

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



TRABAJO DE GRADUACIÓN

**Caracterización óptica de defectos superficiales en
puntos cuánticos coloidales de Seleniuro de cadmio
(CdSe).**

Presentado por:

Br. Hamilton Alexander Ponce Elias.

Para optar al grado de:

Licenciado en Física

Docente Asesor:

Dr. Carlos Rudamas

Ciudad universitaria 2 de febrero de 2014.

AUTORIDADES UNIVERSITARIAS

Rector:
Ing. Mario Roberto Nieto Lovo

Secretario general:
Dra. Ana Leticia de Amaya

Fiscal general:
Lic. Francisco Cruz Letona

Decano:
M. Sc Martin Guerra

Director de la escuela de física:
M. Sc. Victor Laureano Cortez Lara

Aprobación de docentes directores:

Dr. Carlos Rudamas

Agradecimientos

Agradecemos: al Consejo de Investigaciones Científicas de la Universidad de El Salvador (CIC-UES). Por el financiamiento de los proyectos:

- **05.31:** Espectroscopia óptica de absorción diferencial (DOAS) para la medición de la contaminación atmosférica en El Salvador.
- **06.18:** Estudio de caracterización de las micorrizas de la flora amenazada o en peligro de extinción de El Salvador y puesta a punto de protocolos de micorrización y micropropagación para programas de revegetación con *Acrocomia mexicana* (Kar. ex Mart.) y *Brahea salvadorensis* (H. Wendl. Ex Becc).
- **09.19:** Mejora del valor nutritivo de los alimentos de procedencia vegetal mediante micorrización controlada y evaluación de la respuesta micorrícica mediante técnicas de fotoluminiscencia para corregir deficiencias nutricionales en la población salvadoreña.
- **09.20:** Preparación y caracterización de nano-estructuras semiconductoras para aplicaciones fotovoltaicas en El Salvador.

Mediante los cuales se obtuvo la mayoría de equipos necesarios para el desarrollo de esta investigación. Se agradece además al grupo de investigación dirigido por el Dr. Rudamas, por su constante colaboración en la toma de datos y la discusión de los resultados. Al Br Manuel Pacheco por su aporte parcial en la compra de reactivos, al Sr. director de la Escuela de Física y al Sr. Decano de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática, por gestionar los permisos necesarios para ingresar al campus universitario en período de vacaciones, para realizar actividades del grupo de investigación. Así también, agradezco especialmente a Ana Carolina Suarez por los aportes en la redacción de este escrito.

ÍNDICE GENERAL.

CAPÍTULO 1

1.1. Resumen.....	1
1.2. Introducción.....	2

CAPÍTULO 2

2. Objetivos.....	4
2.1. Objetivo general.....	4
2.2. Objetivos específicos.....	4

CAPÍTULO 3

3. Marco teórico.....	5
3.1. Teoría básica de semiconductores.....	5
3.1.1. Teoría de bandas de energía en semiconductores.....	5
3.1.2. Semiconductores.....	6
3.1.3. Portadores de carga y concepto de hueco.....	7
3.1.4. Semiconductor de CdSe.....	7
3.2. Efecto de confinamiento cuántico en nanopartículas.....	7
3.2.1. Efecto de confinamiento cuántico.....	8
3.2.2. Excitón.....	9
3.2.3. Nano partículas semiconductoras.....	10
3.3. Surfactantes.....	11
3.3.1. Clasificación de los surfactantes.....	12
3.3.2. Los surfactantes no iónicos.....	12
3.3.3. Los surfactantes catiónicos.....	12
3.3.4. Los surfactantes aniónicos.....	12
3.4. Modos de crecimientos de puntos cuánticos.....	13
3.4.1. Epitaxia de haces moleculares.(MBE).....	13
3.4.2. Síntesis coloidal de QDs.....	14
3.5. Defectos superficiales en puntos cuánticos coloidales.....	15
3.6. Interacción de la radiación con la materia.....	15
3.6.1. Absorción.....	16
3.6.2. Fotoluminiscencia (FL).....	16
3.7. Antecedentes.....	17

3.7.1. Defectos superficiales.....	17
3.7.2. Efecto del tamaño y desplazamiento de Stokes en QDs coloidales de CdSe.....	17
3.7.3. Pasivación superficial de nano cristales.....	19
3.7.4. Tratamientos post-síntesis.....	21
3.7.5. Antecedente de muestras a estudiar.....	22

CAPÍTULO 4

4. Metodología.....	23
4.1. Técnicas experimentales.....	23
4.1.1. Síntesis de puntos cuánticos a estudiar.....	23
4.1.2. Método de lavado.....	23
4.1.3. Espectroscopia óptica de Fotoluminiscencia.....	24
4.1.4. Espectroscopia de absorción.....	24
4.1.5. Instrumentación.....	25
4.1.6. Espectrógrafo.....	25
4.1.7. Fibras ópticas.....	26
4.1.8. Luz de excitación.....	27
4.1.9. Fuente de deuterio.....	27
4.1.10. Fuente de Mercurio (Hg).....	27
4.1.11. Filtro a utilizar.....	28

CAPÍTULO 5

5. Discusión y análisis de resultados	29
5.1. Síntesis y presencia de defectos en muestras de QDs.....	29
5.2. Degradación de puntos cuánticos.....	30
5.3. Influencia del lavado.....	32
5.3.1. Absorción y luminiscencia de 1-octadeceno y etanol.....	32
5.3.2. Influencia del 1-octadeceno pos síntesis en la pasivación de defectos superficiales.....	34
5.3.3. Influencia del lavado sobre los estados superficiales de QDs degradado.....	36
5.4. Influencia del Ácido Oleico pos síntesis.....	40

CAPITULO 6.

6. Conclusiones.....	43
Bibliografía.....	44

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Figura 3.1.	Diagrama de Orbitales Moleculares de una molécula diatómica.....	5
Figura 3.2.	Estructura de banda en un semiconductor, generada por una banda cuasi continua de niveles permitidos a medida los átomos se acercan.....	6
Figura 3.3.	Estructura de bandas y ubicación de los niveles energeticos donadores y aceptores referente a la banda de conducción y de valencia respectivamente.....	7
Figura 3.4.	Energía del gap en un semiconductor bulk y niveles de energía discretos para los QDs.....	8
Figura 3.5.	Densidad de estados de un semiconductor para diferentes sistemas (volumétrico 3D, 2D, 1D y 0D dimensional).....	9
Figura 3.6.	Diagrama de excitón Mott y el excitón Frenkel.....	10
Figura 3.7.	Dependencia de la primera transición óptica del tamaño en un QDs de CdSe, los símbolos significan estimaciones experimentales del radio (R) de los QDS.....	11
Figura 3.8.	Clasificación de los surfactantes.....	13
Figura 3.9.	Formación de (a) micela (b) micela inversa.....	13
Figura 3.10.	Auto organización de QDs obtenidos mediante el método de Stransky-Krastanov.....	14
Figura 3.11.	Esquema de síntesis coloidal.....	14
Figura 3.12.	Esquema de procesos que se generan cuando interacciona la radiación con la materia.....	15
Figura 3.13.	Estructura de bandas de un semiconductor a) banda prohibida directa b) banda prohibida indirecta.....	16
Figura 3.14.	Espectros de absorción, los cuales a mayores longitudes de onda corresponden con tamaños de partículas más grandes.....	17
Figura 3.15.	Espectros de emisión de QDs de CdSe normalizados al máximo de emisión.....	18
Figura 3.16.	a) Espectros de absorción y PL a temperatura ambiente. b) relación del radio de los nanos cristales y el tiempo de síntesis.....	18
Figura 3.17.	Dependencia del tamaño del Stokes Shift para QDs de PbS.....	19
Figura 3.18.	Fotoluminiscencia para diferentes concentraciones de 1-octadeceno.....	20
Figura 3.19.	Fotoluminiscencia para diferentes concentraciones de surfactante a) 0.8, b) 1.2 y c) 1.5 g de TOPO.....	20
Figura 3.20.	Espectros de PL de QDs precipitados en etanol y re disueltos en a). ODE b). CHCl ₃	21
Figura 4.1.	Esquema de montaje experimental a usar para fotoluminiscencia.....	24
Figura 4.2.	Esquema de montaje experimental para absorción.....	25
Figura 4.3.	Esquema del espectrógrafo.....	26
Figura 4.4.	Transmisión de fibra óptica con el código QP200-2-UV-VIS marca Ocean Optics.....	26
Figura 4.5.	Espectro de emisión de lámpara de deuterio.....	27
Figura 4.6.	Espectro de emisión de lámpara de mercurio.....	28
Figura 4.7.	Línea negra espectro de transmisión del filtro BP35, línea azul espectro de emisión de la lámpara de mercurio.....	28
Figura 5.1.	Se presentas espectros de PL de las muestras M1 a M7 de negro a rojo	

	respectivamente.....	30
Figura 5.2.	Degradación de los QDs de la muestra M4 en los primeros 6 meses posterior síntesis.....	31
Figura 5.3.	Máximos excitónicos de QDs las muestras de M1 a M7 correspondientes en color a. negro tres días posterior a la síntesis, rojo QDs degradados.....	32
Figura 5.4.	Espectro de absorción de 1-octadeceno utilizado.....	33
Figura 5.5.	Espectro de PL de 1-octadeceno utilizado.....	33
Figura 5.6.	Espectro de absorción del etanol utilizado en este estudio.....	34
Figura 5.7.	Espectro de PL correspondiente al etanol utilizado.....	34
Figura 5.8.	Espectros de PL normalizados al máximo excitónico para la muestra M1, después del lavado y re disuelto en una serie de 0 a 1ml de ODE.....	35
Figura 5.9.	Pasivación de defectos superficiales referente al tiempo de reposo al agregar 1ml de ODE.....	36
Figura 5.10.	Espectros de PL de las muestras M1 a M7 estudiadas (a) dos años después de la síntesis (b) después del lavado y disueltos en 1-octadeceno.....	37
Figura 5.11.	Comparación de intensidad relativa al máximo excitónico, a) puntos negros antes del lavado b) puntos rojos, posterior al lavado.....	38
Figura 5.12.	FWHM de M1 a M7, de la banda atribuible defectos superficiales, antes y posterior al lavado.....	38
Figura 5.13.	Maximos excitónicos de QDs las muestras de M1 a M7 correspondientes en color a: negro QDs degradados, rojo QDs posterior al lavado.....	39
Figura 5.14.	Espectro de absorción del ácido oleico utilizado en este estudio.....	40
Figura 5.15.	Espectros de absorción para M1, M3, M5 y M7.....	41
Figura 5.16.	Espectro de PL para el ácido oleico utilizado. Espectro insertado, espectro de PL para AO en el rango de 400 nm a 700 nm.....	41
Figura 5.17.	Espectros de PL para a) espectro negro M6O recién agregado OA b) espectro azul M6O, 6 meses posteriores a agregado OA.....	42

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Diferentes radios de los QDs de las muestras a estudiar.....	22
--	----

Capítulo 1

1. Resumen

En el presente estudio se caracterizaron por medio de espectroscopia óptica de absorción y luminiscencia defectos superficiales de tipo “no estequiométricos” (*non-stoichiometric*) y “enlaces colgantes” (*dangling bonds*), en puntos cuánticos coloidales (QDs) de CdSe, sintetizados por el método de descomposición térmica.

El estudio de estos sitios de defectos es importante dado que la presencia de ellos, degrada la eficiencia cuántica de los QDs. En especial, se estudió la presencia de defectos vinculados con un alto ratio área/volumen de los QDs. Los espectros de fotoluminiscencia (PL), de muestras sintetizadas presentan dos bandas, uno de los cuales se debe a defectos superficiales mientras que el otro a emisión excitónica. Las muestras después de la síntesis, permanecieron durante un tiempo sin ningún tratamiento adicional, en el cual se observó una degradación temporal progresiva por medio del monitoreo de la evolución en los espectros de PL, en los cuales, se mostró un incremento en intensidad de la banda atribuible a defectos superficiales, respecto a la de emisión excitónica. Posteriormente, las muestras se lavaron utilizando abundante etanol, luego fueron disueltas en 1-octadeceno (ODE) observando una recuperación gradual de PL en la banda excitónica. Esto puede atribuirse a que el lavado removió los residuos de la reacción que pudieron formar defectos y a un reacomodo de los surfactantes, mostrando de esta manera una forma de pasivación de defectos superficiales. Para todos los procesos realizados en el presente estudio, se observa mayor presencia de defectos superficiales para QDs de mayor ratio área/volumen (menor tamaño).

2. Introducción

En las últimas décadas, se ha tenido un gran interés por el estudio de Puntos Cuánticos en diversas disciplinas, tales como medicina, óptica, física, biología y química, debido a sus excelentes propiedades de sintonización*, funcionalización** y gran emisión de luz [1,2], entre otras. Debido a las dimensiones que poseen los QDs, las cuales están en el orden de nanómetros, estos poseen un alto ratio área/volumen que resulta en una fracción grande de átomos superficiales, pudiendo dar lugar a la formación de sitios de defectos no homogéneos en la superficie, estos defectos superficiales son capaces de atrapar electrones e impiden la recombinación radiativa, degradando la eficiencia cuántica de las estructuras [3]. A medida el ratio área/volumen crece, la influencia de los defectos superficiales en los espectros de PL de los QDs se vuelve de una gran importancia, debido a sus efectos no constructivos sobre la eficiencia cuántica (quantum yield (QY)) de la PL excitónica. Se ha demostrado también que los defectos superficiales en puntos cuánticos coloidales afectan la eficiencia de conversión fotovoltaica [4][5][6]. Sistemas híbridos de pasivación, en puntos cuánticos coloidales de Sulfuro de plomo, muestran factores de eficiencia *fill factor* (FF)=58% y PCE=7.0% [7]. Por lo antes mencionado, es de vital importancia realizar investigaciones que vayan encaminadas a la caracterización de estos sitios de defectos, así como sus formas de pasivación.

En la actualidad, se han desarrollado tecnologías para la eliminación de defectos superficiales en dos vías principales: orgánicas e inorgánicas. En la vía orgánica, la pasivación depende del grupo funcional en la parte hidrofílica de los estabilizadores de superficie (surfactantes) utilizados. En la segunda vía, se emplea pasivación atómica para defectos superficiales, la cual consiste en introducir iones haluros monovalentes para lograr mejores propiedades de transporte y pasivación de defectos [4]. Ambas vías de pasivación se pueden lograr mediante métodos de síntesis por descomposición térmica, similar a **E. M. Boatman y G. C. Lisensky** [8].

Debido a las propiedades ópticas que estas estructuras poseen, se pueden caracterizar, empleando técnicas experimentales de fotoluminiscencia FL y absorción (Ab). Espectros de PL en investigaciones previas, presentan dos bandas uno a cortas longitudes de onda y el otro a largas longitudes de onda, atribuibles a emisión excitónica [9] y a defectos superficiales [10] respectivamente.

Por este motivo, el presente proyecto se plantea como un estudio base para entender la dinámica de pasivación de: surfactantes, solvente, comprender la

influencia de lavados sobre estos sitios de defectos y finalmente comprender la influencia del ratio área/volumen con la presencia de estos sitios de defectos; esto es de gran importancia para mejorar las propiedades de PL y la QY. De esta manera, contribuir a encontrar vías más eficientes de aprovechamiento energético en futuras aplicaciones como: la construcción de celdas solares de alta eficiencia, aplicaciones láser, construcción de diodos emisores de luz, entre otras.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

- Caracterizar defectos superficiales de puntos cuánticos coloidales de CdSe por medio de espectroscopia óptica UV-VIS.

2.2. Objetivos específicos.

- Investigar la influencia del ratio área/volumen en la presencia de defectos superficiales.
- Estudiar formas de pasivación de defectos superficiales mediante métodos pos síntesis.
- Analizar la influencia de métodos de lavado de QDs sobre los defectos superficiales de puntos cuánticos de CdSe.
- Estudiar la influencia de los surfactantes y solvente sobre los defectos superficiales de puntos cuánticos de CdSe.

CAPÍTULO 3

3. MARCO TEÓRICO

En el presente capítulo, se describe la teoría básica de semiconductores y puntos cuánticos (QDs) que sirve de soporte para esta investigación. También se describe la teoría básica de la interacción de la radiación con la materia, para esta forma, comprender el fundamento físico de las técnicas experimentales de fotoluminiscencia y absorción, las cuales son técnicas que se utilizarán en esta investigación.

3.1. Teoría básica de semiconductores.

A continuación se discutirán las propiedades de un semiconductor macroscópico o "Bulk", siendo la base para entender un material semiconductor nanoestructurado.

3.1.1. Teoría de bandas de energía en semiconductores.

A nivel atómico, los electrones poseen valores discretos de energía. Tomando como base la Teoría del Enlace de Valencia (enlace covalente), este plantea que si los átomos están muy alejados la interacción entre ambos es nula, pero a medida se acercan comienzan a interactuar debido al traslape de las funciones de estados discretos de los átomos. Otro modo para entender el enlace covalente es la Teoría de Orbitales Moleculares (TOM), plantea, que debido a la cercanía de los átomos, este traslape de las funciones de estado crea Orbitales pertenecientes a la molécula y no a los átomos individuales los cuales pueden ser ocupados por los electrones de valencia (vease figura 3.1). Estos modelos moleculares dan una idea de lo que pasa al acercar muchos átomos y formar un cristal semiconductor debido a que las funciones de estado en estos materiales son localizadas y no se extienden en todo el cristal como se plantea para los conductores.

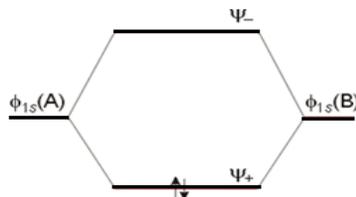


Figura 3. 1. Diagrama de Orbitales Moleculares de una molécula diatómica.

En el caso de los semiconductores, a medida los átomos se van acercando unos a otros para formar un cristal, estos valores discretos se comienzan a

traslapar, según el modelo de ligadura fuerte (“Tight binding”) [11], que es el límite opuesto del enfoque del electrón libre, es decir, el potencial coulombiano es tan grande que los electrones pasan la mayor parte de sus vidas unidos a los núcleos iónicos, al acercarse los átomos que conformaran el cristal. Las funciones de estado correspondiente a las energías permitidas en el átomo se combinan linealmente, generando una cuasi banda de energía permitida dentro del semiconductor. En la figura 3.2, se muestran los estados de energía permitidos, con respecto a la distancia interatómica.

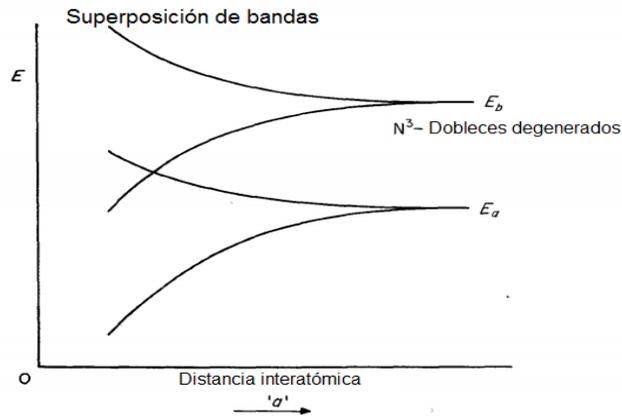


Figura 3. 2. Estructura de banda en un semiconductor, generada por una banda cuasi continua de niveles permitidos a medida los átomos se acercan [11]

La diferencia de energía que se encuentra entre la parte superior de la banda de conducción y la parte inferior de la banda de valencia se le denomina: energía del band gap (E_g). Si un fotón con energía igual o mayor a E_g incide sobre un electrón en la banda de valencia, este es excitado y se traslada hacia la banda de conducción dejando un hueco en la banda de valencia.

3.1.2. Semiconductores.

El caso más simple de un semiconductor, es uno en estado puro o intrínseco, las propiedades de este tienen una gran dependencia de la temperatura; por otro lado, los semiconductores extrínsecos se forman al añadir impurezas a los semiconductores puros (dopados). En estos materiales, la conductividad pasa a estar dominada por la concentración y naturaleza de los átomos añadidos. Si se añaden impurezas con valencia mayor, el semiconductor es de tipo n o donador [12]. Mediante la adición de impurezas con valencia menor, el semiconductor se vuelve tipo p o aceptor, y aparecen en la banda de valencia a temperatura ambiente un número de vacantes aproximadamente igual a los átomos de impurezas añadido, debido a la excitación de los electrones desde la banda de valencia a los niveles de energía correspondiente a los de las impurezas [12].

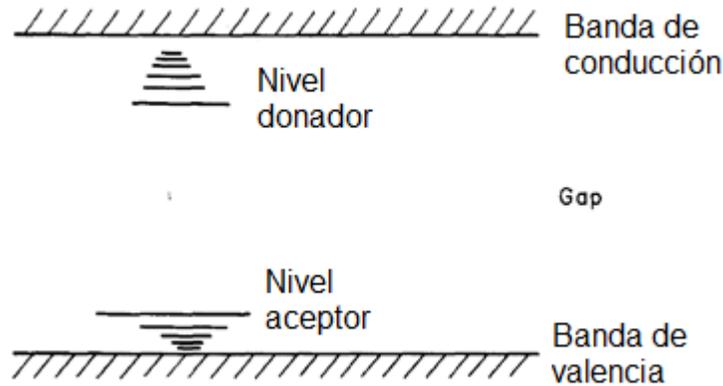


Figura 3.3. Estructura de bandas y ubicación de los niveles energéticos donadores y aceptores referente a la banda de conducción y de valencia respectivamente [12]

3.1.3. Portadores de carga y concepto de hueco.

La excitación de un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), implica que este origina un estado vacante, el cual presenta una deficiencia de carga negativa (equivalente a una carga positiva de magnitud igual a la carga del electrón). Si se tienen en cuenta los electrones que se encuentran en enlaces próximos a la vacante, estos pueden saltar a esa posición dejando tras sí una nueva vacante, dicho proceso da lugar al desplazamiento de las vacantes en sentido opuestos a las del electrón, estas vacantes se denominan huecos [12]. En los semiconductores, a temperatura de cero absoluto, la banda de valencia se encuentra completamente llena y la banda de conducción completamente vacía.

3.1.4. Semiconductor de CdSe.

Este semiconductor pertenece al grupo II-VI y puede presentar las estructuras cristalinas de Wurtzita y Blenda de zinc, tiene una diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia (denominada band gap) de un valor de 1.74 eV a una temperatura de 300 K, las masas efectivas para el electrón m_e y para el hueco m_h son de 0.13 y 0.4 respectivamente, las constantes de red son $a=4.299 \text{ \AA}$ y $c=7.010 \text{ \AA}$. y un radio de Bohr excitónico de 6 nm aproximadamente [13]. La importancia de este último parámetro se discutirá más adelante.

3.2. Efecto de confinamiento cuántico en nanopartículas.

Teniendo en cuenta las propiedades de los materiales en estado *bulk*, se analizará cómo se comporta la densidad de estados en el régimen de los nanómetros, dando por resultado la modificación de las propiedades ópticas y de transporte de estos materiales.

3.2.1. Efecto de confinamiento cuántico.

La forma más sencilla de entender el efecto de confinar los portadores de carga en el régimen de nanómetros, es con el modelo de pozo cuadrado de potencial infinito y de anchura d , donde d es el diámetro del pozo en el orden de nanómetros. La diferencia de energía entre el primer estado excitado y el no excitado se denomina, energía del gap óptico $E_g(d)$ del pozo cuadrado de potencial infinito, como se observa en la figura 3.4, dicha energía toma valores discretos debido al confinamiento de los portadores de carga y tiene una dependencia del tamaño de la nanoestructura, así también la energía del $E_g(d)$ es mayor que la del semiconductor volumétrico $E_g(Bulk)$ [14]. A esto fenómeno se hace referencia con efecto de confinamiento cuántico, el cual, depende de la anchura del pozo y modifica las propiedades ópticas y eléctricas de las estructuras.

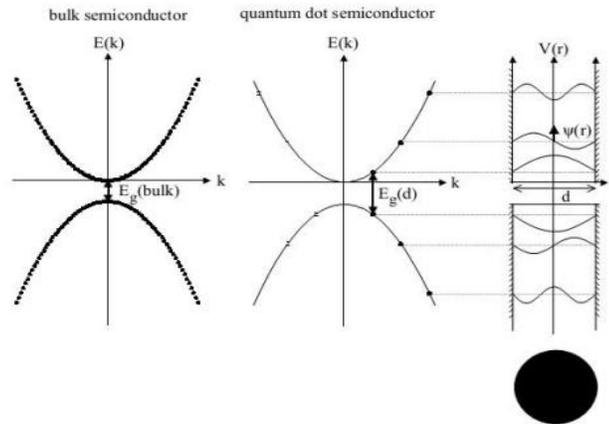


Figura 3.4. Energía del gap en un semiconductor bulk y niveles de energía discretos para los QDs [14]

Para entender el efecto de confinamiento cuántico en tres dimensiones, puede solucionarse el problema de mecánica cuántica conocido como pozo cuántico de potencial infinito en tres dimensiones. Aplicando la aproximación de masa efectiva a la ecuación de Schrödinger, se obtiene una solución sencilla a este problema. De este modelo se tiene que la partícula solo puede tener ciertos niveles de energía específicos. Además, la probabilidad de encontrar la partícula en cada nivel de energía no es la misma y el movimiento del electrón en estas condiciones está confinado en las 3 dimensiones (d_x, d_y, d_z) , los niveles de energía de la partícula en este sistema estarán determinados por la ecuación siguiente.

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2}{2m^*} \left(\frac{n_x^2}{d_x^2} + \frac{n_y^2}{d_y^2} + \frac{n_z^2}{d_z^2} \right) \quad (1)$$

Donde m^* representa la masa efectiva del electrón y el hueco, en un caso isotrópico, y los n_x, n_y 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.

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{n\pi}{d}^2; \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

De la ecuación 2 se puede observar que para el modelo antes descrito, la partícula tiene niveles discretos de energía permitidos, análogos al espectro de energía de un átomo, lo cual es una aproximación que brinda una explicación somera de lo que sucede en los QDs y predice que las funciones de estado de los portadores de carga se encuentran en el interior del nanocristal. Este confinamiento espacial de los portadores de carga puede apreciarse mejor cuando se observa cómo evoluciona la densidad de estado si tenemos un material *bulk* (3D) y comenzamos a confinar los portadores de carga en dos (2D), una (1D) y cero dimensiones (0D) como muestra la figura 3.5.

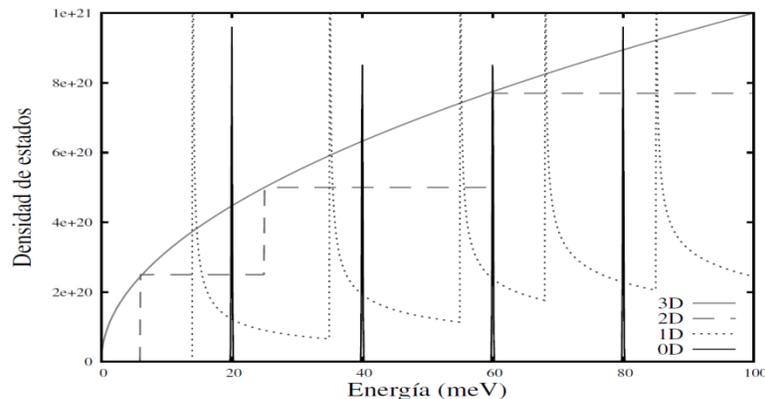


Figura 3.5. Densidad de estados de un semiconductor para diferentes sistemas (volumétrico 3D, 2D, 1D y 0D dimensional) [15]

3.2.2. Excitón.

Otro punto importante en QDs debido al confinamiento de los portadores de carga, es que un electrón excitado pueda acoplarse a un hueco debido a las fuerzas de atracción coulombiana, a esta interacción se le denomina excitón. Hay dos tipos de excitones: Excitón de Mott y excitón de Frenkel [16]. En el excitón de Mott, la distancia relativa del hueco y electrón es más grande que el parámetro de red del cristal por lo cual la interacción coulombiana es débil; el excitón de Frenkel, la distancia entre electrón y hueco es menor que el parámetro de red por lo que la interacción coulombiana es fuerte (véase figura 3.6).

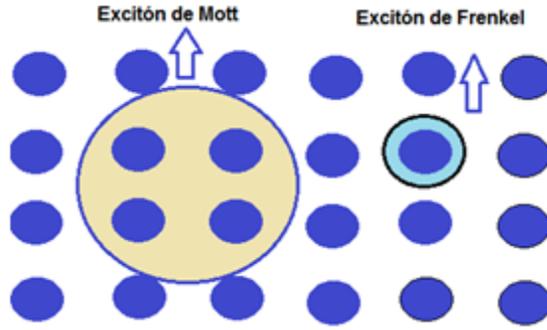


Figura 3.6. Dos tipos de excitones. El excitón Mott y el excitón Frenkel

Un modelo sencillo muestra que el radio del excitón viene dado por la ecuación (3).

$$a_b = a_e + a_h = \frac{\varepsilon \hbar^2}{e^2} \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad (3)$$

Donde m_e y m_h son las masas efectivas del electrón y el hueco respectivamente y a_e y a_h los radios de Bohr asociado al electrón y el hueco respectivamente y ε la constante dieléctrica del semiconductor en estudio. Es de hacer notar que cuando el radio de la nanopartícula se acerca al tamaño del radio de Bohr del excitón se pueden apreciar los efectos de confinamiento cuántico [14], por lo cual el tamaño del gap óptico aumenta cuando las dimensiones de los QDs disminuyen en este régimen del confinamiento espacial. Por tanto, una interacción coulombiana entre el electrón y el hueco es más probable. 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.

3.3. Nanopartículas semiconductoras.

En la actualidad, el estudio de nanopartículas ocupa un alto grado de interés científico y tecnológico, debido a la naturaleza cuántica que gobierna y explica los fenómenos de transporte y óptico. Dado los avances en preparación de nanopartículas, por ejemplo, modos de crecimiento epitaxiales y coloidales, se han desarrollado sistemas nanométricos artificiales, en donde se puede observar los efectos del confinamiento cuántico en dos, una y cero dimensiones (2D, 1D y 0D respectivamente), (véase figura 3.5). Los QDs son nanopartículas en entre el régimen de las moléculas y el estado sólido, sus propiedades son únicas y son controladas por su forma y tamaño [15], en un QD los portadores de carga están confinados en el pequeño espacio, el cual corresponde al volumen de la nanoestructura.

Debido al efecto de confinamiento cuántico cero dimensional (0D), se tiene como resultado la discretización de las transiciones ópticas permitidas y una dependencia del gap óptico $E_g(d)$ referente al tamaño de los QDs. Esto hace que sean sintonizables dependiendo su tamaño como lo muestra la figura 3.7.

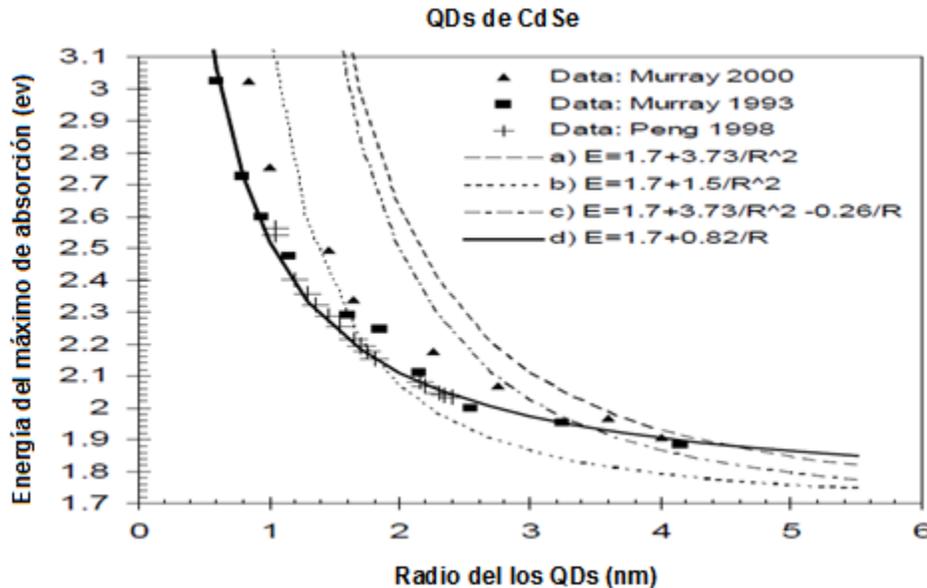


Figura 3.7. Dependencia de la primera transición óptica del tamaño en un QDs de CdSe, los símbolos significan estimaciones experimentales del radio (R) de los QDS, por espectroscopia electrónica de transmisión (TEM). Se calculó la energía (E) versus R por medio de varios modelos: a) aproximación de masa efectiva b) método de bandas parabólicas c) masa efectiva con interacción de coulomb y d) tamaño dependiente de la capacitancia [17]

Este efecto de confinamiento cuántico, tiene lugar cuando las dimensiones de las nanoestructuras están en el orden del radio de Bohr excitónico (a_B) [14], el cual a su vez, depende del tipo de semiconductor utilizado, para el caso de CdSe, a_B está en el orden de los 6 nm [13].

3.4. Surfactantes.

Una sustancia anfífila, anfífilica o anfipática posee una doble afinidad, que se define desde el punto de vista fisicoquímico como una dualidad polar-apolar. La molécula típica de un anfífilo tiene dos partes: un grupo polar que contiene heteroátomos como O, S, P ó N que se encuentran en grupos alcohol, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc y un grupo apolar o poco polar que es en general un grupo hidrocarbonado de tipo alquil o alquil benceno, que puede contener eventualmente átomos de halógeno u oxígeno [18].

La parte polar posee afinidad por los solventes polares, en particular el agua, y se denomina comúnmente la parte hidrófila o hidrofílica; por el contrario, el grupo apolar se llama la parte hidrófoba o hidrofóbica, o bien lipofílica [18].

Por su afinidad, la molécula anfifílica, no es estable en el seno de un solvente, sea este apolar o polar, por esto, las moléculas anfifílicas muestran una fuerte tendencia a migrar a las interfases, de forma tal, que su grupo polar o hidrofílica se encuentre dentro del agua y su grupo apolar o hidrofóbica se encuentre orientado hacia un solvente orgánico o en la superficie. La palabra "surfactante" (agente activo de superficie) se utiliza para denotar una sustancia que posee una actividad superficial o interfacial.

3.4.1. Clasificación de los surfactantes.

Desde el punto de vista comercial, los surfactantes se clasifican según su aplicación. Sin embargo, se observa que muchos surfactantes son susceptibles de ser utilizados en aplicaciones diferentes, lo que provoca confusiones. Por tanto, se prefiere clasificarlos de acuerdo a la estructura de su molécula, o más exactamente según la forma de disociación en el agua.

3.4.2. Los surfactantes no iónicos.

En disolución acuosa no se ionizan, puesto que ellos poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida. Una alta proporción de estos surfactantes pueden tornarse relativamente hidrófilos gracias a la presencia de una cadena poliéster del tipo poli óxido de etileno [18]. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno y a veces una estructura de origen natural como un ácido graso, sobre todo cuando se requiere una baja toxicidad (véase figura 3.8 (a)).

3.4.3. Los surfactantes catiónicos.

La parte hidrófilo del surfactante es catiónica y la otra parte es hidrofóba (véase figura 3.8 (b)). La producción de los surfactantes aniónicos representa alrededor del 55% de los surfactantes producidos anualmente en el mundo [19].

3.4.4. Los surfactantes aniónicos.

La parte hidrófila del surfactante es aniónica y la otra parte es hidrofóba (véase figura 3.8 (c)), generalmente del tipo halogenuro. La gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario [18].

Otro tipo de surfactante son los anfóteros, estos poseen una parte hidrofílica parcialmente catiónica y anionica (véase figura 3.8 (d)).

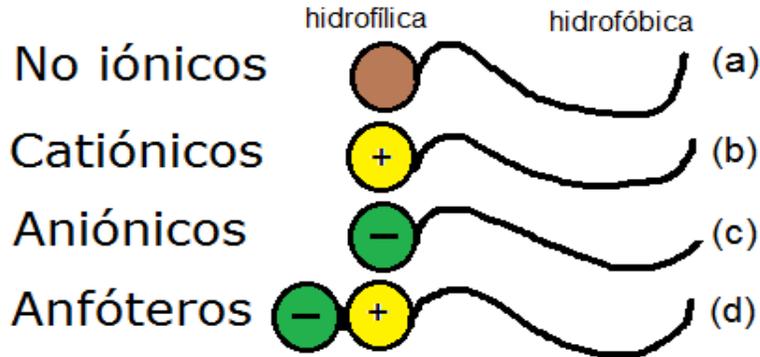


Figura 3.8. Clasificación de los surfactantes

Debido a las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas que poseen los surfactantes estos pueden formar micelas, como el caso de los jabones al retirar grasas, en donde la parte hidrofílica se encuentra en contacto con el solvente (comúnmente agua) y la parte hidrofóbica rodea dichas grasas. Si la parte hidrofóbica se encuentra en contacto con el solvente y la parte hidrofílica en la superficie, a esta configuración se denomina micela inversa. En la figura 3.9 se muestra de manera sencilla, los esquemas de ambos tipos de micela. En el caso de los QDs, estos forman una micela inversa.

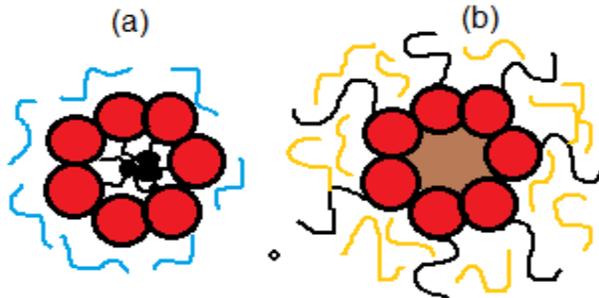


Figura 3.9. Formación de (a) micela (b) micela inversa

3.5. Modos de crecimientos de puntos cuánticos.

Existen muchos métodos para crecer puntos cuánticos. Los dos de mayor importancia en investigación que existen son: síntesis por epitaxia de haces moleculares y la síntesis por métodos coloidales, siendo esta última la técnica con la cual se sintetizaron las muestras de QDs estudiadas.

3.5.1. Epitaxia de haces moleculares (MBE).

Esta técnica, que es una de las mejores a nivel de investigación en el crecimiento de puntos cuánticos, ya que presenta ventajas que incluyen la reproducibilidad del crecimiento, posibilidad de monitorear el crecimiento *in situ* y a tiempo real [19]. Las cámaras de crecimiento se mantienen en un ambiente de ultra alto vacío (UAV), a una presión del orden de 10^{-11} torr. Para la síntesis de puntos cuánticos

semiconductores se toma ventaja del modo de crecimiento Stransky-Krastanov [19] que se basa en la relajación de energía elástica producida por la diferencia en la constante de red del material a depositar y el sustrato, que es el material donde se crecen las nanoestructuras. Con el aumento del volumen del material depositado, la energía elástica se va acumulando, esta situación persiste hasta alcanzar un determinado espesor (espesor crítico), para el que la energía acumulada se libera mediante la formación espontánea (o auto ensamble) de nano islas [19] (véase figura 3.10).



Figura 3.10. Auto organización de QDs obtenidos mediante el método de Stransky-Krastanov [14]

3.5.2. Síntesis coloidal de QDs.

Este método se basa en la inyección de una disolución madre portadora de un precursor, en una disolución a alta temperatura portadora del precursor faltante. En el instante de la inyección, se induce un proceso corto de nucleación y un crecimiento subsecuente de los cristales por medio del fenómeno de Ostwald ripening, el cual consiste en el crecimiento de los cristales mayores a expensas de los cristales menores. El tamaño de los QDs depende del tiempo de extracción de la muestra desde el momento de la nucleación. Un esquema de este proceso se muestra en la figura 3.11, en la cual, (A) representa el proceso de crecimiento de los QDs con respecto al tiempo desde el momento en que se inyecta el precursor, mientras que en (B) se observa el montaje utilizado para este método de crecimiento de QDs coloidales.

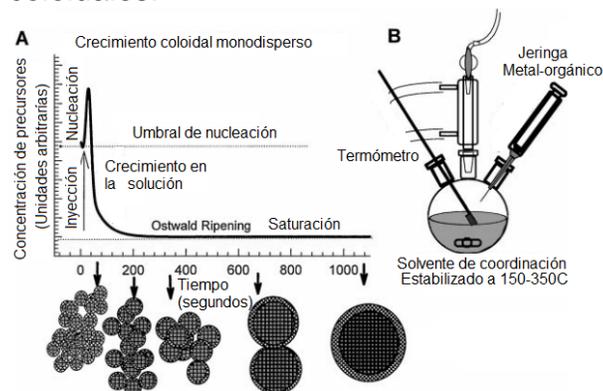


Figura 3.11. Esquema de síntesis coloidal [20]

3.6. Defectos superficiales en puntos cuánticos coloidales.

En la actualidad, el estudio de defectos superficiales en puntos cuánticos coloidales, se desarrolla con el fin de mejorar las propiedades de emisión, estabilidad, en general una mejora en QY. Debido a que estos sitios no homogéneos de defectos favorecen la recombinación no radiativa o emisión de radiación por medio de trampas de portadores de carga lo cual afecta las propiedades de transporte y a la emisión excitónica de las estructuras, por lo cual se estudian también para la mejora de eficiencia de conversión de celdas fotovoltaicas de tercera generación, cuyo *power conversion efficiency* (PCE) superan el límite Shockley-Queisser de 32% [7].

En general, los defectos superficiales estudiados en este trabajo son de dos tipos: "No estequiométricos" y "enlaces colgantes" [10]. Así también, por medio de cálculos utilizando el método de potencial semiempírico, muestran la presencia de estados excitónicos ligados a defectos.

3.7. Interacción de la radiación con la materia.

Cuando ondas electromagnéticas inciden sobre un sistema, pueden manifestarse diferentes fenómenos los cuales dependen de la energía que lleva el fotón incidente y del tamaño de la partícula blanco. Este último, toma importancia para la dispersión Mie y dispersión Rayleigh. En la presente investigación, se estudiará con mayor énfasis los fenómenos de absorción y fotoluminiscencia por ser los fenómenos que nos brindaran información útil para un análisis a partir de transiciones ópticas, debido a defectos luminiscentes en la superficie del cristal como internas al cristal.

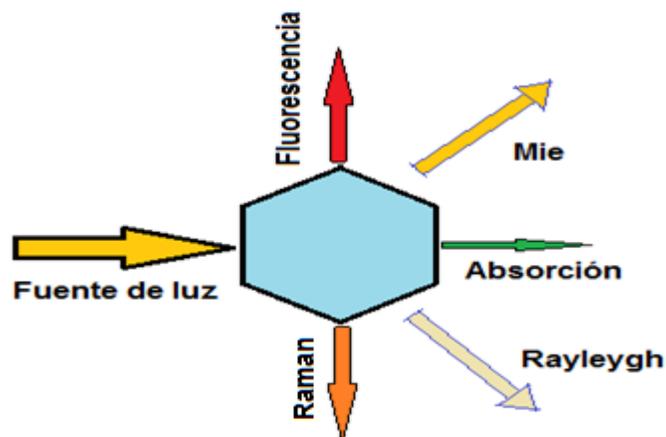


Figura 3.12. Esquema de procesos que se generan cuando interacciona la radiación con la materia

3.7.1. Absorción.

La absorción de un fotón por materiales semiconductores y materia en general se produce cuando se da una transición de un estado de menor energía a uno de mayor energía. Una forma de describir clásicamente el proceso de absorción, es la ley de Beer-Lambert que se describe a continuación [21].

$$I(\lambda) = I_0 \exp -\sigma(\lambda)\rho s \quad (4)$$

Donde I_0 representa la intensidad inicial, $I(\lambda)$ la intensidad después de atravesar la porción de materia s , λ la longitud de onda de la luz incidente, ρ la concentración uniforme del material, s el camino óptico recorrido, σ representa la sección eficaz de absorción y es característica de cada material.

3.7.2. Fotoluminiscencia (PL).

La fotoluminiscencia es un proceso inverso a la absorción que permite caracterizar ópticamente a materiales y en el caso de semiconductores, permite identificar defectos y/o impurezas presentes para la evaluación de su calidad [14]. La PL puede describirse como un fenómeno de la interacción de la radiación con la materia que nos proporciona información de transiciones radiactivas, tanto en la superficie como en volumen de la materia.

En semiconductores el proceso de recombinación depende fundamentalmente de la estructura de bandas. Cuando el mínimo de la BC tiene el mismo valor de k que el máximo de BV se dice que se tiene un semiconductor de banda prohibida (BP) directa, mientras que en caso contrario tendremos un semiconductor de BP indirecta.

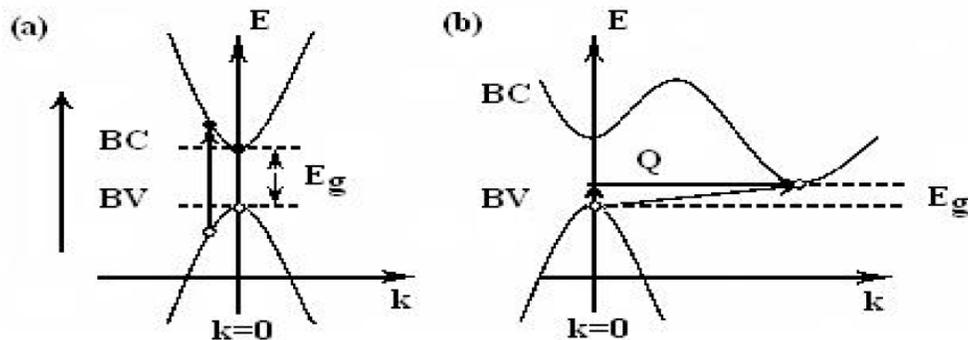


Figura 3.13. Estructura de bandas de un semiconductor a) banda prohibida directa b) banda prohibida indirecta [13]

3.8. Antecedentes.

En esta sección, se presentan los diferentes avances en el tema del estudio de defectos superficiales en nanoestructuras semiconductoras sintetizadas por métodos coloidales, así también evidencia que estos defectos superficiales descritos en las secciones anteriores al ser pasivados, mejora la eficiencia cuántica y la eficiencia de conversión fotovoltaica.

3.8.1. Defectos superficiales.

Existe evidencia de estudios sobre defectos superficiales en QDs de CdSe, dado que estos presentan una banda ancha a mayores longitudes de onda respecto a la excitónica [10][15], otros estudios muestran que la PL de la banda atribuible a defectos superficiales puede incluir PL de defectos más profundos **A. Sahu et al** [22]. Así también **K. B. Subila et al** [23] muestra que la estructura cristalina para CdSe tiene influencia sobre la PL de los QDs. Esto hace que sea posible estudiar los defectos superficiales en QDs de CdSe por medio de métodos ópticos.

3.8.2. Efecto del tamaño y desplazamiento de Stokes en QDs coloidales de CdSe.

La absorción y fotoluminiscencia de estructuras cuánticas de Seleniuro de cadmio, crecidos por métodos coloidales ha sido estudiada en diversos trabajos, como muestra **E. M. Boatman y G. C. Lisensky** [8]. En las figuras 3.14 y 3.15 se puede observar que los espectros de absorción y luminiscencia respectivamente, presentan un desplazamiento hacia el rojo, de espectros para QDs de menor tamaño, a medida estos aumentan su volumen. Este fenómeno es atribuido al efecto de confinamiento cuántico, como se planteó en la ecuación 2.

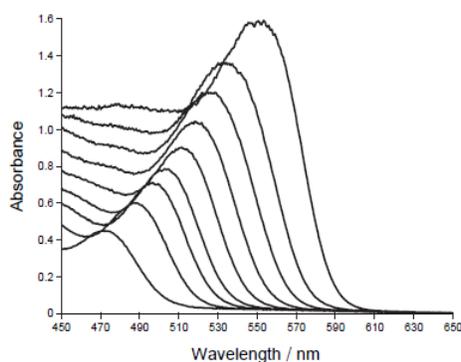


Figura 3.14. Espectros de absorción, los cuales a mayores longitudes de onda corresponden con tamaños de partículas más grandes [8]

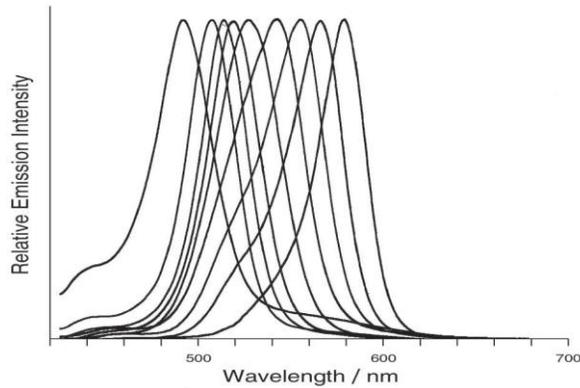


Figura 3.15. Espectros de emisión de QDs de CdSe normalizados al máximo de emisión. Utilizando un haz de excitación a 400nm, los máximos a mayor longitud de onda, menor energía de emisión corresponden con tamaños de partículas más grandes [8]

Esto muestra que los espectros de absorción y fotoluminiscencia en QDs coloidales, presentan un desplazamiento hacia el rojo de los máximos de absorción y luminiscencia, para una muestra de mayor tiempo de síntesis comparada con una de menor tiempo de síntesis y representa una gran dependencia de las propiedades ópticas de los QDs de su tamaño, relacionado con el efecto de confinamiento cuántico.

S. Naralla [24]. Muestra que tanto los espectros de absorción y luminiscencia tienen una dependencia del tamaño, así también, muestra que la diferencia entre el máximo excitónico en PL y el Primer máximo excitónico en absorción (desplazamiento de Stokes) correspondiente a una muestra dada, tiene una dependencia del tamaño del de la nano estructura como se puede observar en la figura 3. 16. Este parámetro vendría también a afectar la QY de los QDs.

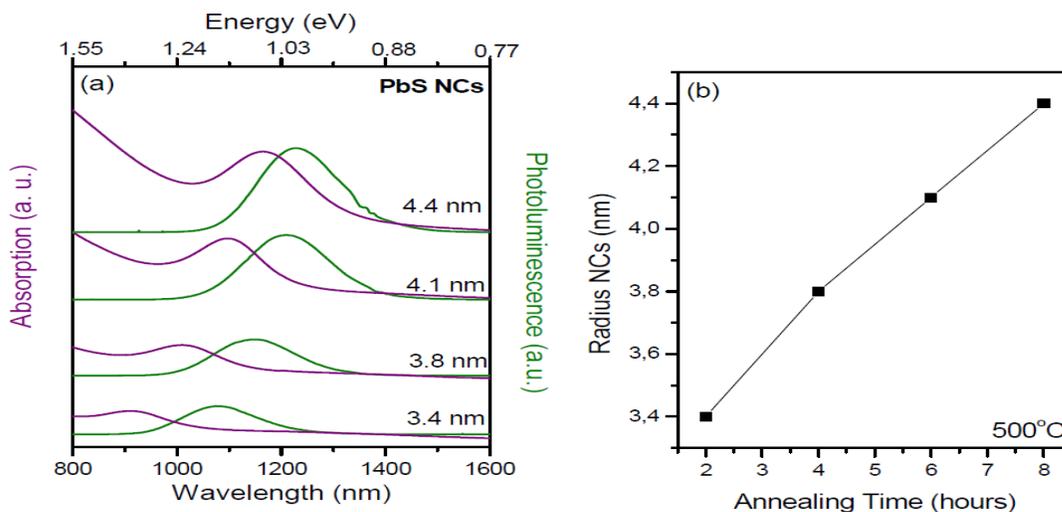


Figura 3.16. a) espectros de absorción y PL a temperatura ambiente. b) relación del radio de los nanocristales y el tiempo de síntesis [24].

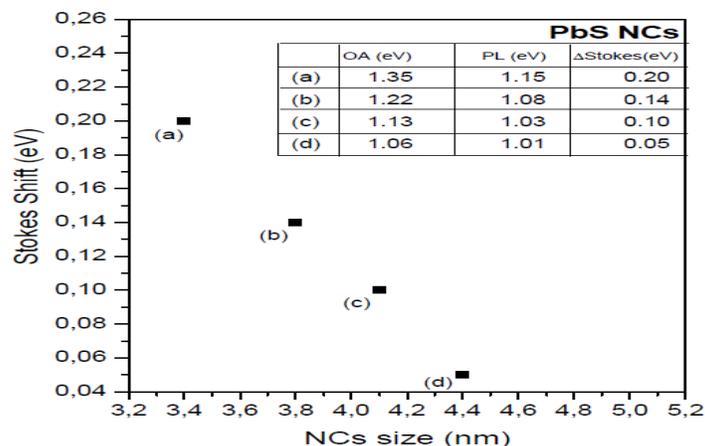


Figura 3.17. Dependencia del tamaño del Stokes Shift para QDs de PbS [24]

3.8.3. Pasivación superficial de nanocristales.

Los QDs presentan defectos de superficie como: "No estequiométricos" y "enlaces colgantes", que actúan como recombinaciones no radiativas o centros luminiscentes [6]. El rendimiento de PL se reduce debido a la recombinación de portadores en estos estados.

En estudios realizados en las referencias 6, 25, 26. Reportan que los defectos superficiales en los QDs varían en gran proporción, debido a cambios de la cantidad de surfactante y solvente en la síntesis.

Las relaciones entre surfactante y solvente (1-octadeceno) muestra que desempeñan un papel importante en la estabilidad de los nanocristales [1], también influye en el máximo de la energía de emisión y el rendimiento cuántico. Una muestra de las variaciones en los espectros de emisión, debido a un cambio en la proporción de solvente en la síntesis de los QDs, en este caso ODE, son los mostrados en la figura 3. 18. Donde se presenta espectros de PL de QDs para diferentes concentraciones de ODE en la síntesis y se puede observar una mejora en la PL debido al aumento de solvente.

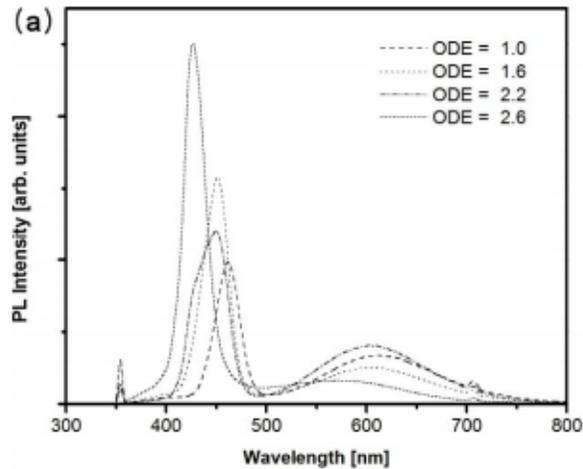


Figura 3.18. Espectros de PL para QDS de CdS para diferentes concentraciones de 1-octadeceno [25]

N. A. Bakar *et al* [26], realizaron un estudio en el 2008, sobre la influencia del surfactante en la síntesis, en la luminiscencia de los QDs. El agente estabilizador de superficie empleado fue óxido de trioctilfosfina (TOPO), teniendo en cuenta que las muestras del presente estudio se utilizó trioctilfosfina (TOP) como material tensoactivo para brindar la estabilidad a los QDs. En dicha referencia se hizo variar la concentración de TOPO en el orden de, a) 0.8, b) 1.2 y c) 1.5 g, dando por resultado, la pasivación de defectos superficiales radiativos como no radiativos, mostrando variaciones en los espectros de PL como lo muestra la figura 3.19. La cantidad de estados superficiales, no está gobernada solo por la proporción de surfactante y solvente en la síntesis, sino también por el tipo de solvente y surfactante empleado y en general por la proporción existente entre los componentes empleados en la síntesis.

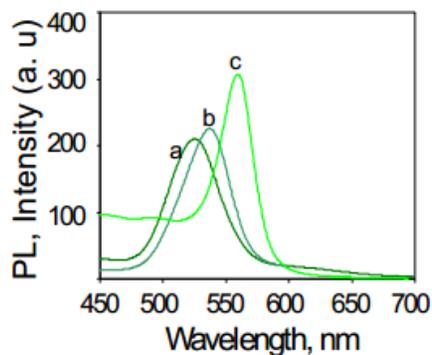


Figura 3.19. Fotoluminiscencia para diferentes concentraciones de surfactante a) 0.8, b) 1.2 y c) 1.5 g de TOPO [26]

Igualmente, la presencia de defectos superficiales está relacionada con el tamaño de la estructura, como lo demuestra **S. Naralla** [24]. Así también muestra que el desplazamiento de Stokes como se expuso en la sección anterior, es la diferencia entre el primer máximo de absorción y el máximo de PL correspondiente a una transición excitónica, esta diferencia de energía es debido a relajaciones y muestra ser mayor para una estructura de menor tamaño referente a una de mayor tamaño, lo cual estaría afectando la eficiencia cuántica de los QDs.

3.8.4. Tratamientos pos-síntesis.

Uno de los tratamientos pos-síntesis, es el método de lavado propuesto por **F. Zezza et al** [27]. Dichos autores sintetizaron QDs de CdSe utilizando como solvente 1-octadeceno, posteriormente se sometieron a un lavado con abundante etanol, después del lavado fueron disueltos en 1-octadeceno y cloroformo, de lo cual obtuvieron los siguientes espectros de PL, como se muestra en la figura siguiente.

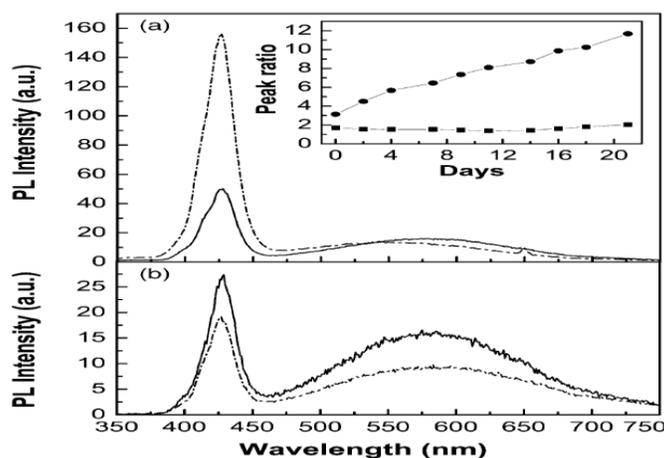


Figura 3.20. Espectros de PL de QDs precipitados en etanol y re disueltos en a). ODE b). CHCl_3 . Línea sólida 0 días, línea cortada 21 días. Grafica insertada, relación entre el máximo de emisión y el tiempo de disolución [27]

F. Zezza et al, demuestra que al disolver los QDs en ODE, posterior al lavado, estos recuperan su PL similar a cuando se sintetizaron, dicha recuperación no es instantánea; además muestra una mayor presencia de defectos superficiales cuando se utilizó cloroformo como solvente. Esto abre la posibilidad de estudios de los defectos superficiales en nuestras nano estructuras puesto que constituye un método pos síntesis para entender el comportamiento de los estados superficiales en diferentes solventes, lo cual se plantea como estudios posteriores a este trabajo.

3.8.5. Antecedente de muestras a estudiar.

En el laboratorio de espectroscopia óptica de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad de El Salvador se ha avanzado en la caracterización por fotoluminiscencia de QDs de CdSe. Datos presentados por **M. Pacheco y C. Rudamas** [28] muestran una excelente congruencia con la literatura estudiada, como se presenta en la tabla 3.1, en la cual se calcularon los radios de los QDs por medio de la aproximación de masa efectiva.

Tabla 3.1. Muestra los diferentes radios de los QDs de las muestras a estudiar

Muestra	Longitud de Onda absorción	Radio
M1	414,58nm	1,73nm
M2	473,25nm	2,06nm
M3	485,53nm	2,15nm
M4	490,12nm	2,18nm
M5	499,1nm	2,25nm
M6	502,58nm	2,27nm
M7	510,47nm	2,33nm
M8	522,75nm	2,44nm
M9	527nm	2,47nm
M10	528,4nm	2,49nm

CAPÍTULO 4

4. METODOLOGÍA

Las muestras que se estudiaron, son puntos cuánticos de CdSe que fueron preparados por métodos coloidales dentro del campus de la Universidad de El Salvador. Dichas muestras, se analizaron por medio de fotoluminiscencia y absorción que son técnicas de espectroscopia óptica, de las cuales se tiene conocimiento y equipo disponible.

4.1. Técnicas experimentales

A continuación, se describe las técnicas experimentales de síntesis, medición y lavado que se utilizaron en la presente investigación.

4.1.1. Síntesis de puntos cuánticos a estudiar.

Para el crecimiento de las muestras a estudiar se realizó tomando como base la síntesis por descomposición térmica descrita por **E. M. Boatman y G. C. Lisensky** [8]. Una disolución de selenio (Se), se prepara antes mediante la combinación de 30 mg de Se y 8 ml de 1-octadeceno. Una jeringa se utilizó para medir 0.4 ml de trioctilfosfina (TOP). Se añadió una barra magnética de agitación, y se agitó la disolución. Se calentó a 225C°. La disolución madre se almacenó a temperatura ambiente en un recipiente sellado. Inmediatamente, el precursor Cd se preparó agregando 13 mg de óxido de cadmio (CdO) a un matraz de 25ml. Para el mismo matraz 0,6 ml de ácido oleico y 8ml de 1-octadeceno se añaden. Un termómetro capaz de medir 225C° se inserta y a continuación cuando la temperatura alcanza 225C°, 1ml de la disolución de selenio es transferido para la solución de cadmio 225C°. Debido a que la características de los productos dependen de tiempo de reacción, inmediatamente se extrajeron muestras de la solución resultante y se depositaron en tubos de ensayo con la etiqueta de M1 a M7 en el siguiente orden temporal: 2 segundos para M1, 12 segundos para M2, 22 segundos para M3, 32 segundos para M4, 42 segundos para M5, 62 segundos para M6 y 82 segundos para M7. una ecuación simple de la síntesis es la siguiente.



4.1.2. Método de lavado

Los QDs obtenidos fueron almacenados en tubos de ensayos. Se les añadió etanol en exceso, se agitó y centrifugó la suspensión resultante. Luego se procedió a separar el sobrenadante. Cuando se elimina el disolvente, los QDs se

agregan en poca medida pero no se fusionan, ya que están separados por una capa de surfactante [27], Cuando se retiró por última vez el sobrenadante se procedió a medir los espectros de PL para las diferentes concentraciones de ODE agregadas, como se enumera a continuación: 0 ml, 0.1 ml, 0.2 ml, 0.3 ml, 0.4 ml, 0.5 ml, 0.6 ml, 0.7 ml, 0.8 ml, 0.9 ml y 1.0 ml.

4.1.3. Espectroscopia de Fotoluminiscencia

Para medir espectros de fotoluminiscencia es necesaria una fuente discreta de energía, esto se logra utilizando una lámpara de mercurio y seleccionando la línea ubicada en 365 nm por medio de un filtro pasa bandas con código BP35, se utilizó el montaje experimental mostrado en la figura 4.1. El cual consta de una lámpara de mercurio como fuente de luz (FL), Lentes colectores (L_1 y L_2), filtro BP35 (F), muestra (M), fibra óptica (FO), espectrógrafo (E) y una computadora (PC). Este arreglo se utilizó en montajes experimentales anteriores para caracterizaciones preliminares.

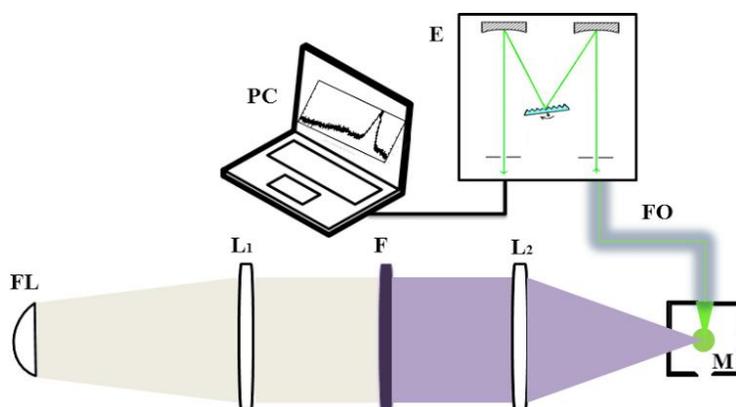


Figura 4.1. Esquema de montaje experimental utilizado para fotoluminiscencia

4.1.4. Espectroscopia de absorción.

Para espectroscopia de absorción es necesario disponer de una fuente de luz continua en el rango que se desea medir la Ab, esto lo satisface la fuente de deuterio y para nuestra toma de medida se utilizó el siguiente diagrama experimental el cual consta de las siguientes partes, una lámpara de deuterio como fuente de luz (FL), Lentes colectores (L_1 y L_2), muestra (M), fibra óptica (FO), espectrógrafo (E) y una computadora (PC).

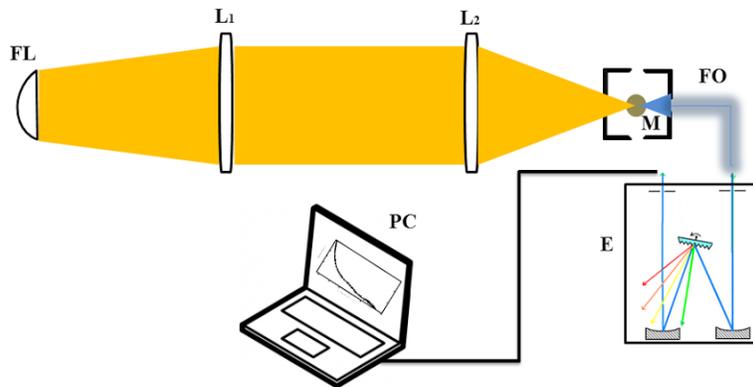


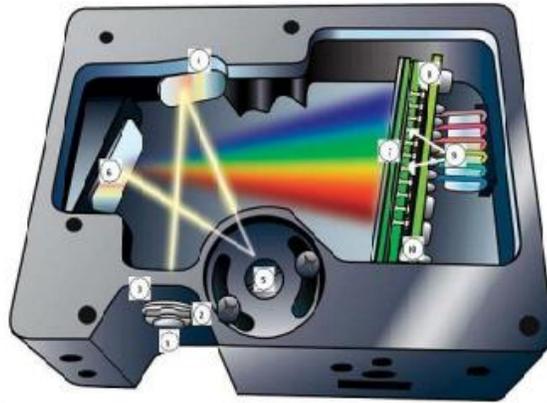
Figura 4.2. Esquema de montaje experimental para absorción

4.1.5. Instrumentación.

A continuación se presentan los diferentes instrumentos utilizados para la realización del montaje experimental, ya que es necesario conocer las especificaciones y funcionamiento de estos, puesto que de ello depende en gran medida las limitaciones y fortalezas de toma de datos, y a la hora hacer los análisis.

4.1.6. Espectrógrafo.

Para el presente proyecto se utilizaron dos espectrógrafos, el primero es un *Ocean Optics USB4000-UV-VIS*, su rango espectral es de 200-850 nm con una resolución aproximada de 1.5 nm y un ángulo blaze de 300 nm. El segundo es un *Ocean Optics USB4000-FL-395*, su rango espectral es de 350-1000 nm que es el rango en el cual los QDs presentan su emisión, su resolución aproximada es 10 nm, y un ángulo *blaze* de 500 nm. El diseño de ambos espectrógrafos es tipo *Czerny-Turner* y cuentan con un arreglo de detectores de silicio con el código *Toshiba TCD1304AP linear CCD array*. El esquema del espectrógrafo *USB4000-UV-VIS*, se muestra en la figura 4.1). En dicho esquema se observa el nombre de algunas de sus partes más importantes [29].



1. Entrada de fibra óptica	5. Rejilla de difracción
2. Slit 25 μm	6. Espejo focalizador
4. Colimador	8. Convertidor A/D

Figura 4.3. Esquema del espectrógrafo [29]

Al momento de analizar los datos de PL, se debe tomar en cuenta la eficiencia de la rejilla, así como la resolución que poseen los espectrógrafos a utilizar, el espectrógrafo USB4000-UV-VIS posee mayor resolución pero menos sensible, debido a esto los espectros de PL tomados con este espectrógrafo poseen mayor ruido.

4.1.7. Fibras ópticas.

Las fibras ópticas que se utilizarán para absorción y PL en el presente trabajo, son de marca *Ocean Optics* y código QP200-2-UV-VIS con un diámetro de $200\mu\text{m}$ y una longitud de 2 m. La transmisión de estas fibras se muestra la figura siguiente.

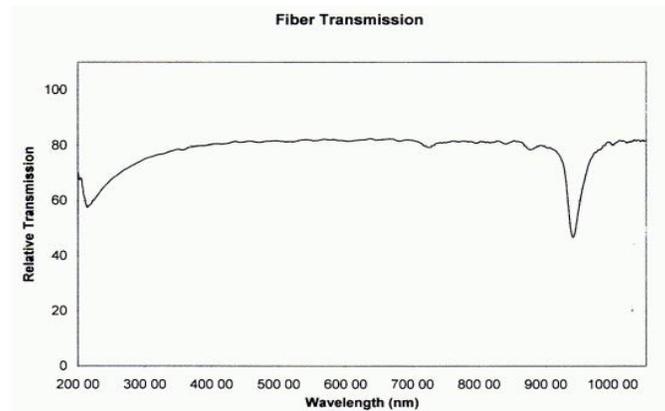


Figura 4.4. Transmisión de fibra óptica con el código QP200-2-UV-VIS marca *Ocean Optics*. [29]

4.1.8. Luz de excitación.

Para la luz de excitación se utilizaron dos lámparas de las cuales una fue para absorción y otra para fotoluminiscencia, ambos se describen a continuación.

4.1.9. Fuente de deuterio.

La lámpara de deuterio se utilizó para obtener espectros de absorbancia, dado que esta posee un espectro continuo en un amplio rango de longitud de onda, en el que se espera la absorción de los QDs. El espectro de emisión de deuterio se muestra en el figura 4.2.

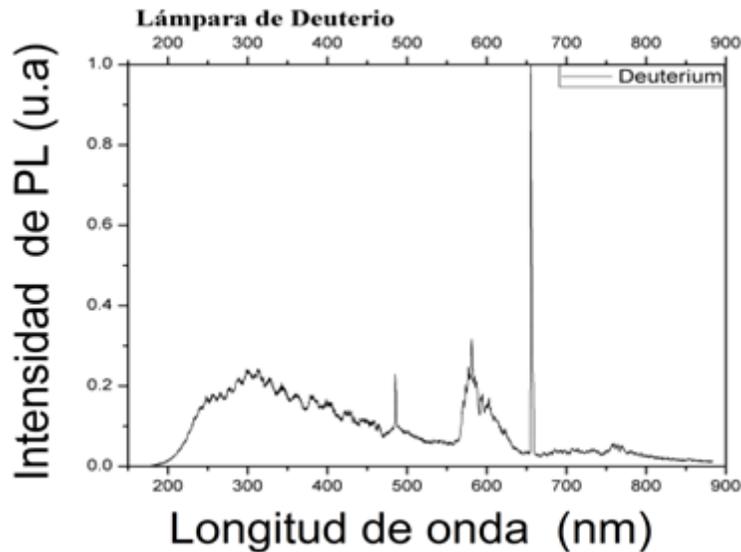


Figura 4.5. Espectro de emisión de lámpara de deuterio

4.1.10. Fuente de Mercurio (Hg)

Las medidas de fotoluminiscencia se implementaron con una fuente de mercurio, debido a sus líneas espectrales discretas, véase figura 4.7. Se utilizó como fuente de excitación la línea ubicada a 365 nm, seleccionándola con la ayuda de un filtro pasa banda con código BP35, el cual nos deja solo la línea de mercurio centrada en 365 nm ubicada en el rango de Ab de los QDs, esto con el fin de no excitar con las otras líneas de emisión del Mercurio, debido a que la lámpara de mercurio posee líneas espectrales en el rango de 400 nm a 700 nm, que es el rango de emisión de los QDs.

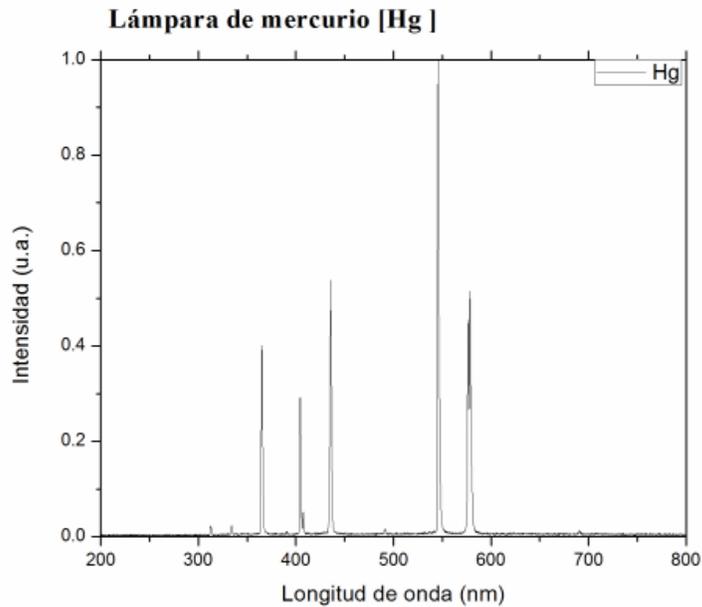


Figura 4.6. Espectro de emisión de lámpara de Mercurio

4.1.11. Filtro a utilizar.

El filtro con código BP35, se utilizó en la presente investigación, con el objetivo de quitar líneas espectrales de emisión del mercurio que afectarían las medidas de PL, ya que este filtro tiene dos bandas de transmisión entre 340 nm a 440 nm y de 720 nm a 820 nm. Esto se debe a que en la técnica de fotoluminiscencia, se debe contar con una fuente monocromática y esto se logró en la configuración que muestra la siguiente figura.

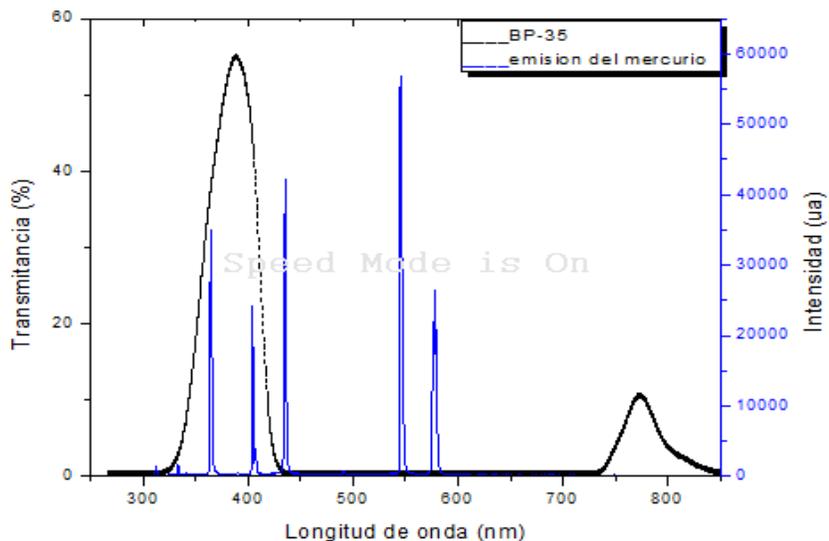


Figura 4.7. Línea negra espectro de transmisión del filtro BP35, línea azul espectro de emisión de la lámpara de mercurio.

CAPITULO 5.

DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se discutirán todos los datos obtenidos en la presente investigación.

5.1. Síntesis y presencia de defectos en muestras de QDs.

En el grafico 5.1. se presentan espectros normalizados al máximo excitónico, de las muestras M1 a M7, 3 días posteriores a la síntesis negro a rojo respectivamente. Para estas muestras los radios estimados se encuentran entre 1.73 nm para M1 y 2.33 nm para M7. Para estos radios las relaciones áreas/volumen varían desde 1.7 nm^{-1} para M1 hasta 1.2 nm^{-1} para M7.

Para la banda excitónica, se puede observar un desplazamiento hacia el rojo de M1 a M7, esto está relacionado con un aumento en el tiempo de reacción de la síntesis, y a su vez con un aumento del tamaño de las estructuras de M1 a M7 respectivamente, este desplazamiento de la banda excitónica se asocia al efecto de confinamiento cuántico, el cual ha sido también observado por otros autores [1,2]. Este efecto se describe de una forma sencilla en el capítulo anterior, por medio del pozo cuántico de potencial en tres dimensiones de paredes infinitas. Este modelo representa una forma ilustrativa para entender el confinamiento cuántico. Debido a esto los QDs son sintonizables, y a su vez, los hace materiales muy atractivos para diferentes aplicaciones en optoelectrónica.

Se observa también que a medida aumenta el tamaño de la nanoestructuras la banda ancha atribuible a los defectos superficiales disminuye en intensidad, en relación con la banda atribuible a excitones libres, esta tendencia puede estar relacionada a la alta relación área/volumen que resulta en una fracción grande de átomos superficiales, siendo más evidente los efectos de los defectos superficiales en la PL en QDs de menor tamaño, lo cual está de acuerdo con lo reportado por **J. A. Yost** [3].

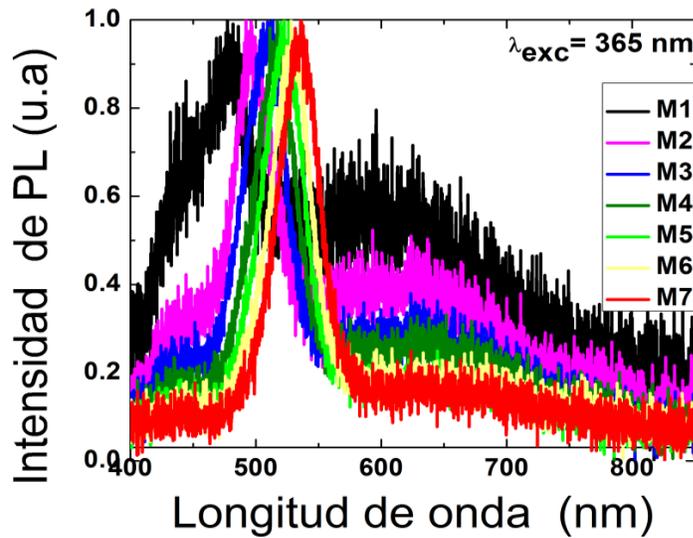


Figura 5.1. Espectros de PL de los QDs a 3 días de la síntesis

5.2. Degradación de puntos cuánticos.

Posterior a la síntesis, los QDs se mantuvieron por un tiempo sin ningún procedimiento adicional, tiempo en el cual, se monitorearon temporalmente por medio de espectroscopia óptica, con el fin de observar los efectos de la degradación sobre los espectros de fotoluminiscencia y absorción de estos. En la figura 5.2. se presentan espectros de PL normalizados al máximo excitónico, tomados de la muestra M4 en un intervalo de tiempo de seis meses en el siguiente orden temporal: espectro negro tres días después de la síntesis, espectro rojo 3 meses posteriores a la síntesis, espectro azul 6 meses posterior a la síntesis. En dichos espectros se puede observar que la banda atribuible a defectos superficiales incrementa en intensidad respecto a la banda excitónica a medida aumenta el tiempo de envejecimiento. Este hecho puede estar relacionado a la formación de defectos superficiales debido a la posible adhesión de residuos de la reacción en la superficie de los QDs. Así también a la línea espectral ubicada a la longitud de onda de 365 nm utilizada para la excitación en las medidas de PL, esta línea espectral pudo ser un catalizador para procesos de foto oxidación de los QDs [30].

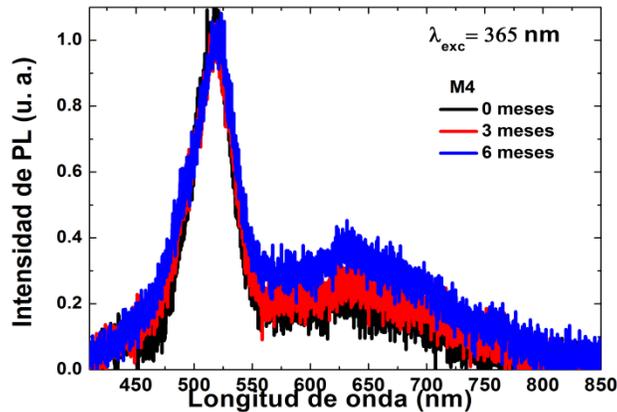


Figura 5.2. Degradación de los QDs de la muestra M4 en los primeros 6 meses posterior síntesis.

Un fenómeno muy importante de la degradación y envejecimiento de los QDs, es que estos experimentaron un desplazamiento hacia el rojo de la banda atribuible a excitones libres, siendo este desplazamiento más pronunciado para QDs de mayor relación área/volumen (menor tamaño de los QDs). Que debido al efecto de confinamiento cuántico, puede atribuirse a un aumento del tamaño de los QDs en relación a cuando se sintetizaron, abonando así a la teoría que los residuos de la reacción pudieron alojarse en la superficie de la estructura y formar defectos superficiales, de esta forma contribuir al aumento del tamaño original de los QDs. Este aumento de tamaño o desplazamiento al rojo, podría atribuirse también a la adhesión y el crecimiento subsiguiente de las partículas con el envejecimiento, como lo propuesto por **B. Bhattacharjee et al** [31]. Dichos autores observan este desplazamiento hacia el rojo de la banda excitónica con el envejecimiento en muestras que posterior a su sintetizadas fueron lavadas con etanol, por este motivo, esta investigación concuerda con el hecho que los QDs posterior a su síntesis, pueden adherirse y formar estructuras más grandes, esto explicaría porque la banda excitónica de los QDs más pequeños experimentan un desplazamiento hacia el rojo mayor que la de los QDs más grandes, así mismo su vínculo con la alta relación área/volumen puesto que a mayor relación área/volumen, mayor reactividad. Este fenómeno se muestra en la figura 5.3 en la cual los puntos negros pertenecientes al máximo excitónico a 3 días de la síntesis y los puntos rojos QDs degradados. En esta figura se puede apreciar el desplazamiento hacia longitudes de onda mayores de la banda excitónica para muestras degradadas, se puede apreciar también que a medida disminuye el tamaño de los QDs este desplazamiento es más pronunciado y se puede interpretar como un aumento de tamaño de las estructuras debido al envejecimiento.

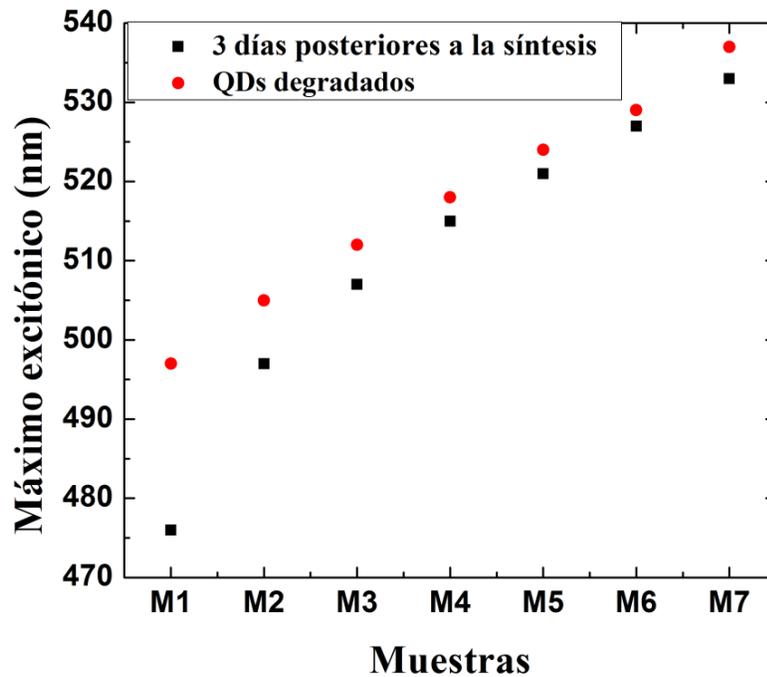


Figura 5.3. Máximos excitónicos de QDs las muestras de M1 a M7 correspondientes en color negro a, tres días posterior a la síntesis, rojo QDs degradados.

5.3. Influencia del lavado.

En esta sección se discuten las observaciones hechas en el presente estudio debido al lavado de los QDs. Así también se discutirá la influencia del 1-octadeceno por ser un elemento que se retira en el proceso de lavado, y es de gran importancia debido a que es el solvente utilizado.

5.3.1. Absorción y luminiscencia de 1-octadeceno y etanol.

Para analizar los posibles cambios en los espectros de emisión de los QDs. Debido a las variaciones de solvente y debido al lavado con etanol, se empezó obteniendo los espectros de AB y PL de estos. En la figura 5.4. Se presenta el espectro de Absorción para el 1-octadeceno, y se observa que en el rango de 350 nm a 700 nm no se presenta ninguna banda de absorción, esto es deseable para el presente estudio dado que la fuente de excitación empleada es de 365 nm.

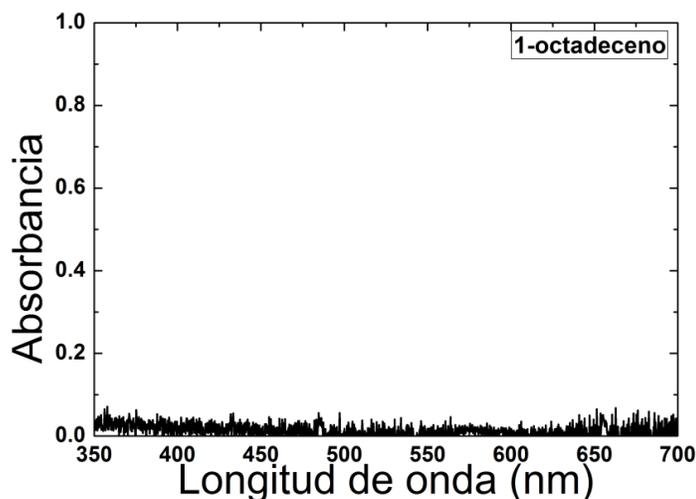


Figura 5.4. Espectro de absorción de 1-octadeceno utilizado

En la figura 5.5. se presenta el espectro de PL para el 1-octadeceno, del cual se puede analizar que en el rango de 400 nm a 700 nm, no se observa ninguna banda de emisión, este rango es en que se espera la PL de los QDs y lleva a pensar que la influencia del solvente es por sus propiedades químicas y no por sus propiedades ópticas, como se discutirá más adelante.

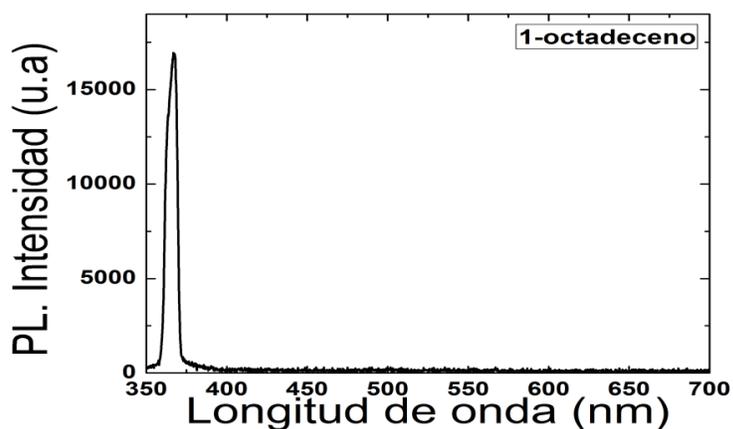


Figura 5.5. Espectro de PL de 1-octadeceno utilizado

Debido a lavado que se estudia en la presente tesis, se obtuvo el espectro de absorción para etanol, como se presenta en la figura 5.6. En la que se muestra alrededor de 365 nm (longitud de onda de excitación), un leve aumento en la absorción del etanol del 0.06 %, este aumento no es muy significativo y para efectos prácticos es despreciable, dado que los QDs presentan una fotoluminiscencia muy intensa.

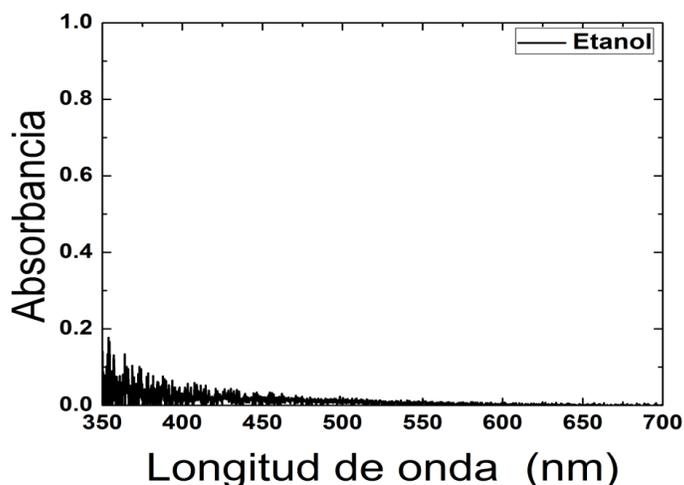


Figura 5.6. Espectro de absorción del etanol utilizado en este estudio

En la figura 5.7. Se presenta el espectro de PL correspondiente al etanol utilizado. En dicho espectro, se puede observar que en el rango de 400 nm a 700 nm no existe ninguna banda de PL, debido a esto, se puede comprender que la influencia del etanol es de carácter polar y su influencia es sobre la superficie de los QDs, como se discutirá posteriormente.

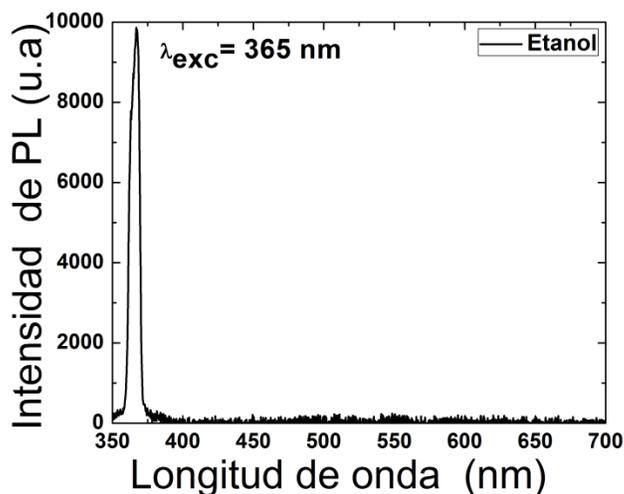


Figura 5.7. Espectro de PL correspondiente al etanol utilizado

5.3.2. Influencia del 1-octadeceno pos síntesis en la pasivación de defectos.

Posterior al lavado de las muestras estudiadas M1 a M7, se procedió a medir los espectros de PL para las diferentes concentraciones de ODE agregadas, como se enumera a continuación: 0 ml, 0.1 ml, 0.2 ml, 0.3 ml, 0.4 ml, 0.5 ml, 0.6 ml, 0.7 ml, 0.8 ml, 0.9 ml y 1.0 ml. De los espectros de PL se puede observar que la banda

ancha atribuida a los defectos superficiales disminuye considerablemente en relación a la banda excitónica, como se observa la en la figura 5.7. Esto muestra que la concentración de 1-octadeceno tiene una gran influencia en la pasivación de los defectos superficiales, y en la mejora de la PL de las estructuras. Estudios anteriores han mostrado que una variación a mayor cantidad de 1-octadeceno en la síntesis conduce a una mejora de la PL [25]. Este fenómeno podría ser el mismo y responsable de la mejora de la PL excitónica de los QDs, así también de una mejor pasivación de los defectos superficiales. Esto se puede entender teniendo en cuenta, que en ausencia de 1-octadeceno el ácido oleico y trioctilfosfina (surfactantes) tiene mayor desorción que con ODE, siendo más evidentes los defectos superficiales como se puede analizar a partir de la figura 5.8, en la cual, el espectro a 0 ml significa en ausencia de ODE. Al agregarse ODE este aumenta la adsorción de los surfactantes en la superficie de las estructuras [3], mostrando una mejor pasivación de los defectos superficiales esto en ausencia de los residuos de la reacción removidos por el lavado.

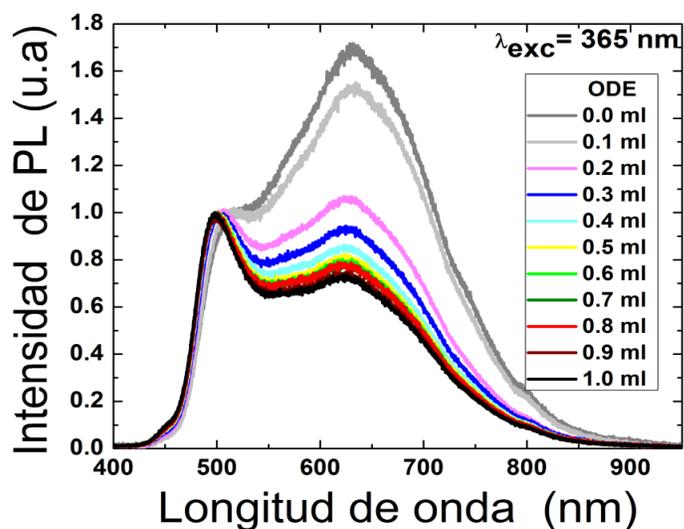


Figura 5.8. Espectros de PL normalizados al máximo excitónico para la muestra M1, después del lavado en una serie de 0 a 1ml de OD

También se observó que después de agregar 1ml de (OD) y dejar reposar, la banda atribuible a defectos superficiales disminuye temporalmente en relación al máximo excitónico, esto puede deberse a una redistribución de los surfactantes después de agregar ODE, la cual no es totalmente inmediata. Esto último fue reportado por **F. Zezza et al** [27], véase figura 5.9, en la cual se presentan dos espectros de PL normalizados al máximo excitónico tomados a diferente tiempo de haber sido agregado ODE, como sigue: espectro negro, recién lavado los QDs y resuspendidos en ODE. Línea roja, 15 días posterior a agregado ODE.

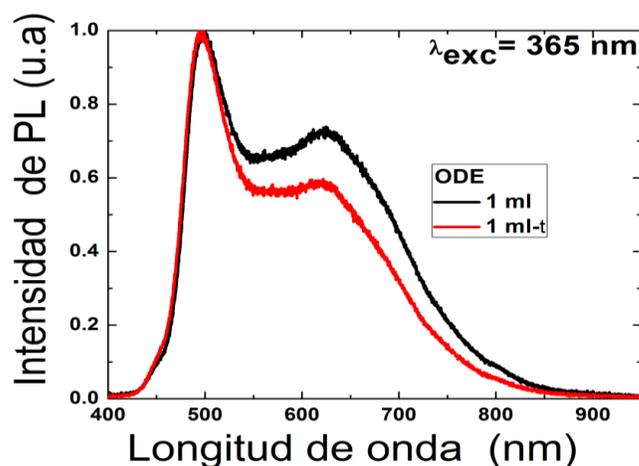


Figura 5.9. Pasivación de defectos superficiales referente al tiempo de reposo al agregar 1ml de ODE

5.3.3. Influencia del lavado sobre los estados superficiales de QDs degradados.

Otro fenómeno observado fue, que el método de lavado descrito en el capítulo anterior, de la presente tesis, aplicado a puntos cuánticos degradados, proporciona una vía de pasivación o de eliminación de defectos superficiales, esto puede observarse al tomar espectros de PL de muestras degradadas antes y después del lavado, observándose una disminución de la banda atribuible a defectos con respecto a la banda atribuible a excitones libres como se puede observar comparando la figura 5.10. (a) y figura 5.10. (b). Este hecho puede deberse a que el lavado removió los residuos de la reacción que pudieron formar defectos y un reacomodo de los surfactantes.

Esta vía de pasivación de estructuras degradadas es de gran importancia, puesto que se da una recuperación de la PL de las estructuras, Así también en la figura 5.10 (a) se puede apreciar como aumentó la banda atribuible a defectos superficiales referente al envejecimiento de las estructuras. También se puede observar en dicha figura que la degradación fue más pronunciada para QDs pequeños, esto puede estar ligado a la relación área/volumen, siendo mayor la reactividad para QDs pequeños. De la figura 5.10 (b) se puede observar que esta recuperación de la PL en las estructuras es de forma cuasi reversible a la degradación de las estructuras en cuanto a intensidad relativa al máximo excitónico de la banda atribuible a defectos, como se discutirá con mayor amplitud más adelante en el presente capítulo.

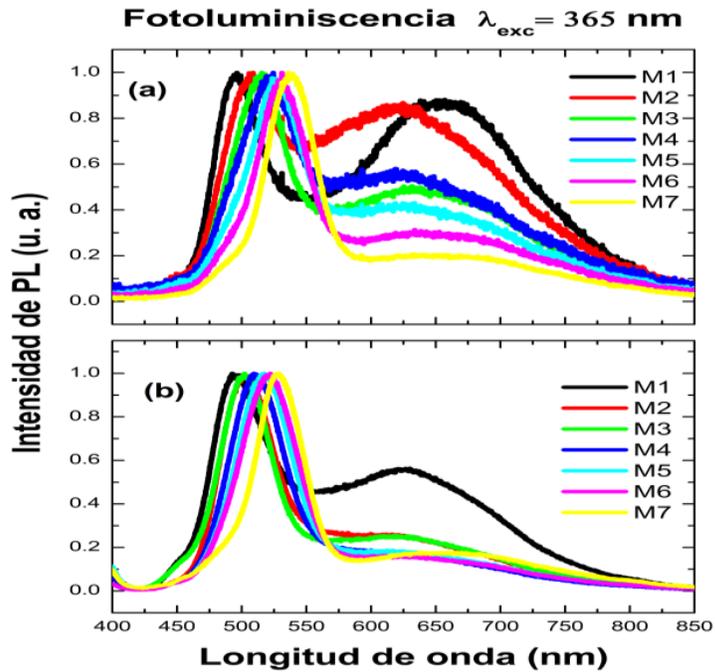


Figura 5.10. Espectros de PL de las muestras M1 a M7 estudiadas (a) dos años después de la síntesis (b) después del lavado y disueltos en 1-octadeceno

En la figura 5.11. Se presentan intensidades relativas al máximo excitónico de las bandas atribuible a defectos para las muestras de M1 a M7, de muestras degradadas y posteriores al lavado. Los puntos negros representan la intensidad relativa para muestras degradadas sin ningún procedimiento adicional a la síntesis, en la que se puede observar que a medida aumenta el tamaño de los QDs, la banda atribuible a defectos superficiales disminuye en intensidad relativa, esta tendencia se puede observar también para las intensidades relativas de la banda de defectos posterior al lavado, excepto para M7 que es un dato atípico a la tendencia general de estas intensidades obtenidas para todas las muestras posterior al lavado. Así también se puede observar la disminución en intensidad de la banda perteneciente a estos sitios de defectos de muestras lavadas respecto a las no lavadas, reforzando lo expuesto en la figura 5. 10.

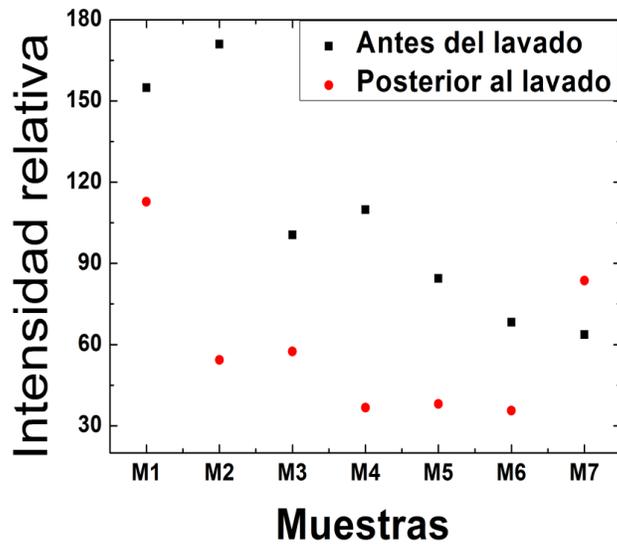


Figura 5.11. Comparación de intensidad relativa al máximo excitónico, a) puntos negros antes del lavado b) posterior al lavado

Se calculó la anchura media de banda, por sus siglas en inglés (**FWHM**) para las bandas a altas longitudes de onda, atribuible a defectos superficiales, antes y después del lavado este parámetro se conserva, así mismo podemos observar en la figura 12. Que tanto para muestras degradadas (puntos negros) y posteriores al lavado (puntos rojos), existe un leve aumento del FWHM a medida las estructuras aumentan su tamaño y lo podemos entender por el leve aumento en los estados superficiales.

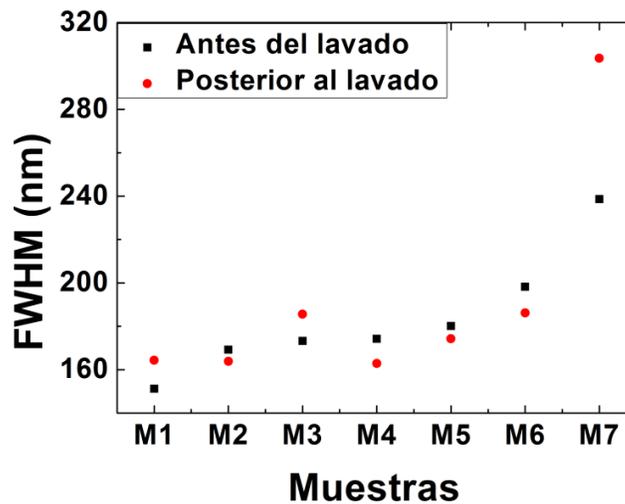


Figura 5.12. FWHM de M1 a M7, de la banda atribuible defectos superficiales, antes y posterior al lavado

Se pudo observar también un desplazamiento hacia el azul de la banda excitónica, en los espectros de PL de QDs posterior al lavado respecto a antes del lavado. Esto se puede entender como una disminución del tamaño de los QDs debido al efecto del confinamiento cuántico. Este comportamiento se puede observar en la figura 5.13 en donde se muestra puntos negros pertenecientes al máximo excitónico de PL de QDs a 3 días la síntesis, puntos rojos máximo excitónico de PL de QDs posterior al lavado. Este desplazamiento no parece tener una dependencia clara de la relación área/volumen, así también excepto para la muestra M1 a M2, se observó que dicho desplazamiento hacia el rojo, es casi constante alrededor de 9 nm, este hecho confirma de manera más clara la remoción de una capa superficial de los QDs, y explica porque la PL de las estructuras se mejora. También los cambios en el desplazamiento al rojo de en los espectros de PL de QDs en la degradación, para muestra M1 a M2 es más pronunciada y podría corresponder a la adición de QDs, pero no explicaría por qué no se observó un desplazamiento significativo al azul de las PL de las muestras M1 y M2 posterior al lavado, por ende, no explica porque no se conservó en promedio de este desplazamiento observado para M3 a M7.

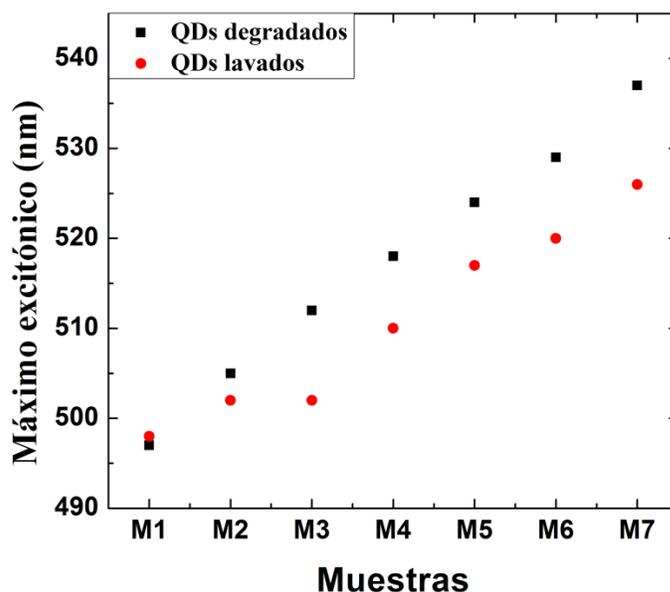


Figura 5.13. Máximos excitónicos de QDs, de las muestras de M1 a M7 correspondientes en color a: negro QDs degradados, rojo QDs posterior al lavado

Se analizaron también por medio de PL los residuos del lavado, encontrando coincidencia en un máximo ubicado a 506 nm, el cual lo presentaron también los espectros de PL obtenidos del ácido oleico, así también con los máximos de QDs correspondiente con la muestra lavada, esto lleva a pensar que por medio dicho

lavado, se retiraron QDs en conjunto con surfactantes y en general residuos de la reacción

5.4. Influencia del Ácido Oleico pos síntesis.

El ácido oleico fue uno de los surfactantes utilizados en la síntesis, su importancia es debido a que presenta propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas, que estabilizan los QDs. Se obtuvieron inicialmente los espectros de AB y PL del ácido oleico, esto con el fin de encontrar bandas de PL y AB, para estudiar sus posibles influencias sobre los espectros de absorción y luminiscencia de los QDs. En la figura 5.14. Se muestra un espectro de absorción característico del AO que se utilizó en el presente estudio, el cual muestra dos bandas de absorción con máximos en 270 nm y 283 nm aproximadamente. La banda con máximo en 270 nm no es de importancia para este estudio, dado que la línea de excitación (lámpara de mercurio) utilizada para la excitación en la PL es de 365 nm, la banda con máximo en 283 nm puede influir pero no en gran medida debido a lo alejado de las bandas, como se muestra en la figura 5.15.

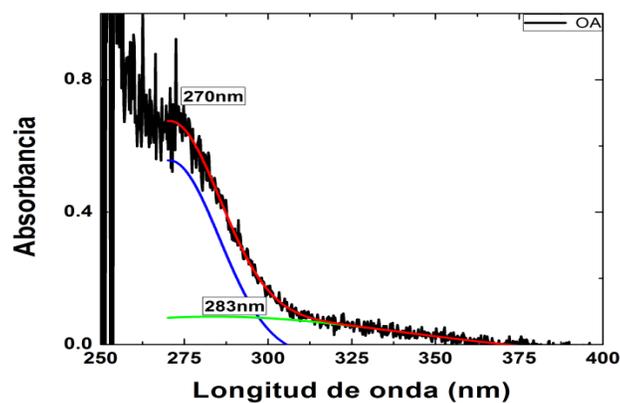


Figura. 5.14. Espectro de absorción del ácido oleico utilizado en este estudio

Para las muestras estudiadas se obtuvieron espectros de Ab que presentaron un desplazamiento hacia el rojo a medida fue aumentando el tiempo de síntesis y está relacionado con el efecto de confinamiento cuántico [1][2][8]. En la figura 5.15 se muestra espectros de absorción para M1, M3, M5, y M7. Así también al excitar con una línea de mercurio a 365 nm el ácido oleico tendrá poca influencia sobre la PL de os QDs

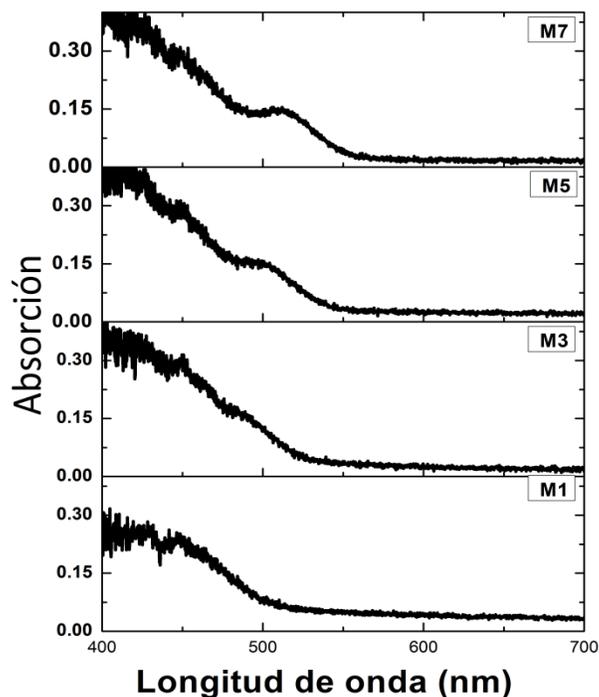


Figura 5.15. Espectros de absorción para M1, M3, M5 y M7

En la figura 5.16. Se presenta un espectro de PL para el Ácido oleico. El cual presenta una banda ancha con máximo en 506 nm, dicha banda posee muy poca intensidad pero se encuentra en el rango espectral de fluorescencia de las estructuras estudiadas.

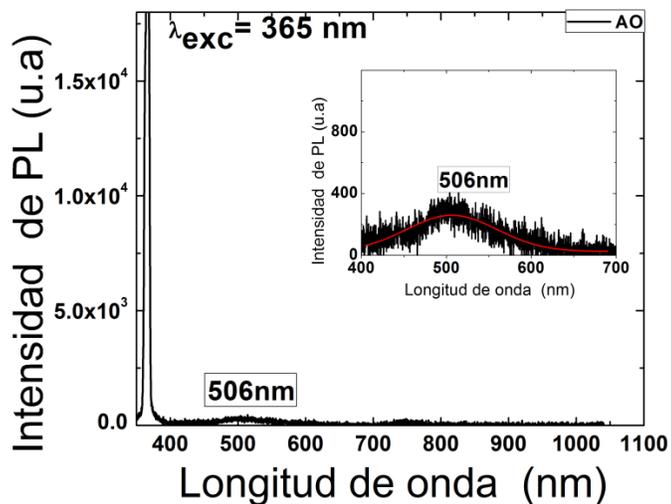


Figura 5.16. Espectro de PL para el ácido oleico utilizado. Espectro insertado, espectro de PL para AO en el rango de 400 nm a 700 nm

Posterior a las medidas de AB y PL del AO y del lavado de los QD, se realizó una prueba separando parte de la muestra M6 y depositándola en un nuevo tubo de ensayo, se etiquetó como M6O, se le agregó una gota de AO, se midieron los espectros de PL en un periodo de una semana, no observando cambios significativos. Al medirse la PL de esta muestra en un periodo de un mes y se pudo observar que la banda atribuible a defectos disminuyó con respecto al máximo excitónico, dicha disminución no fue tan significativa, a los 4 meses se tomó una medida de PL de la muestra M6O y se pudo observar que se degradado completamente, como se muestra en la figura 5.16 en la cual se presentan los siguientes espectros, espectro negro pertenece a M6O recién agregado OA, espectro azul pertenece a M6O 4 meses posteriores a agregado OA. Este efecto de destrucción de la estructura debido al exceso de AO se ha observado por otros autores, con la diferencia que ha sido en la síntesis y lo atribuyen al hecho que un exceso de OA puede conducir a un exceso de monómeros catiónicos o la destrucción de partículas de CdS en el proceso de crecimiento de los núcleos de QDs [23]. El espectro azul insertado muestra un máximo en 506 nm que corresponde al obtenido de la PL del ácido oleico, así también este mismo máximo lo pudimos observar en los espectros de PL de los residuos del lavado.

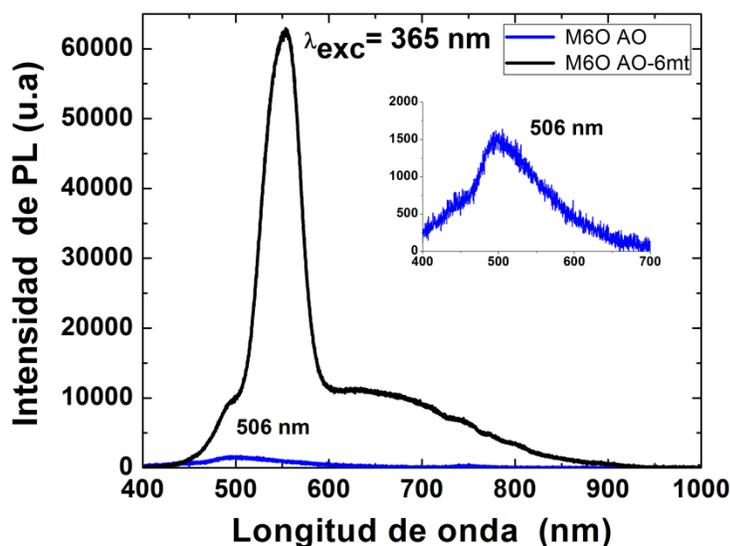


Figura 5.17. Espectros de PL para a) espectro negro M6O recién agregado OA b) espectro azul M6O, 4 meses posteriores a agregado OA c) espectro insertado espectro ampliado de M6O de 400 nm a 700 nm, 4 meses posteriores a agregado OA

CAPITULO 6.

Conclusiones

En el presente trabajo se han caracterizado QDs de CdSe, por medio de espectroscopia de Ab y PL. Los espectros de PL de QDs recién sintetizados muestran que a medida los QDs aumenta su tamaño (tiempo de síntesis M1 a M7) hay un desplazamiento hacia al rojo de la banda excitónica, asociado al efecto de confinamiento cuántico, acompañado de una disminución de la banda de defectos, atribuible a una disminución de la relación área/volumen. Se ha observado también que la banda excitónica al transcurrir el tiempo sufre un desplazamiento hacia el rojo, siendo este más pronunciado para QDs pequeños esto acompañado de una degradación temporal de las estructuras. Esto último se hace evidente en un incremento en la intensidad de la banda atribuible a defectos superficiales respecto a la banda excitónica. Así también, se observó que la concentración de 1-octadeceno influye en la presencia de estos sitios de defectos, debido a que disminuye la desorción de los surfactantes, contribuyendo de esta manera a la pasivación de los defectos superficiales. Un punto muy importante fue que el método de lavado descrito, representa una forma de pasivación de defectos superficiales de los puntos cuánticos degradados. Al comparar el máximo atribuible a excitones de los espectros de QDs antes y después del lavado se observó que para los QDs lavados la banda atribuible a defectos disminuyó considerablemente en intensidad, en relación con los QDs degradados, esto acompañado de un desplazamiento hacia el azul del máximo excitónico, que debido al efecto de confinamiento cuántico, esto se puede entender con una disminución del tamaño de las estructuras, lo cual indica que podría haberse eliminado una capa superficial de los QDs, de esta forma se eliminarían muchos defectos superficiales. Por último, para todas las muestras investigadas en el presente estudio, en los espectros de PL se observa mayor presencia de defectos superficiales para QDs de mayor relación área/volumen.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] B. H. Juárez, *An. Quím*, **107**, 229 (2011).
- [2] P. Barros y G. Villaescusa, *RCCV*, **5**, 69102 (2011).
- [3] J. A. Yost, Master's Theses. Synthesis and Surface Modification of CdSe and CdS Quantum Dots Exhibiting High Quantum Yield, Bucknell University, 2012.
- [4] J. Tang *et al*, *Nature Materials*, **10**, 765 (2011).
- [5] S. J. Heo *et al*, *Nanoscale Research Letters*, **8:488**, 1 (2013).
- [6] M. Zanella *et al*, *Chem. Mater*, **25**, 1423 (2013).
- [7] H. Alexander *et al*, *Nature Nanotechnology*, **7**, 577 (2012).
- [8] E. Boaltrman *et al*, *JCE*, **82**, 11 (2005).
- [9] S. Cordero *et al*, *J. Phys. Chem.* **2000**, 12137 (2000)
- [10] L. Xu *et al*, *Applied Surface Science*, **172**, 84 (2001).
- [11] H. Clark, *Solid State Physics An Introduction to ist theory*, Vol. 1, P. 146.
- [12] J. M. Albella y J. M. Martínez-Duart, *Fundamentos De Electrónica Física y microelectrónica*, Vol. 1, P. 2.
- [13] A. Olkhovets *et al*, *Physical Review Letters*, B **81**, 16 (1998).
- [14] P. R. Frago, Doctorado en Tecnología Avanzada, Síntesis de Nano partículas Semiconductoras Recubiertas de Almidón, Instituto Politécnico nacional de México, 2008.
- [15] S. N. Santalla, Doctorado en Física, Crecimiento Coherente de heteroestructuras semiconductoras de baja dimensionalidad, Universidad Complutense y Universidad Carlos III de Madrid, 2009.
- [16] M. Dressel and G. Gruner, *Electrodynamics of Solids Optical Properties Of Electrons in Matter*, Vol. 1, P 63.
- [17] B. D. Dickerso, Phd in Materials Science and Engineering, Organometallic Sinthesis kinetics of CdSe Quantum Dots. Virginia Polytechnic Institute and State University, 2005.

- [18] J. L. Salager, SURFACTANTES Tipos y Usos, Vol. 2, P.1.
- [19] M. L. López y V. H Méndez, Cinvestav, 44 (2008).
- [20] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. 115, 8706 (1993).
- [21] U. Platt y J. Stutz, Differential Optical Absorption Spectroscopy Principles and applications, 2008.
- [22] A. Sahu *et al*, NanoLett, **12**, 2587 (2012)
- [23] K. B. Sulbila *et al*, J. Phys. Chem. Lett, **4**, 2774 (2013)
- [24] S Naralla, Nanocrystals–Synthesis, Characterization and Applications, Vol.1, p. 61.
- [25] B. T. Huy *et al*, JKPS, **59**, 5 (2011).
- [26] N. A. Bakar *et al*, ICSE, 528 (2008).
- [27] F. Zezza *et al*, Synthetic Metals, **139**, 597 (2003).
- [28] M. Pacheco y C. Rudamas. 62nd Annual Meeting of the Austrian Physical Society, Graz, Austria, 2012, Ed. M. Ramsey, p. 159.
- [29] Ocean-Optics, Installation and Operation Manual (2012).
- [30] A. M. Derfus *et al*, *Nano Lett*, **4**, 11 (2003)
- [31] B. Bhattacharjee *et al*, Chalcogenide Letters, **7**, 71 (2010)