.19, en el que se gráfica la longitud de onda para el primer máximo de absorción (triángulo rojo hacia arriba), el máximo excitónico del espectro de fotoluminiscencia (triángulos rojos hacia abajo) y el corrimiento de Stokes (cuadros azules), respectos al tiempo de envejecimiento para la muestra M03. Analizando el comportamiento dentro de los primeros 44 días, se observa un aumento en el máximo de absorción. Además, se observa una disminución en el corrimiento de Stokes. Se ha discutido previamente que para nanoestructuras de mayor tamaño el corrimiento de Stokes es menor. Así que, si una nanoestructura incrementa de tamaño, el corrimiento de Stokes disminuirá. Por otro lado, si el tamaño de la nanoestructura disminuye, entonces el corrimiento de Stokes aumentará. Este comportamiento es congruente con el resultado mostrado en la figura 3.19. En resumen, el corrimiento de Stokes dependerá del tamaño de la nanoestructura conforme transcurre el tiempo de envejecimiento. Este comportamiento se observa en todas las muestras.

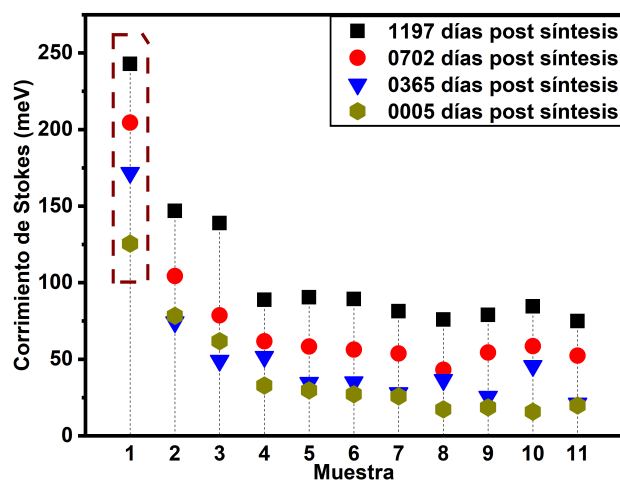


Figura 3.18: Corrimiento de Stokes respecto al tiempo de envejecimiento.

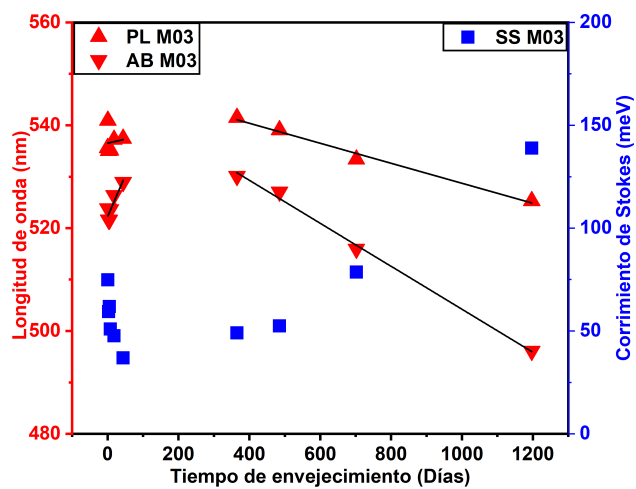


Figura 3.19: Máximos de absorción, fotoluminiscencia y corrimiento de Stokes respecto al tiempo de envejecimiento para M03.

Capítulo 4

Conclusiones y recomendaciones

En el presente capítulo, se plantean las principales conclusiones y finalmente algunas recomendaciones para futuros trabajos.

4.1. Conclusiones

En el presente trabajo se realizó exitosamente una síntesis de puntos cuánticos coloidales de CdSe, por medio de la técnica de descomposición térmica. Se obtuvo un total de once muestras con un rango de tamaño estimado desde 2.1 nm a 4.2 nm. Se realizó un estudio de las propiedades ópticas por medio de las técnicas de absorción y de fotoluminiscencia sobre estas nanoestructuras. Se observó un corrimiento al rojo en los máximos de los espectros de absorción y de fotoluminiscencia al incrementar el tiempo en la extracción de las muestras en el momento de la síntesis, evidenciando de esta manera el efecto de confinamiento cuántico.

Se realizó un estudio de fotoluminiscencia resonante, con el que se identificaron tres bandas de emisión. La intensidad de la fotoluminiscencia respecto a la intensidad de excitación es lineal para las bandas de fotoluminiscencia más energéticas. Por lo tanto pueden ser atribuidas a recombinaciones de excitones libres. Sin embargo, la intensidad de la fotoluminiscencia respecto a la intensidad de excitación es sublineal para la banda menos energética. Este hecho, muestra una saturación de la intensidad de emisión al aumentar la potencia de excitación. Así que, la intensidad de fotoluminiscencia podría estar relacionada a recombinación de excitones asociados a defectos en las nanoestructuras.

Se realizó un estudio temporal de las propiedades ópticas de todas las muestras, tomando espectros de absorción y de fotoluminiscencia en un rango de tiempo de tres años. Tiempos de envejecimiento tan largos no han sido reportados previamente en la literatura. Los resultados obtenidos pueden ser entendidos considerando un aumento del tamaño de las nanoestructuras más pequeñas para tiempos cortos de envejecimiento. Esto se se podría atribuir al efecto Ostwald. Es decir cristales de menor tamaño se adhieren a cristales de mayor tamaño. Para puntos cuánticos más grandes se encuentra una posible disminución de tamaños. Este hecho se explicaría tomando en cuenta el bajo recubrimiento de surfactante que se da en nanoestructuras grandes. Esto conduciría a que el efecto de oxidación sea el más relevante para estas muestras. Por otra parte, para tiempos largos de envejecimiento, los resultados indican una posible reducción de tamaño en todas las nanoestructuras. Este comportamiento se podría atribuir a la formación y desprendimiento de SeO_2 de la estructura,

reduciendo su tamaño.

Por otro lado, se observó un aumento relativo en la intensidad de la banda asociada a defectos respecto a la banda asociada a recombinación de excitones libres con el tiempo de envejecimiento. Esto podría asociarse al aumento de defectos en la superficie, causado por la formación y desprendimiento de SeO_2 .

Finalmente, se observó un incremento en el corrimiento de Stokes para tiempos cortos de envejecimiento y un aumento del mismo para tiempos largos de envejecimiento. Este comportamiento se podría asociar al tamaño de los puntos cuánticos. Al aumentar el tamaño de la nanoestructura (como ocurre para tiempos cortos de envejecimiento), la energía de las transiciones de la absorción y de fotoluminiscencia disminuye. Sin embargo, al reducir el tamaño de la nano (como ocurre para tiempos largos de envejecimiento), la energía de las transiciones de absorción y de fotoluminiscencia aumenta.

4.2. Recomendaciones

Para futuros trabajos se recomienda

- Extraer un mayor número de muestras en el momento de la síntesis, dentro de los primeros 10 segundos después de la inyección de la solución de selenio. Además de extraer muestras a intervalos de tiempo más prolongados después del segundo 80. Esto, con el objeto de observar el comportamiento de las propiedades ópticas de las nanoestructuras fuera del rango de tamaños reportadas en el presente documento.
- Incluir un recubrimiento adicional post síntesis (surfactantes, core/shell, entre otros). Esto podría ayudar a disminuir los procesos de oxidación que afecten la interpretación de algunos resultados.
- Realizar un estudio más amplio de la segunda banda (E_2) entre 500 nm a 600 nm en el espectro de fotoluminiscencia, observada bajo excitación resonante. Lo anterior, con el fin de dilucidar el origen de esta banda.

Referencias bibliográficas

- [1] H. S. Choi, W. Liu, P. Misra, E. Tanaka, J. P. Zimmer, B. Itty Ipe, M. G. Bawendi, and J. V. Frangioni *Nat. Biotech.* **25**, 1165 (2007).
- [2] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler, and M. G. Bawendi, *Science* **290**, 314 (2000).
- [3] R. P. Raffaele, S. L. Castro, A. F. Hepp, and S. G. Bailey, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **10**, 433 (2002).
- [4] V. Aroutiounian, S. Petrosyan, a. Khachatryan, and K. Touryan, *J. Appl. Phys.* **89**, 2268 (2001).
- [5] F. Li, C. Nie, L. You, X. Jin, Q. Zhang, Y. Qin, F. Zhao, Y. Song, Z. Chen, and Q. Li, *Nanotechnology* **29**, 205701 (2018).
- [6] O. Deodanes, J. C. Molina, C. Violantes, D. Pleitez, J. Cuadra, H. Ponce, and C. Rudamas, *MRS Advances* **5**, 3337 (2020).
- [7] J. E. B. Katari, V. L. Colvin, and A. P. Alivisatos, *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 4109 (1994).
- [8] L. Liu, Q. Peng, and Y. Li, *Inorganic Chemistry* **47**, 3182 (2008).
- [9] B. Bhattacharjee, C. H. Hsu, C. H. Lu, and R. C. Ruaan, *Chalcogenide Letters* **7**, 71 (2010).
- [10] D. Vasquez, Tesis de Licenciatura, Universidad de El Salvador (2014).
- [11] H. Ponce, Tesis de Licenciatura, Universidad de El Salvador (2014).
- [12] S. Alvarenga, H. Ponce, I. González Oliva, and C. Rudamas, in *Proceedings of the 2nd International Conference of Theoretical and Applied Nanoscience and Nanotechnology (TANN'18)*, 140 (2018) pp. 1–5.
- [13] S. Elliott, *The Physics and Chemistry of Solids* (John Wiley, Chichester, 1998).
- [14] E. Herz, *Colloidal semiconductor nanocrystals: A study of the syntheses of and capping structures for CdSe*, Ph.D. thesis, Virginia University (2003).
- [15] R. S. Quimby, *Photonics and Lasers An Introduction* (Wiley-Interscience, 2006).
- [16] A. Abbassi, Z. Zarhri, C. Azahaf, H. Ez-Zahraouy, and A. Benyoussef, *SpringerPlus* **4**, 543 (2015).

- [17] J. Jasieniak, M. Califano, and S. E. Watkins, *ACS Nano* **5**, 5888 (2011).
- [18] C. F. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, 2nd ed. (University of Karlsruhe, 2005).
- [19] J. Singh, *Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures* (Cambridge, 2003).
- [20] J. Cuadra, Tesis de Licenciatura, Universidad de El Salvador (2020).
- [21] P. Frigeri, L. Seravalli, G. Trevisi, and S. Franchi, in *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, Vol. 1-6 (Elsevier, 2011) pp. 480–522.
- [22] C. Murray, C. Kagan, and M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545 (2000).
- [23] E. M. Boatman, K. J. Nordell, and G. C. Lisensky, *J. Chem. Educ.* **82**, 1697 (2005).
- [24] T. Hyeon, J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, and Y. Jang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4630 (2007).
- [25] K. C. Cuong, T. D. Thien, P. T. Nga, N. V. Minh, and N. V. Hung, *Journal Of Science* **25**, 207 (2009).
- [26] A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Gao, and A. Eychmu, *J. Phys. Chem. B* **103**, 3065 (1999).
- [27] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993).
- [28] L. Wang and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **53**, 9579 (1996).
- [29] G. Diemer and A. Van der Houven Van Oordt, .
- [30] I. Filinski, B. Wojtowicz-Natanson, and J. Hvam, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **32**, 2193 (1971).
- [31] T. Taguchi, J. Shirafuji, and Y. Inuishi, *Physica Status Solidi (B)* **68**, 727 (1975).
- [32] T. Schmidt, K. Lischka, and W. Zulehner, *Physical Review B* **45**, 8989 (1992).
- [33] D. Kaplan, Y. Gong, K. Mills, V. Swaminathan, P. M. Ajayan, S. Shirodkar, and E. Kaxiras, *2D Materials* **3**, 15005 (2016).
- [34] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, and X. Peng, *Chemistry of Materials* **15**, 2854 (2003).
- [35] A. Baldan, *Journal of Materials Science* **37**, 2379 (2002).
- [36] U. Platt and J. Stutz, *Differential Optical Absorption Spectroscopy* (Springer-Verlag Berlin, Berlin Heidelberg, 2008).
- [37] Ocean-Optics, *Installation and Operation Manual* (2012).