



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
CAMPUS GUANAJUATO
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

ESTUDIO DE LA GENERACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DE SOLUCIONES
SÓLIDAS $Cd_{1-x}Zn_xS$ POR MÉTODO DE NANOEMULSIÓN Y SUS PROPIEDADES
ÓPTICAS

TESIS

Que para obtener el grado de:

DOCTOR EN QUÍMICA

Presenta:

I.Q. CHRISTOPHER ROSILES PÉREZ

Asesores

ASESOR: DR. ALEJANDRO ALATORRE ORDAZ

COASESOR: DR. ALFREDO GUTIERREZ FUENTES

Guanajuato, Gto. Enero del 2017



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA- POSGRADO EN QUÍMICA

DECLARATORIA

Por medio de la presente, me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del presente trabajo titulado: ESTUDIO DE LA GENERACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DE SOLUCIONES SÓLIDAS $Cd_{1-x}Zn_xS$ POR MÉTODO DE NANOEMULSIÓN Y SUS PROPIEDADES ÓPTICAS. Desarrollado por el I.Q. Christopher Rosiles Pérez para obtener el grado de Doctor en Química.

Dr. Alejandro Alatorre Ordaz
Director de Tesis

Guanajuato, Gto. Enero del 2017



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA- POSGRADO EN QUÍMICA

Jurado del examen de grado que para obtener el grado:

Doctor en Química

Presenta

I.Q. Christopher Rosiles Pérez

Con el trabajo Titulado:

ESTUDIO DE LA GENERACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DE SOLUCIONES
SÓLIDAS $Cd_{1-x}Zn_xS$ POR MÉTODO DE NANOEMULSIÓN Y SUS PROPIEDADES
ÓPTICAS

Miembros del Jurado

Dra. Esthela Ramos Ramírez
Presidente

Dr. Gerardo Gonzáles García
Secretario

Dra. Rosalba Fuentes
Ramírez
Vocal

Dra. Juliette Lambert
Vocal

Dra. Tzarara López Luke
Vocal

Dra. Silvia Gutiérrez
Granados
Suplente

“A mis padres, José y Corinne, que a través de sus esfuerzos y trabajos me han dado el regalo de la educación”

Agradecimientos

Esta ha sido una etapa llena de experiencias, de aprendizaje, de retos, de esperas, de incertidumbres, trabajo y esfuerzos. Agradezco a Dios que me haya permitido terminar con éxito este periodo de mi vida. Agradezco a las personas que estuvieron de distintas formas acompañándome a lo largo de este periodo y que sin su ayuda y confianza en mí no hubiese podido terminar esta etapa. Sin un orden en partículas quiero agradecer a las siguientes personas que de una u otra forma me han apoyado en este proceso.

Agradezco

A mi asesor Dr. Alejandro Alatorre Ordaz, que confió en mí para la realización del proyecto doctoral, incluso cuando este cambio respecto a la ruta inicial propuesta y se llegó a otro lugar.

Al Dr. Alfredo Gutierrez que me permitió trabajar en su laboratorio y compartió conmigo de toda su experiencia y siempre estuvo dispuesto a ayudarme.

A la Dra. Tzarara López Luke que me guio sobre los usos y mediciones de los materiales luminiscentes, por la gran cantidad de consejo y ayuda que ofreció a lo largo del proyecto, y su confianza en lo que estábamos haciendo.

A los miembros del jurado por sus valiosas sugerencias y comentarios en la revisión de este trabajo.

A mi familia, a mi mama, Corinne, a mi papa, José y a mi hermana Jennifer, que siempre han estado muy cerca de mí, brindándome su apoyo, confianza y compañía. Agradezco a mis abuelos, . A mis tíos y tías, a Roció, Linda y Nora que siempre tienen palabras de apoyo o unas buenas anécdotas que contar. A mi tío Edgar que siempre le entusiasmaba el proyecto y me daba ánimo para seguir adelante en él, descanse en paz.

A la que hoy es una nueva familia para mí. Comenzando con Montserrat Miranda y a toda su familia que me ha aceptado como uno de los suyos, A la Señora Rosa, a Alma, Macrina, Guadalupe, Janet, Horacio, Nacho, a las niñas de la casa, Alexia y Valeria, y a todos nuestros amigos perrunos y gatunos que hacen la convivencia más agradable.

A mis viejos y nuevos amigos, a los power oscilattions, Aaron, Carlo, Harry y Pacheco que siempre son un apoyo y cada uno con sus características y enseñanzas. A mis amigos de mi prepa y que serán amigos para toda la vida, Juan Pablo, Margarita, Estefania, Iván y Rodrigo.

Finalmente agradezco el apoyo económico que se da a través del CONACYT.

ÍNDICE

Índice	11
Indice de figuras	15
Resumen del trabajo	1
Introducción.....	2
Capítulo 1 Objetivos y justificación del trabajo	5
1.1.- Objetivo General	5
1.2.- Objetivos Específicos	5
1.3.- Hipótesis	5
1.4.- Justificación.....	6
Capítulo 2 Marco teórico	7
2.1.- Nanotecnología y nanociencia.....	7
2.1.1.- Clasificaciones de los nanomateriales.....	8
2.1.2.- Retos actuales de la nanotecnología.....	10
2.1.3.- Modelos físicos que explican los sistemas de nanopartículas	10
2.1.4.- Energía superficial	10
2.1.5.- Superficie específica.....	12
2.1.6.- Mecanismos de disminución de energía superficial.....	12
2.1.7.- Estrategias para evitar aglomeración de nanopartículas.....	15
Estabilización electroestática.....	15
Estabilización estérica	18
2.1.8.- Parámetros de calidad para las nanopartículas.....	19
2.2.- Nanopartículas de materiales semiconductores.....	20
2.2.1.- Teoría de bandas	20
2.2.2.- Semiconductores de banda directa y banda indirecta	22
2.2.3.- El par electrón - hueco	23
2.2.4.- El Excitón.....	24
2.3.- Puntos cuánticos de semiconductores.....	25
2.3.1.- Confinamiento cuántico	25
2.3.2.- Efecto cuántico en materiales semiconductores	26
2.3.3.- Espectros de absorción y de emisión de los QDs de semiconductores.....	27

2.3.4.- Espectros de absorción y de emisión en átomos y moléculas.....	27
2.3.5.- Formas de las líneas espectrales	28
2.3.6.- Fluorescencia y rendimiento cuántico de emisión	30
2.3.7.- Espectros de absorción y de emisión en cristales macroscópicos.....	30
2.3.8.- Defectos cristalinos como modificadores de las propiedades ópticas de los cristales	32
2.3.9.- Espectros de emisión de sólidos macroscópicos	34
2.3.10.- Puntos Cuánticos Ideales	34
Aproximación de masa efectiva.....	35
2.3.11.- Espectros de absorción y emisión en nanocristales de semiconductores	36
Espectros de absorción en puntos cuánticos	37
Espectros de emisión en puntos cuánticos	37
2.3.12.- Diferencias de propiedades ópticas entre moléculas, puntos cuánticos y sólidos cristalinos	39
2.4.- Familia de semiconductores de los calcogenuros metálicos (grupos 12 y 16)	40
2.4.1.- CdS, Sulfuro de cadmio.....	41
2.4.2.- ZnS, Sulfuro de zinc.....	44
2.4.3.- Soluciones sólidas	46
Ley de Vegard.....	47
Soluciones sólidas de $Cd_{1-x}Zn_xS$	47
2.5.- Generalidades de métodos de síntesis de soluciones sólidas de materiales nanométricos.....	50
2.5.1.- Inyección caliente (Hot Injection).....	50
2.5.2.- Métodos de síntesis basados en emulsiones	51
Surfactantes	53
Sistemas de emulsiones	55
Fenómenos que influyen en la estabilidad de una emulsión.....	60
Las emulsiones como micro y nano reactores de reacción.....	60
Microemulsión.....	62
Nanoemulsión.....	64
Formación de las emulsiones y nanoemulsiones	64
2.5.3.- Ultrasonido	67
Fenómeno de cavitación acústica	67

2.6.- Conclusiones del Capítulo	69
Capítulo 3 Métodos de síntesis para nanopartículas de Cd _{1-x} Zn _x S.....	70
3.1.- Microemulsiones	70
3.2.- Inyección Caliente (Hot Injection).....	73
3.1.- Materiales nanométricos sintetizados por nanoemulsión.....	77
3.2.- Conclusiones de métodos de síntesis para nanopartículas de Cd _{1-x} Zn _x S.....	80
Capítulo 4 Sección experimental y metodología	83
4.1.- Reactivos	83
4.2.- Equipos.....	83
4.3.- Metodología Co-precipitación asistida por ultrasonido.....	84
4.4.- Metodología General de Síntesis por Nanoemulsión	85
4.5.- Determinación de las condiciones experimentales en método de nanoemulsión.....	87
4.6.- Técnicas de caracterización.....	89
4.6.1.- Difracción de Rayos X.....	89
4.6.2.- Microscopía Electrónica de Transmisión.....	91
4.6.3.- Espectroscopia de Absorción Atómica	91
4.6.4.- Espectroscopia de Absorción de UV – Visible.....	91
4.6.5.- Fotoluminiscencia	91
4.6.6.- Potencial Zeta	91
4.7.- Conclusiones del capítulo: sección experimental y metodología.....	91
Capítulo 5 Resultados y discusión	96
5.1.- Síntesis de Cd _{1-x} Zn _x S, por el método de co-precipitación asistida por ultrasonido	96
5.2.- Estudio del tiempo y frecuencia de sonicado en la síntesis de puntos cuánticos de CdS.....	100
5.3.- Experimentos y Resultados Adicionales	103
5.4.- Síntesis de Cd _{1-x} Zn _x S, por el método de nanoemulsión asistida por ultrasonido	104
5.4.1.- Análisis elemental	104
Determinación de contenido de cadmio – zinc.....	105
5.4.2.- Rendimiento de síntesis.....	108
5.5.- Estructura Cristalina y tamaño de cristalito	109
5.6.- Tamaño y morfología de nanopartículas	112

5.7.- Propiedades Ópticas de puntos cuánticos de $Cd_{1-x}Zn_xS$	114
5.8.- Fotoluminiscencia	117
5.9.- Potencial zeta y estabilidad de las soluciones de puntos cuánticos.....	119
5.10.- Conclusiones del capítulo: Resultados y discusión	119
Capítulo 6 Conclusiones generales.....	121
Capítulo 7 Perspectivas	123
7.1.- Trabajo Reciente	124
Referencias	126
ANEXOS.....	135
9.1.- Fuerzas de corte y presión de Laplace.....	135
9.2.- Similitudes y diferencias entre microemulsiones y nanoemulsiones	136
9.3.- Modelo físico de las ondas sonoras en medio elástico	137
Condición para la generación de cavitación y parámetros que la afectan	139
Efecto de la intensidad.....	140
Efecto de la frecuencia	140
Efecto de la temperatura.....	141
Efecto del disolvente	141
Efecto del contenido de gas.....	141
Equipos generadores de ultrasonido	141
Baños Ultrasónicos	142
Sonda ultrasónica	143

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Imágenes de soluciones coloidales de $Cd_{1-x}Zn_xS$, iluminadas bajo luz Ultravioleta. _____	1
Figura 2. Representación de metodología top-down y bottom-up. _____	9
Figura 3. Representación del ambiente de átomos exteriores o superficiales y átomos internos. ³⁹ _____	11
Figura 4. Porcentaje de átomos superficiales respecto al diámetro del clúster de Paladio. ⁴¹ _____	13
Figura 5. Proceso de sinterizado (a) y de maduración de Ostwald (b). ³⁷ _____	14
Figura 6. Proceso de Aglomeración de nanopartículas. ³⁷ _____	14
Figura 7. Representación del modelo de doble capa eléctrica en una superficie sólida cargada positivamente, se muestra la distribución de cargas en la capa compacta y la capa difusa. ⁴⁴ _____	16
Figura 8. Representación por el modelo de la doble capa del medio iónico que rodea una partícula sólida de carga negativa. Se muestra el potencial de superficie y el potencial ζ en función de las distancias respecto a la superficie sólida. ⁴⁵ _____	17
Figura 9. Representación de las interacciones de un polímero y una superficie sólida. (a) Polímero Anclado y (b) Polímero Adsorbido. ⁴⁷ _____	18
Figura 10. Representación de la banda de conducción y banda de valencia en materiales conductores, semiconductores y aislantes. _____	20
Figura 11. Niveles de energía en función del número de átomos enlazados. Niveles de energía discretos para un átomo, orbital s y orbital p. Niveles de energía discretos para una molécula, sigma enlazante, σ , y sigma antienlazante, σ^* . Niveles de energía de bandas para un cristal macroscópico, banda de valencia y banda de conducción. ⁵⁰ _____	21
Figura 12. Representación de semiconductor de banda directa y banda indirecta. ⁵³ _____	22
Figura 13. Estructura de bandas para un semiconductor de banda directa, CdS, el punto más alto de la banda de valencia corresponde y el punto más bajo de la banda de conducción corresponden al mismo valor del vector k, y de banda indirecta, Si, los extremos de la banda de valencia y conducción corresponden a distintos valores del vector k. ⁵⁴ _____	23
Figura 14. Proceso de transición entre el estado basal y el primer estado excitado de un semiconductor, por la absorción de un fotón y la generación de un par electrón – hueco. _____	24
Figura 15. Espectros de absorción y emisión del gas de hidrógeno en la región visible. Se muestran las líneas espectrales de absorción y emisión debidas a las transiciones energéticas del hidrogeno. ⁵⁷ _____	28
Figura 16. (a) Radiación es absorbida si la energía de esta coincide con la diferencia de energía entre el estado E_0 y E_1 del átomo o molécula. (b) Radiación es emitida con una energía igual a la diferencia de energía entre el estado E_0 y E_1 del átomo o molécula. ⁵³ _____	28
Figura 17. Línea espectral con perfil de Lorentz (a), línea espectral con perfil Gaussiano (b). Donde I_0 , es intensidad máxima, ν_0 , posición central de línea y $\delta\nu_D$, ancho a altura media. ⁵⁷ _____	29
Figura 18. (a) Modelo de Bandas para sólidos semiconductores (b) Espectro de absorción teórico para sólidos semiconductores, se muestra que el borde de absorción ocurre para una	

energía igual al band gap, E_g , del sólido, a energías mayores el sólido continúa absorbiendo. ⁵³	31
Figura 19. Espectros de reflectancia para el ZnO y WO ₃ . ⁵³	32
Figura 20. Representación de los distintos tipos de niveles energéticos que pueden ser introducidos en un sólido debido a dopantes o defectos cristalinos. ⁵³	33
Figura 21. a) Representación del defecto puntual de vacancia en un sólido. b) Imagen de microscopio de transmisión de electrones de alta resolución de una monocapa de MoS ₂ , los círculos verdes muestran vacancias de sulfuro, escala 1nm. ⁶¹	33
Figura 22. Representación del funcionamiento de un fosforo, absorción y emisión de fotones. El cuadro azul es la matriz del sólido aislante, el centro activador es A, y el centro sensibilizador es S. ⁵³	34
Figura 23. Energía del menor estado excitado del nanocrystal de semiconductor en función de su diámetro, calculado a partir de la ecuación(9). Las líneas cortas horizontales señalan el band gap de los semiconductores macroscópicos. ⁶	36
Figura 24. Espectros de absorción de puntos cuánticos con distribuciones de tamaño de tipo Gaussiano. Los espectros poseen distintas distribuciones de tamaño, con los coeficientes de variación 5, 10, 15 y 20 %. ⁶³	38
Figura 25. Ensanchamiento no homogéneo de emisión de nanocristales semiconductores. a) Emisiones de nanocristales con misma forma e intensidad. b) Emisiones de nanocristales con distinta forma e intensidad. ⁵⁴	38
Figura 26. Espectros de emisión calculados para CdS. a) CdS en bulto, b) nanopartículas de CdS 2nm y c) 1.5nm. Las líneas punteadas son distribuciones monodispersas, las líneas negras son distribuciones con un coeficiente de variación de 10%. ⁶⁴	39
Figura 27. Minerales de CdS. (A) Greenockita y (B) Hawleyita.	42
Figura 28. Estructura cúbica y estructura hexagonal. En amarillo el ion S ²⁻ y en violeta el ion metálico M ²⁺ , M: Cd, Zn.	42
Figura 29. Pigmentos basados en calcogenuros de cadmio	44
Figura 30. Minerales de ZnS. (A) Zinc Blenda y (B) Wurtzita.	45
Figura 31. Polvo blanco de ZnS (A); ZnS multispectra componentes ópticos (B). ⁷⁶	45
Figura 32. Solución sólida sustitucional (a), solución sólida intersticial (b), Donde B y C son cationes de distintos elementos y A es el anión. ⁷⁸	46
Figura 33. (a) Espectros de difracción de rayos X de polvos de solución sólida Cd _{1-x} Zn _x S, con valores de x: a-1, b-0.56, c-0.3, d-0.2, e-0.12, f-0. (b) Variación del parámetro de red de la solución sólida Cd _{1-x} Zn _x S contra valor de x, línea roja valores dados por ley de Vegard y puntos datos experimentales de Cd _{1-x} Zn _x S. ⁸²	49
Figura 34. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de polvos de solución sólida Cd _{1-x} Zn _x S, con valores de x: a-1, b-0.56, c-0.3, d-0.2, e-0.12, f-0. Imágenes de polvos en la parte inferior del espectro. ⁸²	49
Figura 35. Metodología de síntesis de inyección caliente (Hot injection Method)	51

Figura 36. Cambio del estado de configuración de mínima energía de dos líquidos inmiscibles (A) a un estado de dispersión homogénea de los dos líquidos (B). _____	52
Figura 37. Representación de la estructura de distintos tipos de surfactantes con una sección hidrofílica y una sección hidrofóbica _____	53
Figura 38. Escala del Sistema HLB y los distintos tipos de surfactantes de acuerdo a su valor en la escala HLB. _____	54
Figura 39. Diagrama ternario de composición. _____	55
Figura 40. Zonas de distintas configuraciones estructurales que puede adoptar un sistema de tres componentes. _____	56
Figura 41. Representación de una micela (A) y una micela inversa (B). ⁸⁶ _____	56
Figura 42. Representación de solución micelar. _____	57
Figura 43. Distintos tipos de mesofases que puede presentar un cristal líquido. ⁸⁸ _____	58
Figura 44. Diagrama ternario de composición de un sistema n-heptano/Agua/NaDEHP a 20°C, las líneas punteadas son líneas de equilibrio. ⁸⁹ _____	59
Figura 45. Distintos fenómenos que pueden deteriorar el estado inicial de un sistema de emulsión. _____	60
Figura 46. Representación de las reacciones químicas que pueden ocurrir en un sistema de emulsión _____	61
Figura 47. Gráfica de tensión interfacial respecto al radio de gota. Para este caso el radio de gota cuando la monocapa de surfactante está en su curvatura óptima es de 5 nm, $R_0=5\text{nm}$. ⁸⁷	62
Figura 48. Determinación de la energía libre de Gibbs para la formación de emulsión, donde se considera la tensión interfacial constante (a) y la tensión interfacial que cambia respecto al radio de las gotas de la emulsión (b). ⁸⁷ _____	63
Figura 49. Diagrama de energía libre de Gibbs para la formación de sistema de emulsión. ⁸⁷ _____	64
Figura 50. Fuerzas de corte actuando sobre un cuerpo (a), fuerzas de corte separando un cuerpo (b). _____	65
Figura 51. Representación de cavidad en un medio líquido _____	68
Figura 52. Zonas de compresión y rarefacción en el medio líquido debidas al paso de una onda sonora. ¹⁰⁸ _____	68
Figura 53. Representación del fenómeno de cavitación. ¹¹⁰ _____	69
Figura 54. Espectro de Absorción (a) y Fotoluminiscencia (b) de nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$. Donde (A) $x=1$; (B) $x=2/3$, (C) $x=1/2$, (D) $x=1/3$ y (E) $x=0$. ¹¹¹ _____	71
Figura 55. Imágenes MET de puntos cuánticos de, a) $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}:\text{Cu}$ y b) $\text{CdS}:\text{Cu}$. Con 0.5% mol de Cu. ¹¹² _____	73
Figura 56. Fotoluminiscencia de puntos cuánticos de a) $\text{CdS}:\text{Cu}$ y $\text{CdS}:\text{Cu}/\text{ZnS}$ y b) $\text{Cd}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}:\text{Cu}$, $\text{Cd}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}:\text{Cu} / \text{ZnS}$. Con 0.5% mol de Cu. Las imágenes muestran las eficiencias cuánticas de los puntos cuánticos con coraza de ZnS dispersos en cloroformo con $\lambda_{\text{excitación}}= 365 \text{ nm}$. ¹¹² _____	73

Figura 57. Espectros de absorción (izquierda) y de emisión (derecha, $\lambda_{ext}=300nm$) para las nanopartículas de $Cd_{1-x}Zn_xS$ a 3 horas de reacción. Donde, (a) $Cd_{0.90}Zn_{0.10}S$, (b) $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$, (c) $Cd_{0.64}Zn_{0.36}S$ y (d) $Cd_{0.47}Zn_{0.53}S$. ²⁸	75
Figura 58. Espectros de Absorción (izquierda) y de Emisión (derecha, $\lambda_{ext}=300nm$) para las nanopartículas de $Cd_{1-x}Zn_xS$ a 1hr de reacción. Donde, (a) $Cd_{0.83}Zn_{0.17}S$, (b) $Cd_{0.77}Zn_{0.23}S$, (c) $Cd_{0.72}Zn_{0.28}S$, (d) $Cd_{0.68}Zn_{0.32}S$ y (e) $Cd_{0.58}Zn_{0.42}S$. ²⁹	76
Figura 59. Fotoluminiscencia de las muestras 1Zn: 1Cd: S con $Cd_{0.87}Zn_{0.13}S$ y 3Zn: 1Cd: 4S con $Cd_{0.34}Zn_{0.66}S$ a distintos tiempos de reacción. $\lambda_{ext}=350nm$. ³⁰	78
Figura 60. Micrografías de nanopartículas de óxidos metálicos preparadas por nanoemulsión. A: SiO_2 , B: TiO_2 , C: TiO_2/ ZrO_2 , D: CeO_2 . La escala es de 200 nm. ¹³	79
Figura 61. Micrografías MET de nanopartículas inorgánicas. a) Fosfato de Zinc, b) Carbonato de Calcio, c) y d) sulfato de bario. ¹¹⁷	79
Figura 62. Sonda Ultrasónica: SONICS Vibra cell VCX – 500	84
Figura 63. Representación de la reacción de co-precipitación dentro de una gota acuosa de la nanoemulsión	86
Figura 64. Metodología general de co-precipitación por nanoemulsión	86
Figura 65. Imágenes de experimentos 13, 15 y 17 después de un día de separación.	88
Figura 66. Método de nanoemulsión usado para la preparación de puntos cuánticos de $Cd_{1-x}Zn_xS$.	90
Figura 67. Difractograma de $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$ sintetizado por el método de co-precipitación por 24 horas y los picos característicos de CdS y $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ de la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD).	97
Figura 68. Difractogramas de las muestras sintetizadas por co-precipitación por 3 horas y co-precipitación asistida con ultrasonido 40% de la amplitud durante 1 hora.	97
Figura 69. Difractogramas de las muestras sintetizadas por co-precipitación con 3 horas y co-precipitación asistida con ultrasonido 60% de la amplitud durante 1 hora.	98
Figura 70. Micrografías tomadas en una escala de 100 micrómetros. A) - Coprecipitación 24 hr, B) 3 h Coprecipitación, C) Ultrasonido asistido al 40% D) Ultrasonido asistido al 60%.	98
Figura 71. Micrografías tomadas en una escala de 5 micrómetros. A) - Coprecipitación 24 hr, B) 3 h Coprecipitación, C) Ultrasonido asistido al 40% D) Ultrasonido asistido al 60%.	99
Figura 72. Imágenes bajo luz solar de muestras de CdS preparadas en sonda a 2, 4 y 15 minutos de sonicado.	101
Figura 73. Espectros de absorción de muestras de CdS dispersas en tolueno sintetizadas en baño y sonda ultrasónica.	102
Figura 74. Espectros de emisión de muestras de CdS dispersas en tolueno sintetizadas en baño y sonda ultrasónica, con $\lambda_{ext}=385 nm$.	102
Figura 75. Aspecto de materiales de CdS con distintos surfactantes poliméricos, A) Copolímero estadístico (90% estireno – 10% ácido acrílico), B) Pluronic P-123 y C) PVP (Polivinilpirrolidona).	104
Figura 76. Curva de calibración de zinc para espectroscopia de absorción atómica.	105

Figura 77. Curva de calibración de cadmio para espectroscopia de absorción atómica. _____	106
Figura 78. Difractogramas de las muestras de Cd _{1-x} Zn _x S. _____	110
Figura 79. Parámetro de red a de Cd _{1-x} Zn _x S contra composición molar de zinc determinada por espectroscopia de absorción atómica. La línea punteada representa la relación lineal predicha por la ley de Vegard _____	112
Figura 80. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de a) CdS, b) Cd _{0.54} Zn _{0.46} S y c) Cd _{0.39} Zn _{0.61} S y micrografías de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución d) CdS, f) Cd _{0.54} Zn _{0.46} S y g) Cd _{0.39} Zn _{0.61} S _____	113
Figura 81. Espectros de absorción de puntos cuánticos de Cd _{1-x} Zn _x S _____	115
Figura 82. Gráfica de Tauc para la determinación del band gap óptico de los puntos cuánticos de Cd _{1-x} Zn _x S. _____	116
Figura 83. Espectros de fotoluminiscencia de los puntos cuánticos de Cd _{1-x} Zn _x S en tolueno, con $\lambda_{exc}=385$ nm. _____	117
Figura 84. Imágenes de dispersiones de puntos cuánticos de Cd _{1-x} Zn _x S baja luz solar. _____	118
Figura 85. Imágenes de dispersiones de puntos cuánticos de Cd _{1-x} Zn _x S baja luz negra UV. _____	118
Figura 86. Imágenes de dispersiones de Cd _{1-x} Zn _x S en tolueno baja luz solar (A) y bajo luz UV (B). _____	125
Figura 87. Gota elíptica con sus dos radios característicos, r ₁ y r ₂ . _____	136
Figura 88. Número de citas por año que contenían el término microemulsión o nanoemulsión respecto al año de publicación, haciendo uso del servicio Web of Knowledge. ⁸⁷ _____	137
Figura 89. Representación de Baño Ultrasónico _____	142
Figura 90. Representación de Sonda Ultrasónica _____	143

RESUMEN DEL TRABAJO

En este trabajo se presenta la síntesis exitosa de puntos cuánticos de la solución sólida $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ con propiedades luminiscentes por el método de nanoemulsión asistida por ultrasonido, en específico la síntesis de los puntos cuánticos de CdS , $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$ y ZnS . El trabajo es de importancia debido a que esta metodología no ha sido reportada en la literatura para la síntesis de esta familia de compuestos, y en general para la síntesis de puntos cuánticos de semiconductores. La metodología de nanoemulsión tiene ciertas similitudes con la metodología de microemulsión o de micelas inversas, no obstante, existen diferencias esenciales entre ambas metodologías. Por ejemplo, la formulación del sistema es distinto en el caso de las microemulsiones y las nanoemulsiones, en el primer caso se requieren altas concentraciones de surfactante para que se forme el sistema, mientras que se requieren de menores cantidades de surfactante en las nanoemulsiones, en este caso también se requiere una energía externa para su formación, esta energía es suministrada en forma de ultrasonido o por homogeneizadores de alta potencia.

Los puntos cuánticos sintetizados en este trabajo poseen un tamaño de entre 4 a 5 nm de acuerdo a las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión. A partir de estas imágenes se determina que los puntos cuánticos presentan un arreglo cristalino. La estructura cristalina que presentan es cúbica y fue determinada por difracción de rayos X. Los puntos cuánticos pueden formar soluciones coloidales estables y transparentes en disolventes orgánicos. De las propiedades de más valor e interés de los puntos cuánticos son las propiedades ópticas que presentan, las cuales fueron determinadas por absorción de UV-Visible y por fotoluminiscencia. Los puntos cuánticos sintetizados poseen propiedades luminiscentes al ser excitados con radiación ultravioleta. Un aspecto importante del trabajo es que la emisión de estos puntos cuánticos consiste en dos picos de emisión, uno de banda directa que emite entre 425 y 470 nm de longitud de onda y el segundo de emisión de trampa que emite entre 550 y 650 nm. Cabe señalar que en otras metodologías de síntesis como la de inyección caliente, estos materiales emiten un solo pico, el de banda directa. El color de emisión percibido es el resultado de la emisión conjunta de los dos picos (Figura 1).

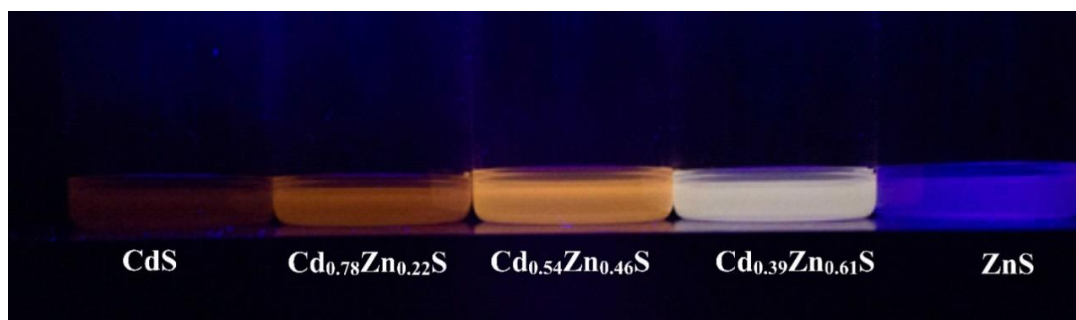


Figura 1. Imágenes de soluciones coloidales de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, iluminadas bajo luz Ultravioleta.

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevos materiales con propiedades interesantes y útiles es un aspecto de vital importancia para el desarrollo de la ciencia y la tecnología. Los puntos cuánticos de semiconductores son una familia de compuestos con propiedades ópticas y eléctricas únicas que han sido el origen de un gran esfuerzo de investigación y desarrollo durante los últimos 30 años.^{1,2}

Esta familia de materiales cobró importancia a partir de los años 80, donde distintos grupos de trabajo comenzaron a sintetizar partículas de semiconductores con tamaños nanométricos menores a 100 nm, y en los cuales observaban que algunas de sus propiedades eran distintas al mismo semiconductor con tamaño macroscópico, en especial las propiedades ópticas, estos primeros estudios se centraban en el cambio del band gap óptico del material.³⁻⁵ No fue hasta el trabajo de Brus,⁶ que se le dio el fundamento teórico para explicar las observaciones experimentales de los otros grupos de investigación. En este trabajo Brus calcula el cambio de la estructura electrónica que experimentara el semiconductor cuando su tamaño se reduce a cierta dimensión, la cual generalmente es menor a los 10 nm y que está en relación al radio de Bohr del excitón. Aquellos nanocristales de semiconductores con tamaños menores a 10 nm y que tenían cambios en sus propiedades ópticas se les llegó a conocer como puntos cuánticos.

Las primeras técnicas de síntesis de nanopartículas de semiconductores eran realizadas por vía acuosa, con precursores solubles en el medio y tioles como agentes estabilizadores.^{7,8} Sin embargo, de las principales desventajas en estos primeros esfuerzos es la gran distribución de tamaño que presentan las nanopartículas preparadas por esta metodología, así como las bajas emisiones de los puntos cuánticos.

En 1993 el trabajo de Murray⁹ introdujo el método de síntesis de inyección caliente para la síntesis de puntos cuánticos. En este método de síntesis se requiere de tres componentes: los precursores, surfactantes y disolvente, en el método se lleva al disolvente a temperaturas entre 200-400°C en atmósfera inerte, a esta temperatura los precursores reaccionan y comienzan a formar cristales, luego se realiza un enfriamiento del sistema para terminar la reacción y el crecimiento de los cristales, si se realiza adecuadamente el método se obtienen nanocristales que van de los 2 nm y que poseen una baja dispersión en sus tamaños. Al día de hoy este método sigue siendo la técnica de elección de muchos grupos de investigación para la síntesis de puntos cuánticos con buenas propiedades ópticas y la capacidad para controlar el tamaño de partícula. La síntesis de inyección caliente aún no se posiciona como la vía ideal para la síntesis de puntos cuánticos, en especial cuando se considera la dificultad para escalar esta vía de síntesis para la producción de grandes cantidades de producto.

La metodología de nanoemulsiones ha sido usada para la formulación de emulsiones alimenticias,¹⁰ transporte de fármacos,¹¹ en cosméticos,¹¹ síntesis de polímeros¹² y de nanopartículas inorgánicas.¹³ Al 2016 no existen reportes del uso de esta técnica para la síntesis de puntos cuánticos de semiconductores de acuerdo a una búsqueda en el sitio Web of Knowledge de Thomson Reuters.

El gran interés que surge respecto los puntos cuánticos de semiconductores desde un punto de vista fundamental son las propiedades distintas respecto a los materiales macroscópicos debido al cambio de estructura electrónica de estos en función de su tamaño, morfología y composición.¹⁴ Entre las propiedades de los puntos cuánticos que son función de su tamaño, forma o composición están la absorción en el espectro UV-visible, su espectro de emisión, el band gap del semiconductor y temperatura de fusión.²

Los puntos cuánticos tienen una gran variedad de aplicaciones potenciales como marcadores biológicos,¹⁵ catalizadores en la producción de hidrógeno,^{16,17} su uso en dispositivos optoelectrónicos como diodos emisores de luz (LEDs),^{18,19} y como sensibilizadores en celdas fotovoltaicas.^{20,21}

Por otra parte, la gran mayoría de las investigaciones se ha centrado en los puntos cuánticos de semiconductores binarios de la familia de los calcogenuros, CdSe, CdS y CdTe.²²⁻²⁴ En cambio, menos investigaciones se han realizado para puntos cuánticos de semiconductores ternarios,²⁵ con algunos estudios realizados para Cd_{1-x}Zn_xSe,^{26,27} Cd_{1-x}Zn_xS,²⁸⁻³⁰ Cd_{1-x}Hg_xTe,³¹ CdS_{1-x}Se_x,³² CdSe_{1-x}Te_x.³³ El interés que existe en los puntos cuánticos de semiconductores ternarios son las propiedades únicas que surgen en relación a la composición del compuesto además del tamaño y morfología del mismo.²⁵

En el grupo de trabajo se han sintetizado puntos cuánticos de CdSe, CdS, y ZnS separadamente, utilizando surfactantes y altas temperaturas. Estos materiales se han aplicado exitosamente en celdas solares de tipo Gratezel.²⁰ En este trabajo, se exploró la posibilidad de utilizar ultrasonido y el método de nanoemulsiones para sintetizar puntos cuánticos de sulfuros de cadmio y zinc, como solución sólida de tipo Cd_{1-x}Zn_xS, el cual ha sido reportado como material capaz de catalizar la producción de hidrógeno^{16,17} y como sensibilizador en celdas solares.³⁴ Particularmente interesantes son sus propiedades fotoluminiscentes, y en especial, la posibilidad de modular la longitud de onda de emisión, por la relación Cd/Zn en la solución sólida, y no por el tamaño y/o geometría de la partícula. Estas propiedades abren la posibilidad de aplicarlos en dispositivos optoelectrónicos, como los diodos emisores de luz, o como marcadores biológicos.

A continuación, se describe brevemente el contenido de cada una de las secciones tratadas en este documento:

En el capítulo 1, objetivos y justificación del trabajo, se expone la hipótesis del proyecto de investigación, y de manera breve se expone el origen del planteamiento del mismo.

En el capítulo 2, marco teórico, se exponen los principios y teorías usadas dentro del proyecto de trabajo doctoral para comprender el comportamiento de los materiales nanométricos de semiconductores del grupo II-VI. También se describen distintos métodos de síntesis de nanopartículas, en especial los métodos basados en emulsiones para luego aplicarlos al desarrollo de la metodología de nanoemulsión para la síntesis de los puntos cuánticos de Cd_{1-x}Zn_xS.

En el capítulo 3, métodos de síntesis reportados de nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, se exponen los estudios relacionados con la síntesis de puntos cuánticos de la familia $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$. Dentro de la literatura estos se han sintetizado por el método de inyección caliente (Hot Injection) y por el método de microemulsión. Se finaliza con una tabla comparativa de estos métodos y del desarrollado en este trabajo.

En el capítulo 4, sección experimental y metodología, se describen los reactivos y equipos utilizados, la metodología y una serie de experimentos realizados para desarrollar el método de nanoemulsión usado en este trabajo y las técnicas de caracterización, así como la preparación de las muestras para caracterizar.

En el capítulo 5, resultados y discusión, se centra en los resultados obtenidos para la serie de puntos cuánticos obtenidos de CdS , $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$ y ZnS .

En el capítulo 6, conclusiones generales, se engloban los resultados obtenidos y una comparación de la metodología de nanoemulsión respecto al método de miniemulsión y de inyección caliente.

CAPÍTULO 1

OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO

1.1.-Objetivo General

Sintetizar nanopartículas de la familia de semiconductores $Cd_{1-x}Zn_xS$, por el método de nanoemulsión asistida por ultrasonido. Con la posibilidad de obtener puntos cuánticos (menores a 10 nm), con una baja distribución de tamaño y que sean estables en dispersión, determinando el cambio de las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las nanopartículas sintetizadas de $Cd_{1-x}Zn_xS$ debido al cambio de composición.

1.2.-Objetivos Específicos

- Realizar una revisión bibliográfica sobre las diversas técnicas de síntesis de nanopartículas y puntos cuánticos de CdS, ZnS y solución sólida $Cd_{1-x}Zn_xS$, así como de la síntesis de nanopartículas y puntos cuánticos a partir de técnicas con uso de ultrasonido y nanoemulsión.
- Proponer un método novedoso a partir de la búsqueda bibliográfica sobre nanopartículas y puntos cuánticos de CdS, ZnS y solución sólida $Cd_{1-x}Zn_xS$ con uso de ultrasonido y nanoemulsión.
- Establecer una metodología y condiciones experimentales para la síntesis de puntos cuánticos de CdS con uso de ultrasonido y nanoemulsión.
- Aplicar la metodología definida para la síntesis de una familia de nanopartículas de $Cd_{1-x}Zn_xS$
- Realizar la caracterización estructural, morfológica, composición química, óptica y estabilidad en medio coloide de la familia de nanopartículas de $Cd_{1-x}Zn_xS$ sintetizadas.
- Analizar los diversos resultados obtenidos para afirmar que se han obtenido nanopartículas de la familia de $Cd_{1-x}Zn_xS$.
- Reportar los resultados obtenidos en una publicación indexada y con enfoque en materiales luminiscentes

1.3.-Hipótesis

El uso de ultrasonido en conjunto con un sistema de emulsión determinado dará origen a un sistema de nanoemulsión; este tipo de sistemas han sido usados pocas veces para la síntesis de materiales nanométricos. Con esta combinación, se podrán obtener nanopartículas en el orden de tamaño de los denominados puntos cuánticos, (menores a 10 nm) y con pequeñas distribuciones de tamaño con el uso de nanoemulsiones producidas por ultrasonido, debido a la generación de nanoreactores que tienen tamaños entre 20 a 100 nm,^{11,35,36} dentro de estos nanoreactores los precursores reaccionarán para formar las nanopartículas. El sistema de nanoemulsión, el cual contiene moléculas de surfactante

formará nanoemulsiones estables y al adsorberse en la superficie de la nanopartícula recién formada, evitará el crecimiento continuado y la aglomeración de las nanopartículas.

1.4.- Justificación

Se optó por la síntesis de soluciones sólidas $Cd_{1-x}Zn_xS$, debido a dos razones: la primera es que no es un compuesto ampliamente investigado, a diferencia del CdS, y la segunda es su menor toxicidad debido a tener menor contenido de cadmio.

En trabajos anteriores llevados a cabo en el grupo de investigación, se realizó la síntesis de CdS por precipitación asistida por ultrasonido, haciendo uso de distintos sistemas de ultrasonido con frecuencias y potencias distintas. Se obtuvieron materiales policristalinos de CdS, que efectivamente estaban compuestos por nanocristales de CdS, comprobado por micrografías, sin embargo, las partículas estaban sinterizadas, por lo que no podían ser dispersadas de modo homogéneo y por ende comportarse de modo individual. Esta evidencia, provocó que se buscara una metodología distinta para preparar partículas de menor tamaño de CdS y que estuvieran estabilizadas, además de que la nueva técnica siguiera haciendo uso del ultrasonido.

La síntesis de nanoemulsión asistida por ultrasonido fue seleccionada, debido a que es una técnica novedosa que no ha sido utilizada en la síntesis de nanopartículas de soluciones sólidas $Cd_{1-x}Zn_xS$. Esta técnica permite la generación de nanoreactores, en donde se pueden llevar a cabo reacciones químicas y donde simultáneamente ocurre la estabilización superficial de los productos generados con las moléculas de surfactante.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

En la primera sección de este capítulo se expondrán las generalidades de la nanociencia y la nanotecnología, su objeto de estudio, así como la terminología más usada. Se abordará el tema de las nanopartículas en general y en particular, de las constituidas por materiales semiconductores, ya que es el tipo de material que se sintetiza en este trabajo. Se expondrán las teorías existentes sobre las propiedades ópticas que se esperan de los materiales nanométricos, también denominados puntos cuánticos (QDs). Posteriormente se describirá a la familia de los calcogenuros metálicos (grupos 12 y 16), la cual es una de las familias más estudiadas dentro de los nanocristales de semiconductores debido a las interesantes propiedades ópticas que presentan.

En una segunda sección se expondrán los métodos de síntesis reportados, en especial los basados en emulsiones. Se describirá el sistema de microemulsión y el de nanoemulsión, así como las similitudes y las diferencias que presentan.

2.1.-Nanotecnología y nanociencia

La *nanotecnología* es el diseño, fabricación, caracterización, manipulación y aplicación de materiales que poseen al menos una dimensión menor a 100 nm.³⁷ Por su parte, la *nanociencia* estudia las relaciones existentes entre las propiedades de los materiales, con la estructura y tamaño de los mismos, obteniendo así conceptos y modelos teóricos que explican en dichas relaciones.^{37,38}

Los materiales con los que trabaja la nanotecnología son de una escala muy pequeña, ya que 1 nanómetro es equivalente a 10^{-9} metros. Para ponerlo en perspectiva, un cabello humano tiene el diámetro aproximado de 100 μm , lo que sería equivalente a 100,000 nanómetros. La escala nanométrica también puede describir distancias entre átomos, por ejemplo en 1 nm (10 Å) de distancia podrían alinearse 10 átomos de Hidrógeno o 5 de Silicio.³⁷

La nanotecnología y la nanociencia se fundamentan en otras ciencias, principalmente la física, química y la ciencia de materiales. No obstante, la nanotecnología está influyendo en una gran cantidad de campos como la medicina, ingenierías, ciencia medio ambiental, microelectrónica, sensores y ciencia de materiales. Por estas razones la nanotecnología es una ciencia altamente interdisciplinaria.

Esta área del conocimiento ha surgido con gran fuerza en los últimos 30 años. En especial por el acceso a técnicas de caracterización que permiten la visualización de las estructuras nanométricas, como la microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía de fuerza atómica (MFA), microscopía de barrido de efecto túnel (STM: scanning tunneling microscopy). También ha influido la mayor habilidad para manipular estos sistemas a

escalas nanométricas, así como un desarrollo de las teorías que explican estos nanomateriales.

Otro factor del rápido desarrollo e interés en la nanotecnología ha sido el descubrimiento del cambio de propiedades físicas y químicas de varios materiales nanométricos respecto a su contraparte macroscópica. Este cambio de propiedades no ocurre en materiales micrométricos, sino solo a escalas nano, materiales entre el nivel atómico-molecular y el nivel macroscópico.³⁷ Cada familia posee propiedades que son modificadas cuando sus dimensiones se acercan al orden nanométrico, en especial las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, mecánicas y térmicas. Los nanomateriales con estas nuevas propiedades abren la posibilidad al desarrollo de una gran variedad de aplicaciones potenciales, desde dispositivos nano-electrónicos, nano-ópticos, marcadores fluorescentes y nuevos materiales.

Un aspecto esencial en la nanotecnología es la habilidad de sintetizar y procesar nanomateriales y nanoestructuras. Sin esta capacidad de síntesis sería imposible el estudio de las nuevas propiedades o aplicaciones que se pueden obtener de los nanomateriales con determinado tamaño, morfología, estructura cristalina y composición química.

2.1.1.-Clasificaciones de los nanomateriales

Los nanomateriales son clasificados de acuerdo a diferentes criterios. Entre los que tenemos el número de dimensiones con tamaños menores a 100 nm, la composición química de los materiales, su cristalinidad, así como la metodología usada para la síntesis de los mismos.

Los nanomateriales que poseen las tres dimensiones en escalas menores a 100 nm son llamadas nanopartículas. En el caso de que posean dos dimensiones, el ancho y grosor, son nanotubos y o nano-alambres, en el caso de poseer una dimensión en escala nanométrica son llamados nano-láminas, como el grafeno. Cuando las nanopartículas tienen dimensiones menores a 10nm, a estas se les llama Puntos Cuánticos (QDs, Quantum Dots), también llamados así por presentar efectos cuánticos.

Típicamente los nanomateriales se clasifican por su composición química de acuerdo a las distintas familias de materiales como: metálicas, semiconductores, óxidos metálicos, cerámicos, poliméricos y compositos.

Respecto a la cristalinidad encontrada en los nanomateriales encontramos: mono cristalinos (también llamados nanocristales), policristalinos y amorfos.

Las metodologías de síntesis pueden clasificarse de acuerdo a:^{2,37}

- Fase en que se realiza la síntesis, líquida o gaseosa.
- Tamaño inicial de los reactivos. De macro a nano son denominadas de arriba hacia abajo (top-down) y a partir de sustancias moleculares a nano, de abajo hacia arriba (bottom-up).

Las metodologías top-down, parten del principio de utilizar el material deseado en un tamaño macro, para que luego aplicando un método físico y/o químico se vaya reduciendo el tamaño inicial del material hasta llegar a un nanomaterial (Figura 2). Ejemplos de estas metodologías son la molienda y la litografía química. En general los nanomateriales obtenidos por estos métodos tienden a tener varios defectos, grandes distribuciones de tamaños y menos homogeneidad en sus propiedades.³⁷ Entre las ventajas se encuentra que estos métodos pueden generar grandes cantidades de nanomateriales a un bajo costo, por lo que estos pueden ser usados en aplicaciones en que no se requieran nanomateriales de una alta calidad, como es el caso del sinterizado de composites.²

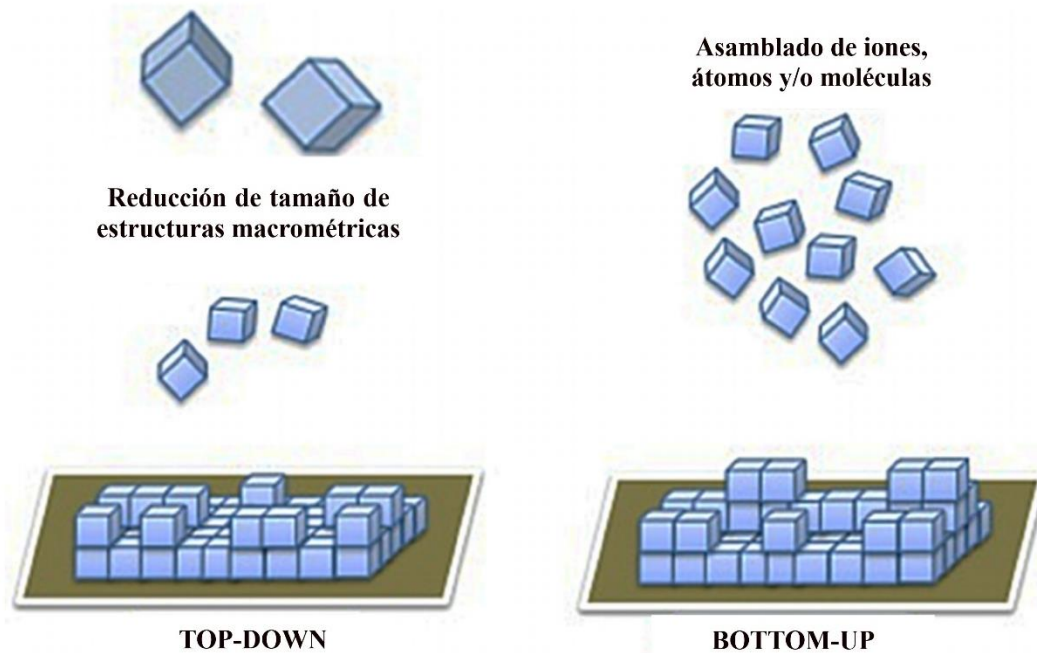


Figura 2. Representación de metodología top-down y bottom-up.

En contraparte, las metodologías bottom-up, parten del principio de utilizar precursores químicos que se encuentren como iones, átomos y/o moléculas, para que a partir de éstos se forme el nanomaterial deseado (Figura 2). Es el tipo de metodologías más reportadas en la literatura, donde existen una gran cantidad de variantes, entre las cuales están:

- Sol-Gel
- Hidrotermal
- Solvotermal
- Microondas
- Microemulsiones
- Inyección Caliente

Los nanomateriales sintetizados por una metodología bottom-up generalmente poseen menos defectos y son más homogéneos en sus propiedades.

Teóricamente, no hay diferencia en las propiedades físicas y químicas de un material independientemente de la ruta de síntesis, si se cumple que la composición química, cristalinidad y la microestructura del material son idénticas entre las distintas rutas. Sin embargo, en la práctica, las distintas rutas de síntesis y de procesos resultan en diferencias apreciables en estas características del material, que se reflejan en distintas propiedades físicas y químicas.

Esto es importante reconocerlo, ya que nos da una razón para explorar diversas técnicas de síntesis.

2.1.2.-Retos actuales de la nanotecnología

Como se ha mencionado, la nanotecnología es un área tecnológica relativamente nueva, pero que está siendo ampliamente investigada y desarrollada en el mundo entero. Esto debido a las grandes promesas en aplicaciones y conocimientos que se pueden obtener de su estudio.

De los retos más importantes se encuentran:

- Producción a gran escala de materiales nanométricos, en procesos que sean económicamente viables y respetuosos con el ambiente.
- Desarrollo de nuevas técnicas de caracterización que permitan un mejor estudio de los sistemas nanométricos.
- La integración de los materiales nanométricos en dispositivos útiles.
- Desarrollo de aplicaciones comerciales basados en materiales nanométricos
- Estudios de los efectos en la salud y el medio ambiente de los distintos materiales nanométricos.

2.1.3.-Modelos físicos que explican los sistemas de nanopartículas

Como se ha mencionado, una de las principales razones de que el área de la nanotecnología ha recibido una gran atención es el cambio de propiedades que ocurre entre los materiales a escala nanométrica respecto a los materiales macrométricos. El explicar el porqué de estos cambios de propiedades ha sido el objeto de estudio de la nanociencia. Estos cambios de propiedades han sido explicados a partir de los conceptos de energía superficial, superficie específica y confinamiento cuántico. Estos conceptos serán explicados con más detalle a continuación.

2.1.4.-Energía superficial

El ambiente de los átomos que se encuentran en el interior de un sólido es distinto al ambiente de los átomos superficiales o exteriores (Figura 3). Los átomos internos están rodeados del mismo tipo de átomos en todas sus direcciones, mientras que los átomos superficiales están rodeados por una menor cantidad de átomos y por tanto, un número menor de enlaces con los átomos circundantes. Esta situación hace que los átomos superficiales están sometidos a un desequilibrio de fuerzas.

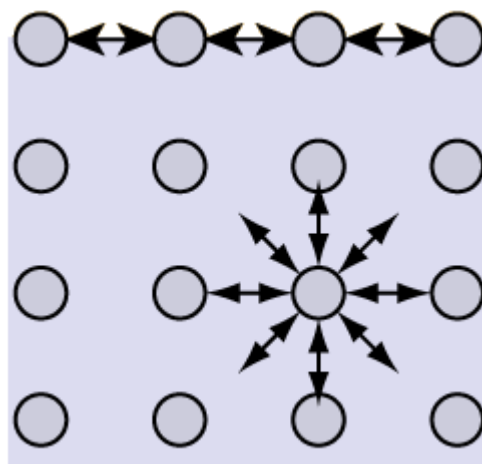


Figura 3. Representación del ambiente de átomos exteriores o superficiales y átomos internos.³⁹

Esta diferencia en las fuerzas a las que son sometidos los átomos superficiales y átomos internos, es medible, al conocer la fuerza necesaria para crear una nueva superficie del material. Esta fuerza será la necesaria para romper los enlaces entre los átomos internos para poder generar una nueva superficie. Esta cantidad es definida como energía superficial, energía libre de superficie o tensión superficial (en las sustancias líquidas).

En termodinámica, la energía o tensión superficial, γ , es por definición la energía requerida para generar una nueva superficie por unidad de área:⁴⁰

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n_i} \quad (1)$$

Donde, G es energía libre de Gibbs, A , unidad de área y $\left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n_i}$ es el cambio de la energía libre de Gibbs en el sistema cuando se genera una nueva superficie, en el cual temperatura, presión y concentraciones de las especies químicas se mantienen constantes. La energía superficial se puede definir para distintos tipos de interfaces, como líquido-gas, y líquido-líquido.⁴⁰

De acuerdo a los principios de la termodinámica:

Un sistema cambiara entre dos estados de manera espontánea, si la diferencia de energía libre de Gibbs es de signo negativo. En cambio, el sistema permanecerá constante si la diferencia de energía libre de Gibbs entre los dos estados es de signo positivo.

Este principio establece que los sólidos y líquidos tienen una fuerte tendencia a minimizar la energía superficial total del sistema, que es equivalente a un cambio de signo negativo en la energía de Gibbs. Esta minimización de energía se puede realizar a partir de una variedad de mecanismos, tales como:³⁷

- 1- Relajación superficial, donde los átomos y/o iones superficiales se trasladan al interior del sistema, esto ocurre con más frecuencia en fase líquida que en sólida, debido a la menor rigidez de los líquidos.

-
- 2- Adsorción superficial, a través de adsorción química o física de especies en la superficie.
 - 3- Difusión en estado sólido, por el enriquecimiento de ciertos átomos y/o iones en la superficie.
 - 4- Disminución de la superficie total del sistema, cuando un sistema tiene una menor superficie total, éste tendrá una menor energía superficial.

Dependiendo del sistema, existirá una minimización de la energía superficial total del sistema, por uno de los mecanismos descritos o por una combinación de los mismos. En el caso de sistemas nanoestructurados, el mecanismo que más ocurre es la disminución de la superficie total del sistema.³⁷ Esto debido a que los sistemas nanoestructurados tienen altas superficies específicas comparados con los sistemas macroscópicos, este concepto se explica a continuación.

2.1.5.-Superficie específica

Muy frecuentemente, el problema que se confronta en el área de los nanomateriales es la agregación o formación de aglomerados, modificando la denominada “superficie específica”. La superficie específica es la relación entre el área superficial total y la masa total del sólido o su volumen total. La superficie específica está relacionada con la relación entre los átomos superficiales respecto al de átomos totales. En los materiales nanométricos la superficie específica es alta, así como la relación entre los átomos superficiales respecto a los totales. Por ejemplo, en un clúster de Paladio con un diámetro de $63\mu\text{m}$ el porcentaje de átomos superficiales respecto al total de átomos es del 0.00001%, para un clúster de 7 nm esta relación aumentará a un 35%, para un clúster de 5nm será de 45% y para un clúster de 1.2 nm será de 76% (Figura 4).⁴¹

Los materiales que tienen altos valores de superficie específica, poseen un mayor porcentaje de átomos superficiales respecto al número total de átomos. Esta mayor cantidad de átomos superficiales provoca un gran aumento en la energía de superficie. Para demostrar este argumento, se realizaron cálculos para determinar la energía superficial que poseía 1 gr de cloruro de sodio, con distintos tamaños de partícula (Tabla 1).⁴² Se observa como los valores de energía superficial son menores a 10^{-2}J/g para partículas mayores a $10\mu\text{m}$, y como se eleva el valor de energía superficial en cinco órdenes de magnitud cuando las partículas tienen un tamaño de 1nm.

2.1.6.-Mecanismos de disminución de energía superficial

Debido a que los nanomateriales tienen grandes valores de energía superficial, estos sistemas son meta-estables, es decir que termodinámicamente no son el sistema con menor energía y por lo tanto, existen mecanismos espontáneos para disminuir la energía superficial del sistema. Principalmente existen dos mecanismos de disminución de energía:³⁷

- Combinar nanoestructuras individuales para formar estructuras de mayor tamaño, disminuyendo así la superficie total del sistema.

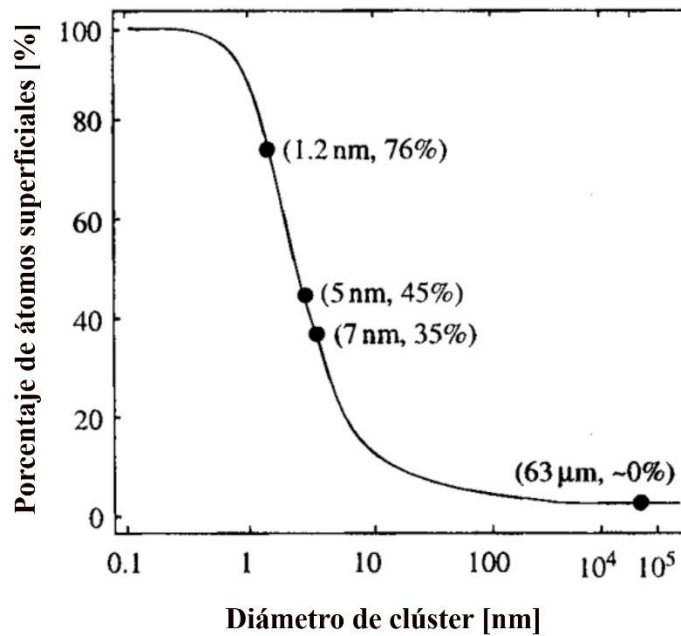


Figura 4. Porcentaje de átomos superficiales respecto al diámetro del clúster de Paladio.⁴¹

Tabla 1.- Variación de la energía superficial respecto al tamaño de partícula de 1 g de cloruro de sodio.⁴²

Diámetro de partícula (cm)	Área superficial total (cm ²)	Energía superficial (J/g)
0.77	3.6	7.2×10^{-5}
0.1	28	5.6×10^{-4}
0.01	280	5.6×10^{-3}
0.001	2.8×10^3	5.6×10^{-2}
10^{-4} (1 μm)	2.8×10^4	0.56
10^{-7} (1 nm)	2.8×10^7	560

- Aglomeración de nanoestructuras individuales, sin alterar las nanoestructuras individuales.

Respecto a la combinación de nanoestructuras para formar nuevas estructuras, ésta se realiza de dos modos:³⁷

1 – Sinterizado, las estructuras individuales se fusionan juntas (Figura 5 (a)).

2 – Maduración de Ostwald, las estructuras de gran tamaño crecen a partir de estructuras de menor tamaño (Figura 5 (b)).

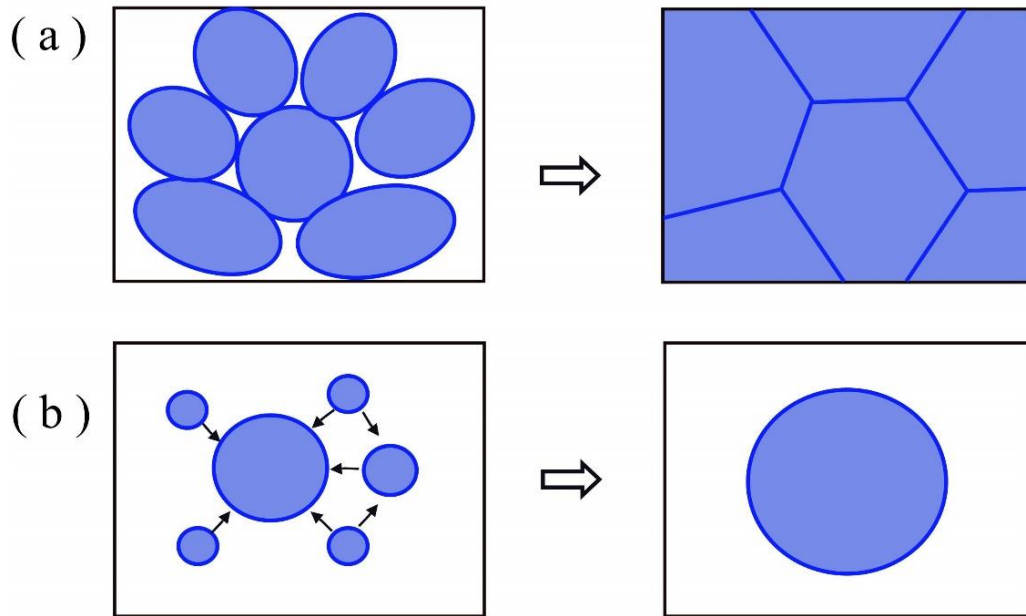


Figura 5. Proceso de sinterizado (a) y de maduración de Ostwald (b).³⁷

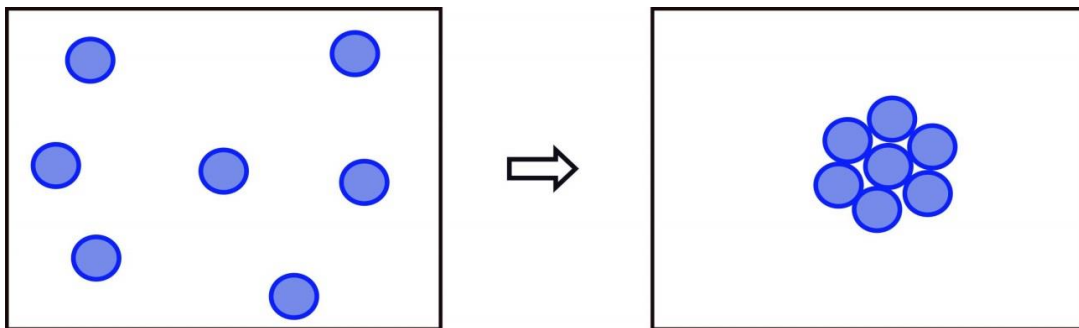


Figura 6. Proceso de Aglomeración de nanopartículas.³⁷

El proceso de sinterizado no ocurre a bajas temperaturas (temperatura ambiente), este proceso cobra importancia cuando el sistema es elevado a altas temperaturas, típicamente 70% del punto de fusión del material.

El fenómeno de maduración de Ostwald puede ocurrir a varias temperaturas. Este fenómeno ocurre a bajas temperaturas cuando existen nanoestructuras dispersas y éstas tienen una solubilidad apreciable en el solvente en que se encuentran.

Cuando ocurre la aglomeración, las nanoestructuras se unen debido a atracciones de fuerzas de Van der Waals en las interfaces o por enlaces químicos. Una vez formados los aglomerados, éstos son difíciles de deshacer. Mientras más pequeñas sean las nanoestructuras individuales, éstas estarán más fuertemente asociadas una con otra, y serán más difíciles de separar.

2.1.7.-Estrategias para evitar aglomeración de nanopartículas

Para evitar el fenómeno de aglomeración, es muy importante diseñar las nanopartículas para prevenir este fenómeno indeseable. Se usan dos tipos de estrategias para evitar la agregación de las nanopartículas:³⁸

- Estabilización electroestática
- Estabilización estérica.

Estas estrategias aseguran la estabilidad, solubilidad y capacidad de procesamiento de las nanopartículas en la solución.

Estabilización electroestática

La estabilización electroestática se fundamenta en las interacciones coulómbicas de atracción o repulsión que existen en un medio líquido entre partículas sólidas con carga superficial y los iones presentes en el medio líquido, la carga de este sistema está descrita por el modelo de la doble capa.^{37,43}

Una superficie sólida en un medio líquido determinado, adquiere una carga superficial o potencial de electrodo, E, de acuerdo a la naturaleza de la superficie sólida y del medio líquido, así como las especies de electrolitos en el interior de éste. El potencial de electrodo de la superficie sólida, E, viene determinado por la ecuación de Nerst:⁴³

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_i \quad (2)$$

Donde E_0 es el potencial de electrodo estándar cuando la concentración de iones es 1 N, si la solubilidad del sistema lo permite, y principalmente realizar la experimentación en condiciones estándar controladas de temperatura y presión, R es la constante del gas ideal, n el número de valencia de los iones, F constante de Faraday y a_i , la actividad de los iones. El potencial de electrodo o carga superficial puede adquirir valores positivos, negativos o neutro ($E=0$).

Modelo de la doble capa eléctrica

Cuando la carga superficial de la superficie sólida se establece, entonces surgirá una fuerza electrostática entre la superficie sólida y las especies cargadas (iones) que se encuentren en la proximidad. Dependiendo de las fuerzas electroestáticas generadas, se origina una distribución entre las distintas especies cargadas a la proximidad de la superficie. Esta distribución de cargas esta descrita por el modelo de la doble capa.^{37,43,44} En la Figura 7 **Error! Reference source not found.** se muestra un modelo simplificado de esta interfase, en el cual se representa la superficie sólida con un rectángulo de color gris, a la cual se le ha impuesto un potencial positivo.

De acuerdo al modelo de la doble capa eléctrica, en la distancia inmediata a la superficie sólida, los iones de carga opuesta, en este caso iones de carga negativa, serán atraídos

fuertemente a esta región y la poblarán en su mayoría, esta región es la capa compacta, también llamada capa de Helmholtz o capa de Stern. Después de esta capa compacta, se encuentra la capa difusa, la cual es una región con una distancia finita en la cual los iones de carga negativa y positiva están distribuidos para contrarrestar el desbalance de cargas existentes en la capa compacta. Después de la capa difusa se encuentra el seno de la solución, en esta región se cumple la condición de electroneutralidad, es decir la suma de las cargas en la región es igual a cero. En la **Error! Reference source not found.**, la línea roja representa el cambio del potencial de superficie en función de la distancia, se observa como en la capa compacta el cambio del potencial sigue un comportamiento lineal, en la capa difusa el potencial cambia de manera exponencial, y ya en el seno de la solución el potencial se mantiene constante en un valor de $E=0$.

El modelo de doble capa es válido para cualquier geometría de superficie, sea plana, esférica o curvada. También es importante mencionar que la carga superficial puede ser originada por un potencial externo o por la composición química superficial.⁴³

Potencial zeta

En el estudio de sistemas coloides o dispersiones de partículas en un medio líquido, el parámetro del potencial zeta, ζ , es importante para determinar la estabilidad del sistema. El potencial zeta es el potencial que existe en el plano de corte, es decir, en el límite entre la capa compacta y la capa difusa (Figura 8).⁴⁵

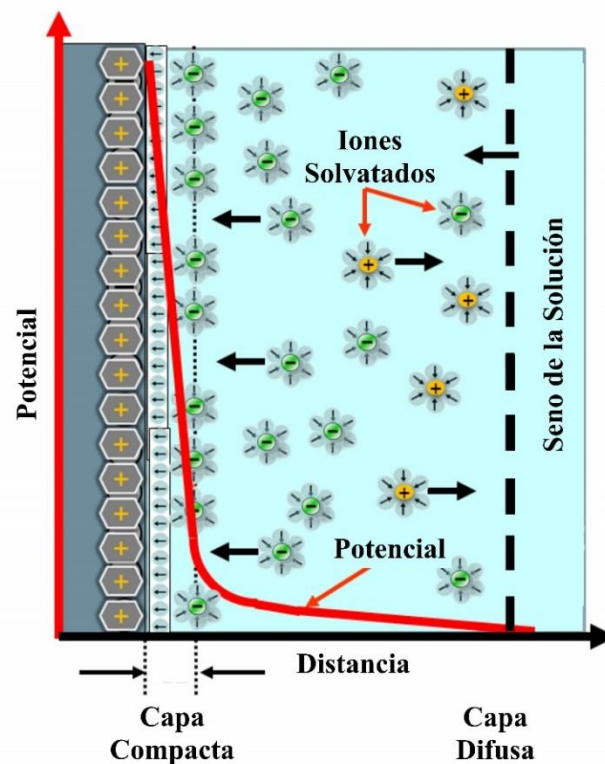


Figura 7. Representación del modelo de doble capa eléctrica en una superficie sólida cargada positivamente, se muestra la distribución de cargas en la capa compacta y la capa difusa.⁴⁴

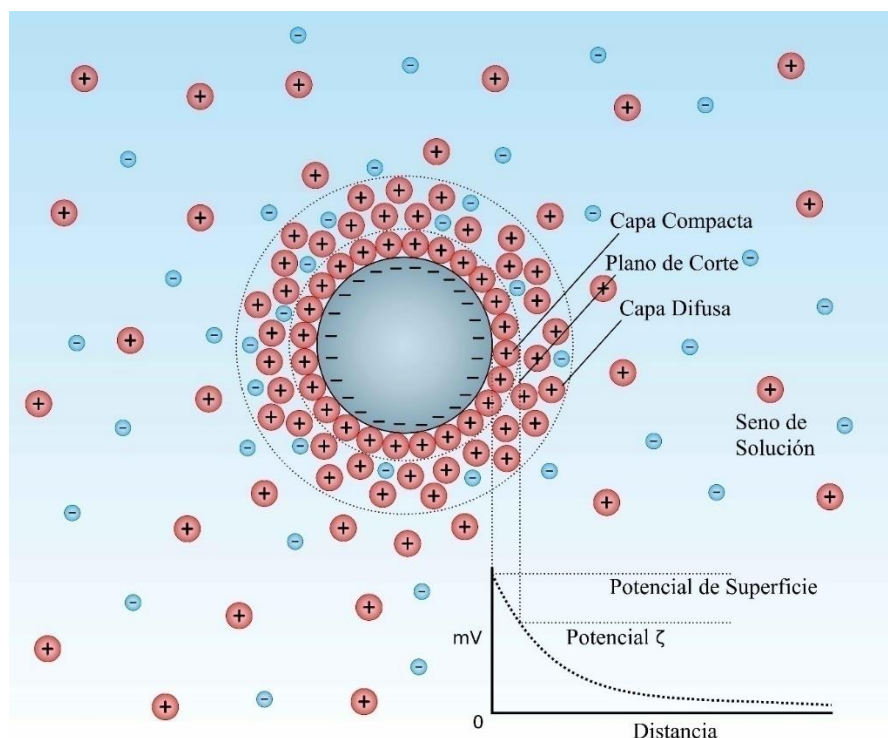


Figura 8. Representación por el modelo de la doble capa del medio iónico que rodea una partícula sólida de carga negativa. Se muestra el potencial de superficie y el potencial ζ en función de las distancias respecto a la superficie sólida.⁴⁵

El potencial zeta es un indicador de la estabilidad del sistema coloidal. Su magnitud indica el grado de repulsión electrostática entre partículas adyacentes. Para partículas que son suficientemente pequeñas, y que la fuerza de gravedad no tiene gran influencia sobre ellas, un potencial zeta grande representa buena estabilidad y éstas no se agregaran. En cambio, cuando el potencial zeta es pequeño, las fuerzas atractivas excederán a las repulsivas, por lo que éstas se aglomeraran, sedimentarán o flocularán. En la Tabla 2 se muestran rangos en valores absolutos del potencial zeta en mV y el tipo de estabilidad que se espera del sistema coloide.⁴⁵

Tabla 2. Magnitudes de potencial Zeta y tipo de estabilidad del sistema coloide.⁴⁶

Potencial Zeta [mV]	Estabilidad del Sistema coloide
de 0 a ± 5	Agregación o floculación
de ± 10 a ± 30	Mala estabilidad
de ± 30 a ± 40	Media estabilidad
de ± 40 a ± 60	Buena estabilidad
Más que ± 61	Excelente estabilidad

Estabilización estérica

La estabilización estérica, también llamada estabilización polimérica, es una estrategia usada para la estabilización de dispersiones de nanopartículas. El método de estabilización estérica está basado en el uso de polímeros como sustancias estabilizadoras, estos polímeros deben ser solubles en el solvente que será usado para dispersar a las nanopartículas.^{47,48} Luego se considera el tipo de interacción que pueden existir entre el polímero y las superficies sólidas de las nanopartículas:⁴⁷

- Polímero anclado, en este caso el polímero se une irreversiblemente a la superficie sólida por un extremo del polímero (Figura 9-a). Los polímeros dibloque que típicamente presentan este comportamiento

- Polímero adsorbido, el polímero se adsorbe débilmente a la superficie sólida en posiciones aleatorias del polímero (Figura 9-b).

- Polímeros no adsorbidos, el polímero no se une a la superficie sólida. Este tipo de polímeros no son útiles para usarlos en la estabilización estérica.

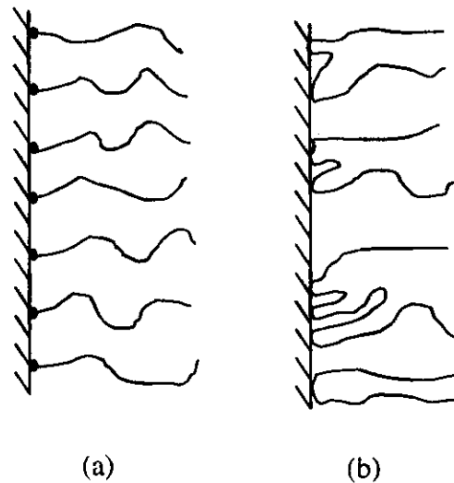


Figura 9. Representación de las interacciones de un polímero y una superficie sólida. (a) Polímero Anclado y (b) Polímero Adsorbido.⁴⁷

La estabilización estérica evita la aglomeración de las nanopartículas, debido al impedimento estérico que provoca la presencia de los polímeros en la superficie de las nanopartículas. Cuando dos partículas cubiertas por polímero están a una distancia menor que el largo de la capa polimérica, se originan fuerzas repulsivas entre las partículas, y estas se repelen entre ellas evitando la aglomeración.^{37,47}

El método de estabilización estérica ofrece las siguientes ventajas respecto al método electrostático:⁴⁷

- Es una estabilización de tipo termodinámico, por lo que las partículas siempre pueden volverse a dispersar.

-
- Se pueden dispersar altas concentraciones de nanopartículas, incluso se puede extraer la totalidad del solvente.
 - Es independiente al tipo de electrolito usado.
 - Permite el control de crecimiento por difusión de las nanopartículas, lo que tiende a generar distribuciones angostas de los tamaños de nanopartículas.

2.1.8.-Parámetros de calidad para las nanopartículas

Una cuestión muy importante al trabajar y estudiar los sistemas de nanopartículas, es entender que no se trata de un solo tipo de nanopartícula, sino que se trabaja con una población de nanopartículas de diferentes tamaños, y frecuentemente diferentes geometrías. Por lo que existe una distribución de tamaño y/o forma entre las mismas y la posibilidad de que estas se agreguen en el medio líquido es altamente favorable en general, si no son “protegidas.

Es importante que las nanopartículas mantengan su independencia espacial entre ellas. Es decir, que no exista fusión entre las nanopartículas o agregación irreversible, ya que, de ser así, se está ante agregados de partículas de un mayor tamaño que han sido formadas a partir de un conjunto de nanopartículas de tipo QDs, perdiendo las propiedades de posibles efectos cuánticos que se pueden lograr con esos QDs individuales.

Para la fabricación de nanopartículas, el tamaño nanométrico no es la única variable de la que se tiene que tener cuidado. Para cualquier aplicación práctica, las condiciones del proceso deben ser controladas de tal manera que la población de nanopartículas resultante posea las siguientes características:^{37,38}

- Pequeñas distribuciones de tamaño, llamadas monodispersas para desviaciones estándar entre 10-5 %
- Misma morfología
- Misma composición química
- Misma estructura cristalina
- Que se puedan dispersar individualmente en el medio de solución, es decir que no se aglomeren, lo deseable, para posibles aplicaciones lo más amplias posibles, es que lo hagan en diferentes disolventes.

En seguida, dependiendo del interés del investigador, así como del tipo de nanopartícula y aplicaciones posibles, se pueden determinar otras propiedades como: ópticas, eléctricas, magnéticas, mecánicas, opto-electrónicas, fotovoltaicas y catalíticas.

2.2.-Nanopartículas de materiales semiconductores

Las nanopartículas de materiales semiconductores son de gran interés en diferentes campos en general, como ya se mencionó en la parte introductoria, y en particular en las áreas de óptica y fotovoltaica. La razón es que los materiales semiconductores, a diferencia de los materiales conductores y aislantes, poseen un band gap eléctrico, lo cual les confiere propiedades ópticas y eléctricas únicas y útiles en distintos tipos de aplicaciones;^{2,49,50} propiedades que a continuación se describen.

Tradicionalmente los semiconductores son identificados como sólidos capaces de transmitir o no la electricidad dependiendo de varios factores como lo son el campo eléctrico - magnético, la presión, la temperatura o la radiación incidente. Es así que se sitúan entre los materiales conductores y los aislantes.⁴⁹

Cuando se quiere estudiar el comportamiento electrónico en materiales sólidos cristalinos, tenemos que hacer uso de los principios de la física del estado sólido y de la mecánica cuántica.⁵¹ Es importante remarcar que se hablará a continuación de sólidos cristalinos, los cuales consisten en un arreglo periódico de sus componentes (átomos, iones o moléculas) y que no contienen irregularidades al interior de su arreglo, los llamados defectos estructurales.

2.2.1.-Teoría de bandas

Uno de los modelos más utilizados para explicar el comportamiento electrónico de los semiconductores es la teoría de bandas de energía, la cual describe la estructura electrónica de sólidos cristalinos.^{50,51} En esta teoría existen dos bandas, la de valencia y la de conducción.

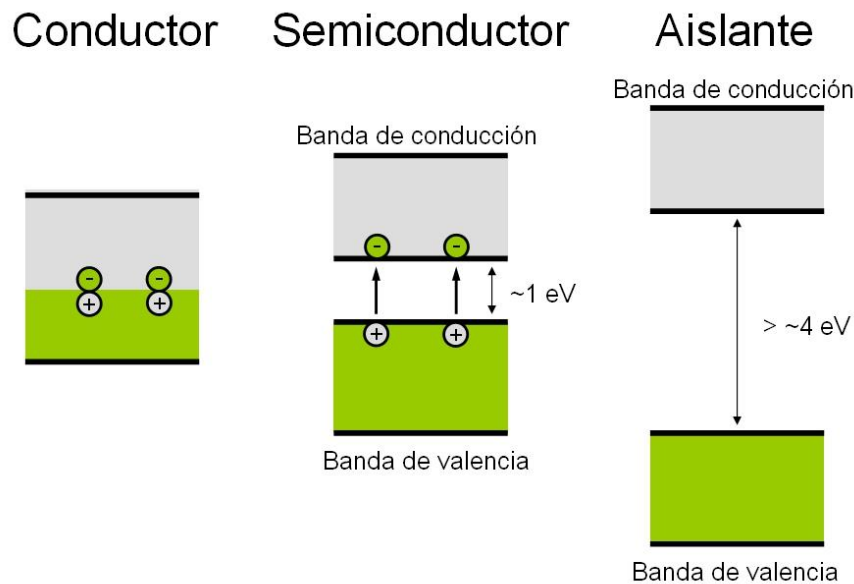


Figura 10. Representación de la banda de conducción y banda de valencia en materiales conductores, semiconductores y aislantes.

En los materiales conductores estas dos bandas se traslapan y los electrones se encuentran simultáneamente en las dos bandas, permitiendo que los electrones fluyan libremente por el material. Mientras que en los materiales semiconductores y aislantes existe una separación energética entre la banda de valencia y la de conducción, esta diferencia energética es llamada banda prohibida o gap (Figura 10).

El modelo de bandas energéticas se fundamenta en la mecánica cuántica, más específicamente en la teoría de orbitales moleculares.^{50,51} En la Figura 11 se muestran los niveles energéticos en función al número de átomos enlazados. Para el caso de átomos y moléculas, éstos poseen niveles de energía discretos, es decir que los electrones que los conforman solo pueden existir en un número determinado de estados energéticos. En cambio, los cristales macroscópicos, que están formados por un arreglo infinito de átomos enlazados, poseen bandas energéticas, las cuales surgen al aplicar el método de combinación lineal de orbitales atómicos al conjunto de átomos enlazados.⁵⁰ Debido a que dos electrones no pueden ocupar el mismo estado energético simultáneamente, principio de exclusión de Pauli, los niveles energéticos de éstos comenzarán adquirir valores muy cercanos entre sí, al aumentar el número de átomos enlazados, los niveles energéticos discretos comenzarán a formar bandas energéticas. Los orbitales de enlace formarán la banda de valencia (BV), mientras que los orbitales de anti enlace formarán la banda de conducción (BC). La diferencia de energía entre las dos bandas se conoce como la banda prohibida o gap. Básicamente, si el gap es nulo ambas bandas se traslapan y el material es conductor. Si el gap es de unos cuantos eV, se considera semiconductor, y si el gap es mayor de los 4eV, es considerado aislante.

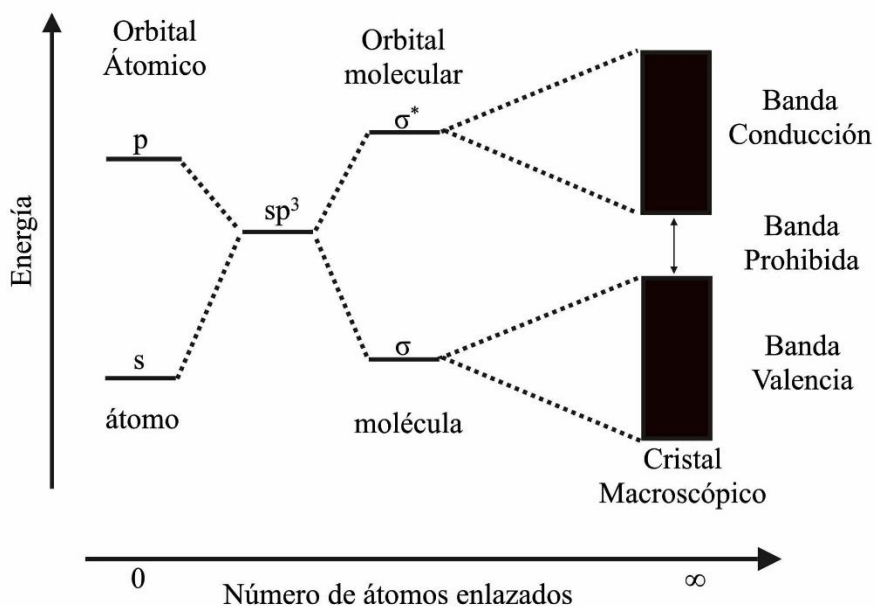


Figura 11. Niveles de energía en función del número de átomos enlazados. Niveles de energía discretos para un átomo, orbital s y orbital p. Niveles de energía discretos para una molécula, sigma enlazante, σ , y sigma antienlazante, σ^* . Niveles de energía de bandas para un cristal macroscópico, banda de valencia y banda de conducción.⁵⁰

En la teoría, el paso de un electrón de la BV a la BC depende solo de la energía aportada al sistema. Por esta razón, los semiconductores pueden pasar de ser aislantes a conductores si se suministra una energía suficiente para igualar o superar la banda prohibida del material, por ejemplo, con la elevación de la temperatura o la absorción de fotones.

La banda prohibida (gap) de un material representa el nivel de energía necesario para que un electrón de la banda de valencia pase a la banda de conducción, cuando se suministra la energía necesaria para superar la banda prohibida, se forma un par electrón-hueco dentro de la estructura, sin embargo en la mayoría de los materiales esta formación del par electrón-hueco viene inmediatamente seguida por la recombinación del mismo, es decir el electrón ubicado en la banda de conducción regresa a la banda de valencia, este proceso puede liberar la energía en forma de calor o por emisión de fotones.⁵²

2.2.2.-Semiconductores de banda directa y banda indirecta

El modelo de bandas descrito al principio es el modelo de banda plana (flat band). Sin embargo, las bandas electrónicas de los sólidos cristalinos reales son más complejas.^{52,53} Las bandas electrónicas de los sólidos cristalinos son superficies curvadas, que definen los estados permitidos para el acceso de los electrones y los huecos. Las bandas suelen representarse en gráficas de energía contra el vector de momento del electrón, k . En los semiconductores de banda directa el punto más alto de la banda de valencia y el punto más bajo de la banda de conducción corresponden al mismo valor de k , mientras que en los semiconductores de banda indirecta el punto más alto de la banda de valencia y el punto más bajo de la banda de conducción no corresponden al mismo valor de k (Figura 12).⁵³ En la Figura 13 se muestran las estructuras de banda reales para los semiconductores de CdS, de banda directa y de Si, de banda indirecta.

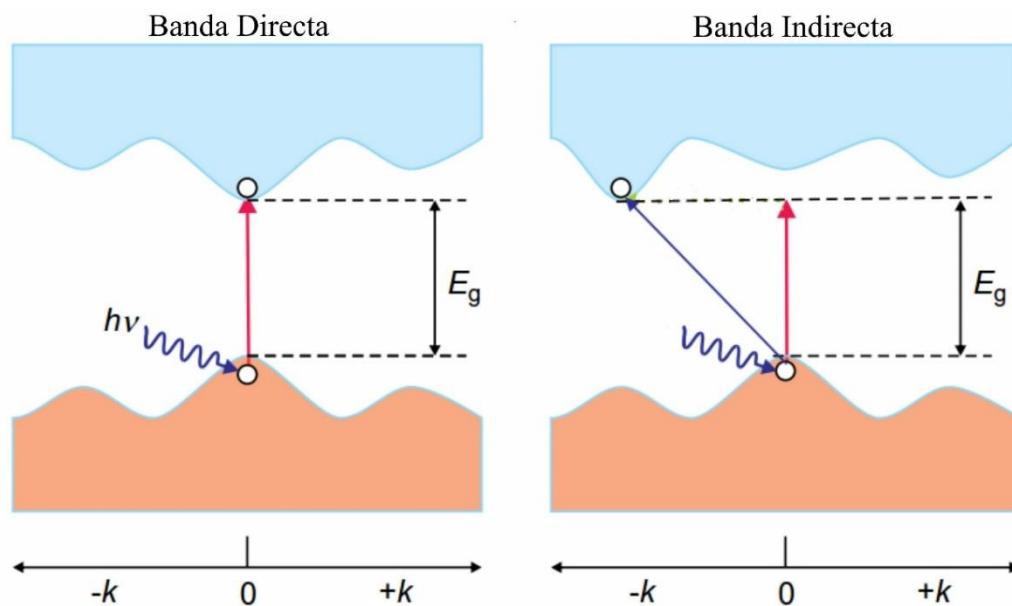


Figura 12. Representación de semiconductor de banda directa y banda indirecta.⁵³

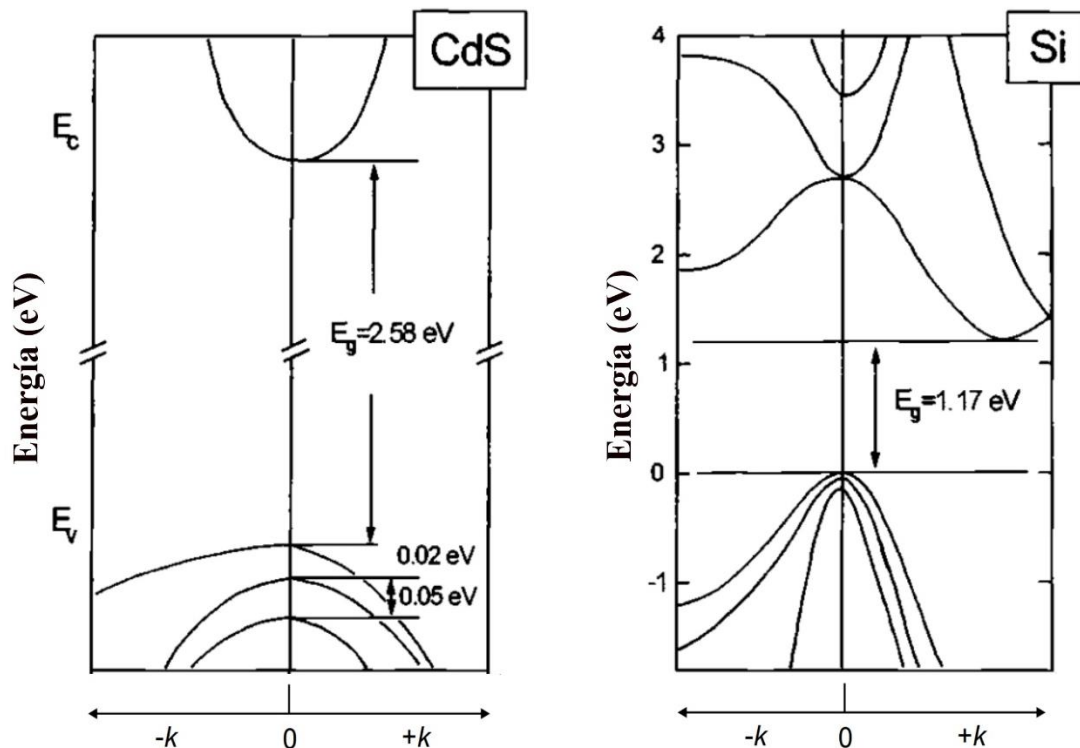


Figura 13. Estructura de bandas para un semiconductor de banda directa, CdS, el punto más alto de la banda de valencia corresponde y el punto más bajo de la banda de conducción corresponden al mismo valor del vector k , y de banda indirecta, Si, los extremos de la banda de valencia y conducción corresponden a distintos valores del vector k .⁵⁴

2.2.3.-El par electrón - hueco

De acuerdo a la física del estado sólido, nos enfrentamos ante un “problema de los muchos cuerpos” cuando queremos determinar las propiedades de sistemas microscópicos compuestos por un gran número de partículas en interacción.^{51,54} Este es el caso de las propiedades de los electrones que se encuentran en un cristal. Este tipo de problemas son de una gran complejidad si se quieren resolver de manera formal. Por lo que los investigadores de esta área han introducido distintas herramientas matemáticas y conceptuales para tener soluciones aproximadas a los problemas de los muchos cuerpos.

Una de estas herramientas es el concepto de *cuasipartícula*. Las cuasipartículas están descritas como excitaciones elementales del sistema que consisten en partículas reales. Se simplifica el problema de los muchos cuerpos al remplazar la consideración de un gran número de partículas que interactúan entre sí, al de considerar que un pequeño número de cuasipartículas no interactúan entre sí.⁵⁴

Como ya se ha mencionado, en un cristal semiconductor la estructura electrónica está definida por una banda de conducción y una banda de valencia. Los electrones en la banda de conducción son la excitación elemental primaria de un cristal semiconductor. La

siguiente excitación elemental es el hueco, que es una cuasipartícula formada en la banda de valencia donde un electrón ha sido removido. El electrón es una partícula con una carga, $-e$, spin, $1/2$ y masa efectiva del electrón, m^*_e . El hueco, como cuasipartícula se define con una carga, $+e$, spin, $1/2$ y masa efectiva del hueco, m^*_h . Definidas las excitaciones elementales de electrón y hueco, se pueden describir el estado basal energético de un cristal semiconductor, en este estado no existen electrones en la banda de conducción y por lo tanto no existen huecos en la banda de valencia. Luego, el primer estado excitado de un cristal semiconductor ocurre cuando existe un electrón en la banda de conducción y por lo tanto un hueco en la banda de valencia, en este estado se ha creado un par electrón – hueco.⁵⁴ La transición entre el estado basal y el primer estado excitado ocurre debido a una perturbación externa, por ejemplo, la absorción de un fotón con suficiente energía para exceder el valor de la banda prohibida (Figura 14).

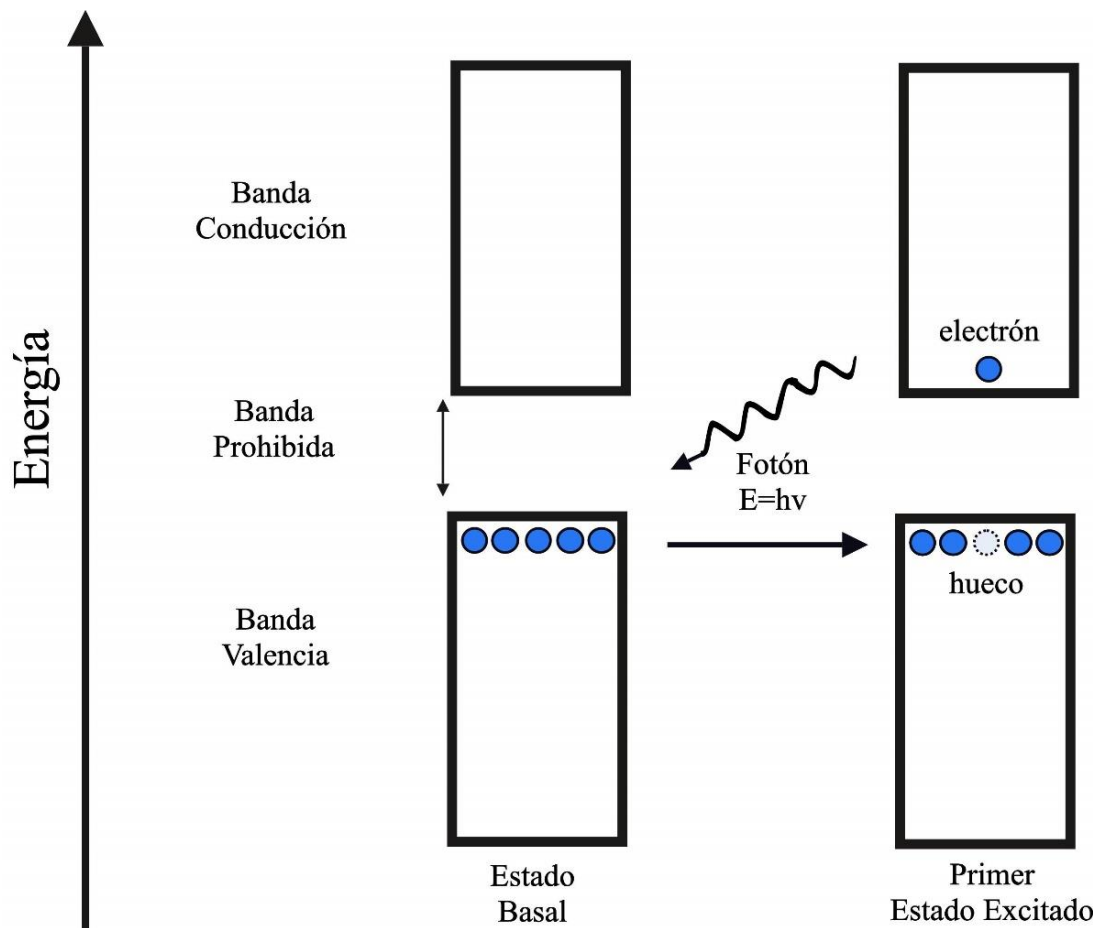


Figura 14. Proceso de transición entre el estado basal y el primer estado excitado de un semiconductor, por la absorción de un fotón y la generación de un par electrón – hueco.

2.2.4.-El Excitón

Ahora bien, se ha tratado al par electrón-hueco como si estos no interaccionaran entre sí. No obstante, el electrón posee una carga negativa, $-e$, y el hueco una carga positiva, $+e$, por

lo que existirá una interacción coulombica entre ambos, esta interacción elemental o cuasipartícula es llamada excitón.⁵⁴

El excitón está caracterizado por una dimensión, llamada el radio de Bohr del excitón, a_B , y definido como:⁵⁴

$$a_B = \varepsilon \frac{m_0}{\mu} \times 0.053 \quad (3)$$

Donde ε es la constante dieléctrica del cristal, m_0 la masa del electrón, 0.053 es el radio de Bohr de hidrógeno y μ es la masa reducida del electrón-hueco:⁵⁴

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (4)$$

Donde m_e^* , es la masa efectiva del electrón, y m_h^* , es la masa efectiva del hueco.

El radio de Bohr del excitón, a_B , en ocasiones se interpreta como la distancia más probable que existe entre el electrón y el hueco. A manera análoga que el radio de Bohr para el átomo de hidrógeno es la distancia más probable entre el electrón y el núcleo del átomo.

2.3.-Puntos cuánticos de semiconductores

Los nanocristales de semiconductores, también llamados coloides de puntos cuánticos o quantum dots (QDs), poseen propiedades distintas a sus contrapartes macroscópicas, de especial interés son sus propiedades ópticas.^{38,55} Esto se debe a que los puntos cuánticos, por definición, están sometidos a un confinamiento cuántico, el cual afecta la estructura electrónica del sistema.⁵⁴ El confinamiento cuántico y el cambio de las propiedades ópticas solo pueden ser entendidos a partir de algunos principios de mecánica cuántica y física de estado sólido. A continuación, se exponen de modo breve los principios necesarios para entender el efecto del confinamiento cuántico.

2.3.1.-Confinamiento cuántico

Uno de los principios fundamentales de la mecánica cuántica es la dualidad partícula - onda. Para cada partícula o sistema, existe una longitud de onda asociada a la misma. La relación entre la partícula - onda, fue establecida por De Broglie:⁵⁶

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (5)$$

Donde, h es la constante de Planck, m es la masa del sistema o partícula, v su velocidad y λ , la longitud de onda asociada al sistema ó partícula.

A escalas muy pequeñas, como la escala atómica, esta relación se vuelve de suma importancia. En este caso las dimensiones de un sistema físico son del mismo orden que la longitud de onda asociada al sistema o partícula, por lo que el sistema será descrito por las leyes de la mecánica cuántica.³⁸ La longitud de onda asociada al sistema o partícula depende

de las propiedades del sistema o partícula, aun así, esta longitud es del orden de nanómetros, típicamente con dimensiones menores a los 10 nm.⁶

Los efectos del confinamiento cuántico surgen en un sistema cuando el tamaño de éste es del orden de su longitud de onda asociada. Dependiendo del número de dimensiones del sistema que presentan confinamiento cuántico será el nombre que reciba éste:³⁷

- Puntos cuánticos (QDs) confinamiento cuántico en tres dimensiones.
- Cables Cuánticos (quantum wires) confinamiento cuántico en dos dimensiones
- Pozos Cuánticos (quantum wells) confinamiento cuántico en una dimensión.

2.3.2.-Efecto cuántico en materiales semiconductores

En el caso de QDs de semiconductores, la dimensión que señala si existirá confinamiento cuántico o no, es el radio de Bohr del excitón, a_B .^{54,55} En la Tabla 3 se muestran valores de radios de Bohr del excitón para distintos semiconductores. Se debe tener en cuenta que para que el material semiconductor presente efectos cuánticos una de sus dimensiones debe de ser menor a dos veces su radio de Bohr del excitón, i.e. $d \leq 2a_B$. Por ejemplo, para que se observen efectos cuánticos en un material de CdS, sus dimensiones deben de ser menores a 6nm. En el caso del GaAs se pueden tener efectos cuánticos con dimensiones menores a 25 nm, pero para el CuCl solo se observarán efectos cuánticos para partículas con dimensiones menores a 1.4 nm.

Tabla 3. Radios de Bohr del excitón para distintos semiconductores.⁵⁴

Semiconductor	Radio de Bohr del Excitón, a_B (nm)
Si	4.3
GaAs	12.5
CdTe	7.5
CdSe	5.6
CdS	3
ZnS	2.2
CuCl	0.7

Existen dos regímenes de confinamiento cuántico, a saber, el régimen fuerte y el régimen débil:^{54,55}

El confinamiento cuántico en régimen fuerte –“Strong Quantum Confinement”, ocurre cuando el radio de la nanopartícula, R , es menor al radio de Bohr del excitón, $R \ll a_B$. En este régimen todas las interacciones coulómbicas no son tomadas en cuenta, por lo que se considera que los electrones y huecos no interactúan entre ellos. En este régimen los QDs muestran una fuerte relación entre su tamaño y sus propiedades ópticas.

En el caso del confinamiento cuántico en régimen débil –“Weak Quantum Confinement”, éste ocurre cuando el radio de la nanopartícula, R , es pequeño, pero no tanto respecto al radio de Bohr del excitón, $R < a_B$. En este régimen se consideran las interacciones coulómbicas, por lo que el par electrón – hueco es tratado como excitón. En este régimen los puntos cuánticos muestran una débil relación entre su tamaño y sus propiedades ópticas.

2.3.3.-Espectros de absorción y de emisión de los QDs de semiconductores

Las propiedades ópticas de los puntos cuánticos se determinan a partir de los espectros de absorción y de emisión que estos presentan. Para poder explicar el comportamiento de los espectros que se obtiene de muestras reales de puntos cuánticos de semiconductores será importante primero revisar el tipo de espectros que se obtienen de átomos y moléculas, y luego los espectros obtenidos en cristales macroscópicos. Debido a que los espectros de puntos cuánticos tienen similitudes y diferencias entre ambos.

2.3.4.-Espectros de absorción y de emisión en átomos y moléculas

Las sustancias interactúan con la radiación electromagnética, como la luz visible, de modo que estas pueden absorber o emitir en un rango de radiación. La descripción de estas interacciones se puede determinar con los espectros de absorción y de emisión, las cuales pueden ser representados en gráficas de intensidad de radiación contra longitud de onda.⁵⁷ En un espectro pueden existir líneas espectrales, estas son regiones estrechas donde existe un aumento o disminución de la señal comparadas con las regiones aledañas (Figura 15). Las líneas espectrales en los átomos y moléculas son consecuencia directa de las transiciones energéticas entre estados cuánticos que experimentan los átomos y/o moléculas cuando interactúan con la radiación electromagnética con una energía igual a $h\nu$.^{57,58}

La posición de las líneas espectrales, ν , corresponde a la diferencia de energía entre el estado basal, E_0 , y el estado excitado, E_1 , del átomo o molécula. Esto debido a que un fotón solo puede interactuar con un electrón del átomo o molécula si este tiene la misma energía que la diferencia de energía entre el estado basal, E_0 , y el estado excitado, E_1 , del átomo o molécula.

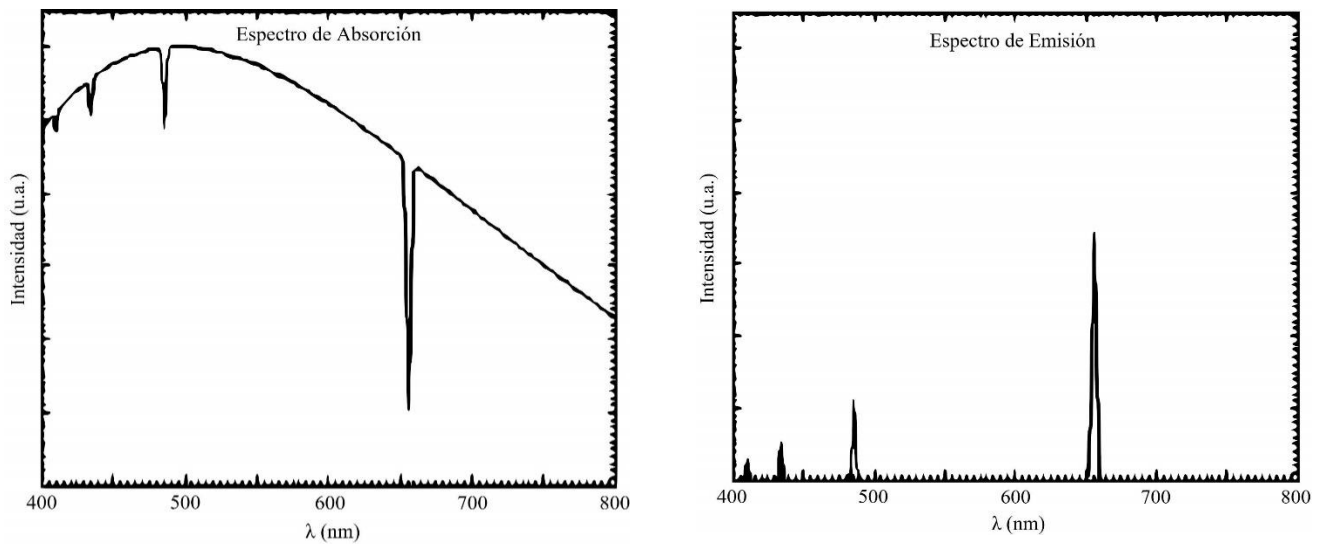


Figura 15. Espectros de absorción y emisión del gas de hidrógeno en la región visible. Se muestran las líneas espectrales de absorción y emisión debidas a las transiciones energéticas del hidrogeno.⁵⁷

La transición solo se llevará a cabo cuando la frecuencia ν del fotón cumpla la ecuación(6):⁵³

$$\nu = \frac{E_1 - E_0}{h} = \frac{\Delta E}{h} \quad (6)$$

Donde h es la constante de Planck y ΔE es la diferencia entre la energía en estado basal y el excitado. El proceso de absorción y emisión para átomos y moléculas se muestra en la Figura 16.

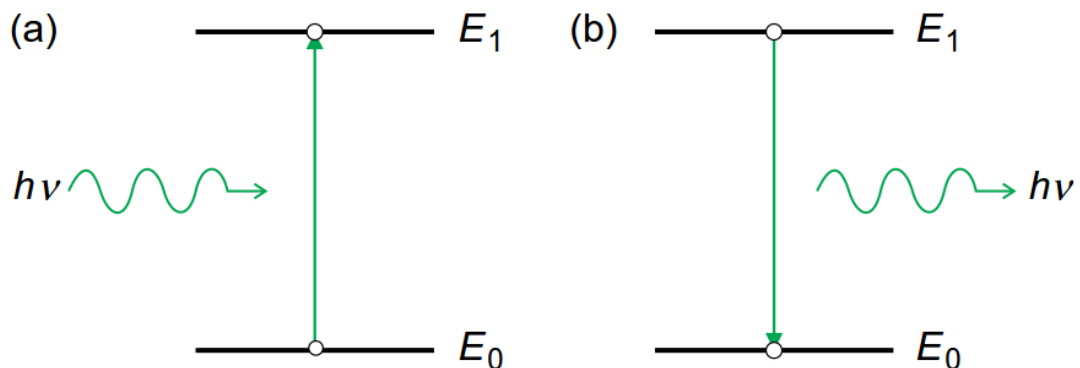


Figura 16. (a) Radiación es absorbida si la energía de esta coincide con la diferencia de energía entre el estado E_0 y E_1 del átomo o molécula. (b) Radiación es emitida con una energía igual a la diferencia de energía entre el estado E_0 y E_1 del átomo o molécula.⁵³

2.3.5.-Formas de las líneas espectrales

Las líneas espectrales de absorción y de emisión teóricas de átomos y moléculas son líneas que no tienen ningún ancho.⁵⁸ No obstante, para átomos y moléculas las líneas

espectrales reales están sujetas a efectos de ensanchamientos del tipo homogéneo y no homogéneo.⁵⁸ Por lo tanto, las formas reales de las líneas espectrales están descritas por distribuciones del tipo Gaussiana, Lorentz o Voigt, donde sus parámetros son: la posición de su máxima altura, ν_0 , intensidad máxima, I_0 , y el ancho a media altura del pico o “full width at half maximum” (fwhm) (Figura 17).

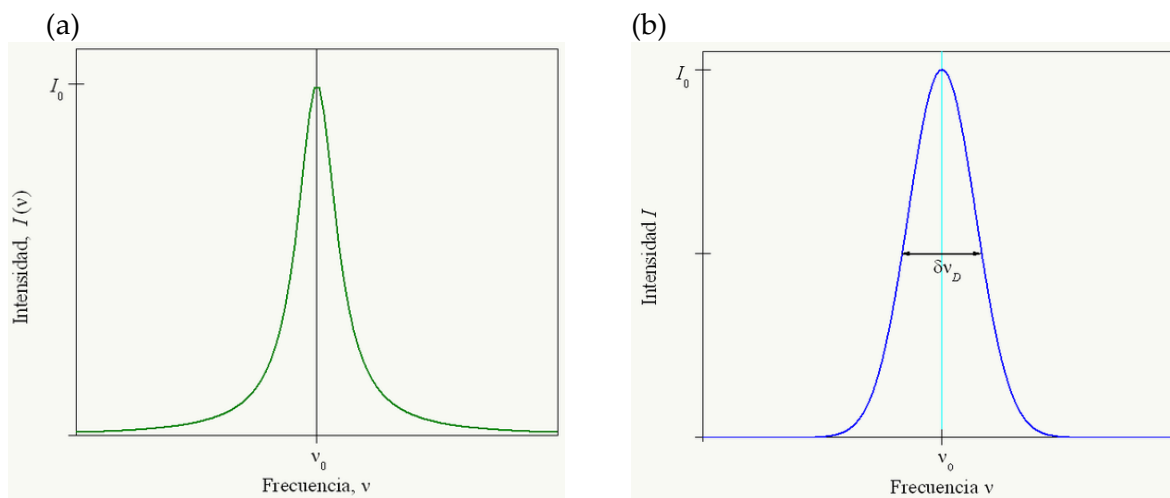


Figura 17. Línea espectral con perfil de Lorentz (a), línea espectral con perfil Gaussiano (b). Donde I_0 , es intensidad máxima, ν_0 , posición central de línea y $\delta\nu_D$, ancho a altura media.⁵⁷

El pico espectral puede tener dos tipos de ensanchamiento:

-Ensanchamiento homogéneo

Una línea espectral tiene un ensanchamiento homogéneo si la totalidad de los átomos o moléculas se comporta de manera idéntica ante la interacción con radiación electromagnética.⁵⁸ Las formas de las líneas espectrales que tienen ensanchamiento homogéneo son descritas por funciones del tipo Lorentz.

Los tipos de ensanchamiento homogéneo en átomos y moléculas son el ensanchamiento natural y el ensanchamiento por presión o colisión.

-Ensanchamiento no homogéneo

Una línea espectral tiene un ensanchamiento no homogéneo si la totalidad de los átomos o moléculas se comporta de manera distinta ante la interacción con radiación electromagnética.^{54,58} Las formas de las líneas espectrales que tienen ensanchamiento no homogéneo son descritas por funciones del tipo Gaussiano.

Un tipo de ensanchamiento no homogéneo en átomos y moléculas es el ensanchamiento doppler.⁵⁸ En éste la energía de la radiación absorbida o emitida de átomos y moléculas depende de la velocidad de estos respecto al detector. En una muestra real existe una

distribución de velocidades del conjunto de átomos y moléculas de la muestra, descrita por la distribución de Maxwell-Boltzman, la existencia de una distribución de velocidades en la muestra provoca que se absorba y emita a distintas frecuencias, por lo que ocurre un ensanchamiento de la línea espectral.

El conocimiento de las funciones usadas para la descripción de las líneas espectrales es útil para el proceso de deconvolución de una señal experimental, así como para el ajuste de curva de las mismas.

2.3.6.-Fluorescencia y rendimiento cuántico de emisión

Entre las propiedades importantes a evaluar en una sustancia fluorescente está el rendimiento cuántico. El rendimiento cuántico de emisión de un sistema, $\Phi(\lambda)$, está definido como la proporción del número de fotones emitidos entre el número de fotones absorbidos por el sistema:⁵⁹

$$\Phi(\lambda) = \frac{\text{Número de fotones emitidos por el sistema}}{\text{Número de fotones absorbidos por el sistema}} \quad (7)$$

El método experimental más utilizado para medir el rendimiento cuántico es comparar el comportamiento de una sustancia fluorescente con el rendimiento cuántico conocido en igualdad de condiciones experimentales contra el comportamiento de la sustancia que se quiere determinar, para luego usar la ecuación(8):⁶⁰

$$\phi = \phi_{Ref} \times \frac{Int}{Int_{Ref}} \times \frac{n^2}{n_{Ref}^2} \times \frac{1 - 10^{-A_R}}{1 - 10^{-A}} \quad (8)$$

Donde ϕ es la eficiencia cuántica de la sustancia, el subíndice Ref, indica la sustancia usada como referencia y de propiedades conocidas, Int, es el área bajo la curva del pico de emisión, n, índice de refracción del solvente y A, es absorbancia.

Las sustancias con un porcentaje del 10% de rendimiento cuántico se consideran suficientemente fluorescentes para algunas aplicaciones. No obstante, entre mayor rendimiento cuántico posea la sustancia, mejor será el material para funcionar como material fluorescente.

2.3.7.-Espectros de absorción y de emisión en cristales macroscópicos

La estructura electrónica de los sólidos cristalinos está definida por bandas electrónicas. En estos materiales la radiación electromagnética será absorbida solo si su energía es igual o mayor al band gap del material. En estos materiales la energía absorbida puede ser mayor al band gap, a diferencia de los átomos y moléculas donde la energía debe ser exacta a la

diferencia de estados, esto se debe a que los electrones pueden situarse en los niveles superiores de la banda de conducción.⁵³ El espectro de absorción teórico de un sólido cristalino no mostrará absorción para energías menores a su band gap, E_g . Cuando la energía sea igual al band gap habrá un cambio de señal pronunciado, llamado borde de absorción, para energías mayores al band gap la absorción continuará, este tipo de espectro se muestra en la Figura 18 (b).

Los espectros de absorción de los sólidos semiconductores reales no poseen bordes de absorción tan pronunciados como el caso teórico, esto se debe a que las estructuras de bandas de los sólidos reales son más complejas que el modelo mostrado en la Figura 18 (a). Típicamente para determinar el comportamiento de absorción de radiación de un sólido, se hace uso de los espectros de reflectancia, donde se gráfica este parámetro, contra longitud de onda. La reflectancia es la relación de la radiación reflejada por el sólido a una determinada longitud de onda.

En la Figura 19 se muestran como ejemplos, los espectros de reflectancia para los óxidos de ZnO y WO₃; se observa el borde de absorción en la zona del ultravioleta, 380nm, para el ZnO y en el violeta, 420 nm, para el WO₃. A partir del borde de absorción del material sólido se puede determinar la energía con la cual comienzan a absorber, es decir el band gap óptico del material. En el caso del ZnO es de 3.3 eV y para WO₃ es de 2.7 eV.

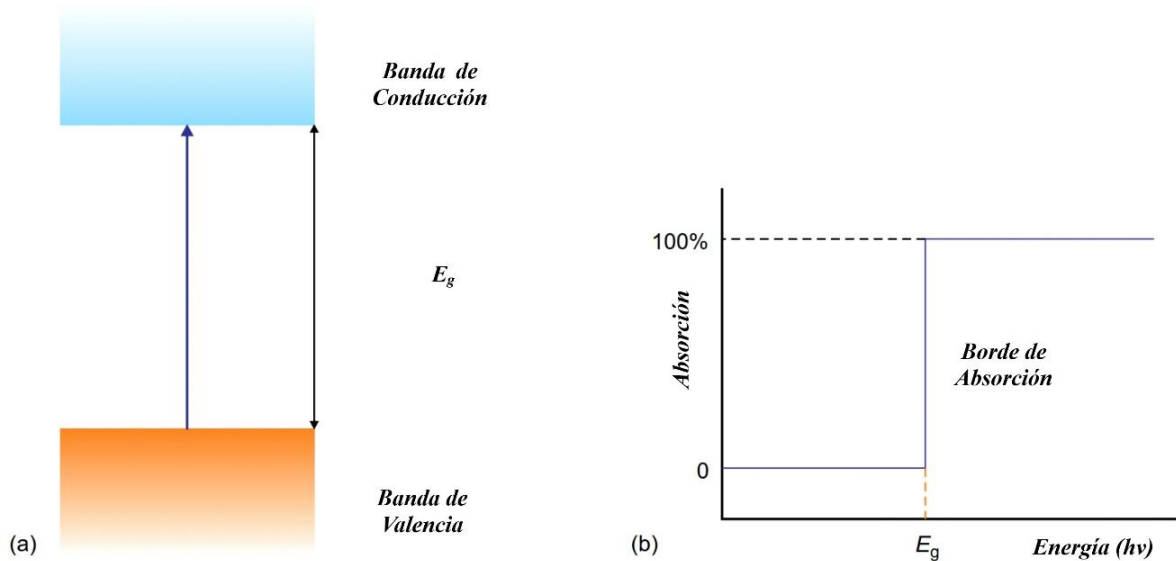


Figura 18. (a) Modelo de Bandas para sólidos semiconductores (b) Espectro de absorción teórico para sólidos semiconductores, se muestra que el borde de absorción ocurre para una energía igual al band gap, E_g del sólido, a energías mayores el sólido continúa absorbiendo.⁵³

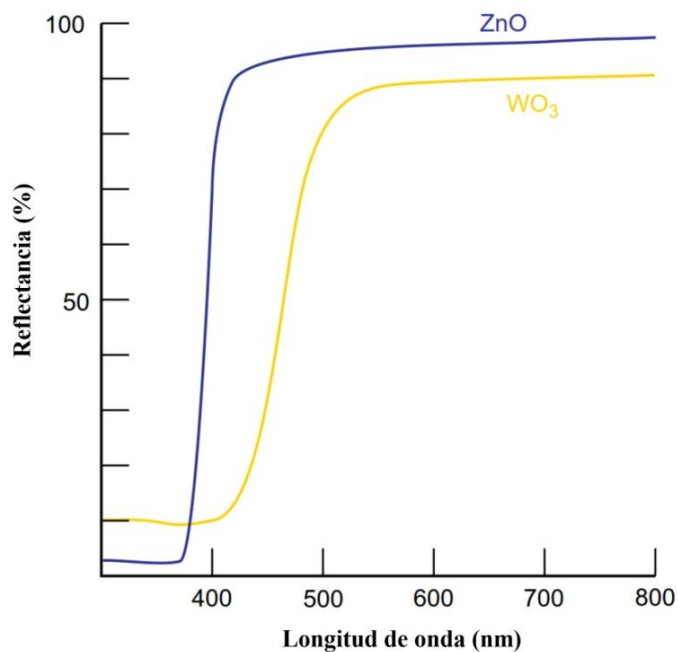


Figura 19. Espectros de reflectancia para el ZnO y WO₃.⁵³

2.3.8.-Defectos cristalinos como modificadores de las propiedades ópticas de los cristales

La estructura de bandas electrónica de los sólidos cristalinos puede ser modificada a partir de la introducción de dopantes (átomos o iones) en la estructura original del cristal, así como de defectos cristalinos.^{50,53} Los dopantes y los defectos introducirán nuevos niveles energéticos entre las bandas de valencia y conducción del sólido original. Existen los dopantes donadores que tienen niveles cercanos a la banda de conducción (nivel donador) y los dopantes aceptores que tienen niveles cercanos a la banda de valencia (nivel aceptor), Figura 20.

- 1) Otra clasificación de los niveles introducidos es la cercanía de los niveles a las bandas, si esta distancia es cercana son llamados niveles superficiales (*shallow level*), si los niveles se ubican en la parte media de los niveles a las bandas, estos son llamados niveles profundos (*deep level*), Figura 20. Estos niveles también son conocidos como trampas (*traps*) en la literatura de semiconductores, así los niveles superficiales son llamados trampas superficiales, y los niveles profundos son llamados trampas profundas.⁵³ Los defectos puntuales son otro modo de cambiar los niveles energéticos de un sólido, a diferencia del dopaje.

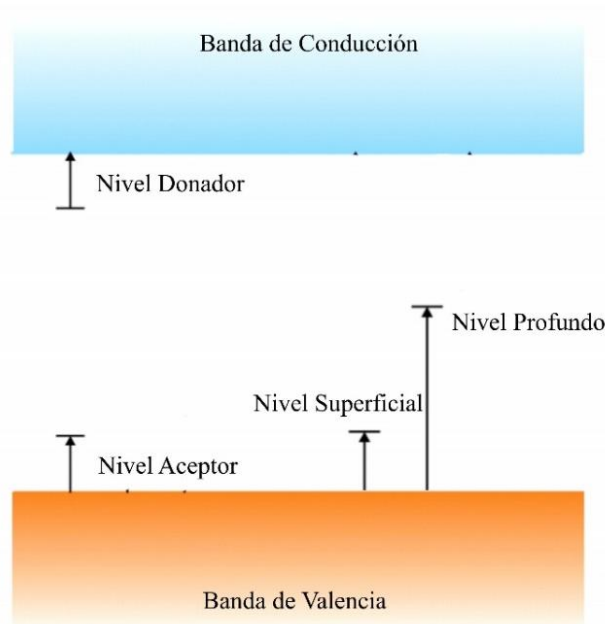


Figura 20. Representación de los distintos tipos de niveles energéticos que pueden ser introducidos en un sólido debido a dopantes o defectos cristalinos.⁵³

Un tipo de defecto puntual es el de vacancia, en este hay una ausencia de un ion o átomo en donde este debería estar ubicado dentro del cristal ideal (Figura 21-a). Es posible observar los defectos de vacancia con el uso de imágenes de microscopio de transmisión de electrones de alta resolución (HRTEM).⁶¹ En la Figura 21-b, se observa la imagen HRTEM de una monocapa de MoS₂, en la cual se señalan con círculos verdes la ausencia de la señal de los átomos de azufre que no se encuentran en el arreglo cristalino.

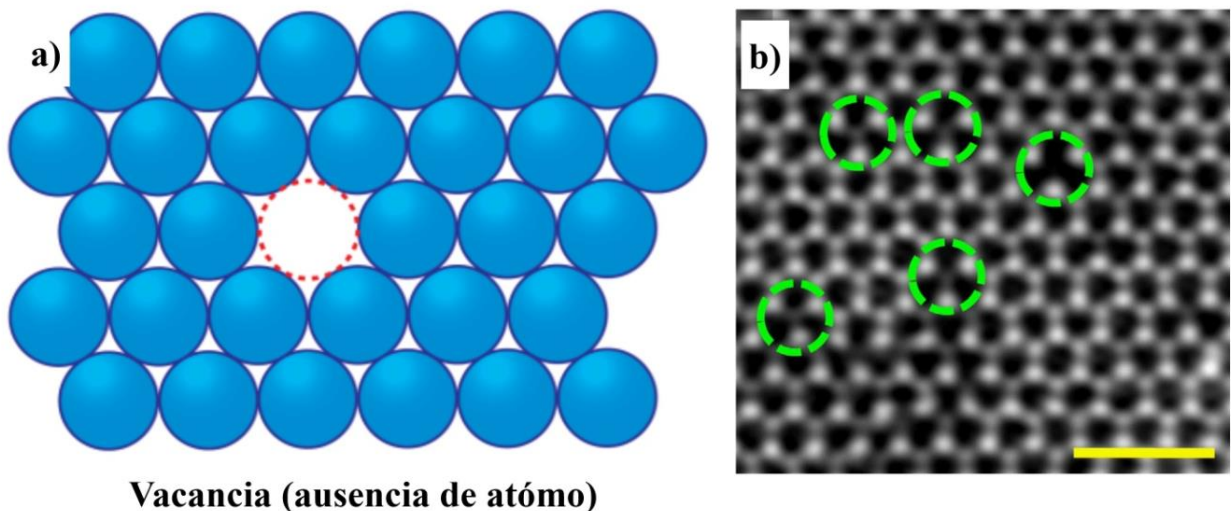


Figura 21. a) Representación del defecto puntual de vacancia en un sólido. b) Imagen de microscopio de transmisión de electrones de alta resolución de una monocapa de MoS₂, los círculos verdes muestran vacancias de sulfuro, escala 1nm.⁶¹

2.3.9.-Espectros de emisión de sólidos macroscópicos

Los sólidos cristalinos que tienen la propiedad de fotoluminiscencia consisten generalmente en una matriz de sólido aislante, llamada huésped, y de átomos o iones dopantes, llamados activadores.⁵³ La función de la matriz del sólido aislante es alojar a los centros de átomos o iones activadores, los cuales introducen niveles energéticos en la estructura de bandas del aislante. Así, la combinación de la matriz-activador puede absorber fotones con energía $h\nu_1$, entonces el activador reemite con una energía $h\nu_2$, (Figura 22). En el caso de que los centros activadores no absorban los fotones eficientemente, es necesario el uso de otras especies, llamados sensibilizadores, estos ayudan a absorber fotones de otras longitudes de onda, $h\nu_3$. El sensibilizador puede ser la misma matriz aislante u otro átomo o catión. Gran parte de los átomos u iones activadores son átomos del grupo d y f, las llamadas tierras raras.

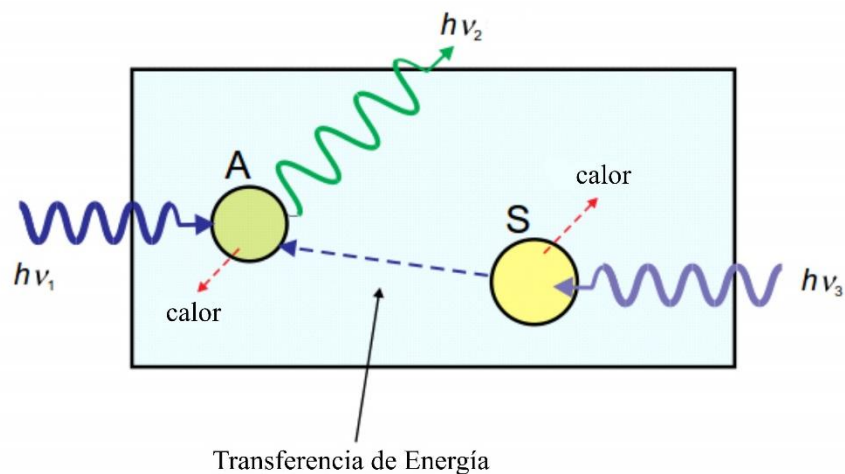


Figura 22. Representación del funcionamiento de un fosforo, absorción y emisión de fotones. El cuadro azul es la matriz del sólido aislante, el centro activador es A, y el centro sensibilizador es S.⁵³

La naturaleza del band gap del material, si es directo o indirecto, es de vital importancia para la eficiencia de luminiscencia que posea el material. Generalmente los semiconductores de banda indirecta son malos emisores de luz. Esto debido a que el proceso de emisión, es decir la recombinación del electrón y del hueco, tiene una menor probabilidad de ocurrir que en un semiconductor de banda directa.⁵³

2.3.10.-Puntos Cuánticos Ideales

En esta sección se dará una descripción de los modelos teóricos usados para el cálculo de las propiedades ópticas en modelos ideales de QDs. Se pondrá énfasis en el planteamiento del problema y en los resultados obtenidos al aplicar dicho modelo. Sin embargo, no se darán detalles de los procedimientos matemáticos para la resolución de estos problemas.

Un QD ideal es aquel que tiene un arreglo perfectamente cristalino en toda su extensión y carece de defectos estructurales. Este es el modelo para un punto cuántico en física y usado para determinar las propiedades de este sistema a partir de principios de mecánica cuántica y física de estado sólido.

Aproximación de masa efectiva

El modelo más utilizado para la determinación de las propiedades del QD ideal, ha sido la aproximación de masa efectiva.⁵⁴ En este modelo, el aspecto principal es considerar las masas efectivas de los electrones y huecos del QD idénticas a la de un cristal ideal infinito de la misma composición química.

Al usar esta aproximación de masa efectiva, el problema del punto cuántico pasa al problema análogo de una partícula en una caja, permitiendo calcular las propiedades del punto cuántico que no serían posibles de analizar de otro modo debido al gran número de átomos involucrados.

En 1984, Brus⁶ fue el primero en usar la aproximación de masa efectiva en QDs semiconductores y proponer un modelo teórico que describiera las propiedades ópticas de estos, específicamente los estados excitados de cristales ideales de los semiconductores ZnO, CdS, GaAs y InSb con un tamaño menor a 10 nm.

En su estudio Brus resuelve por aproximaciones matemáticas la ecuación de Schrödinger para cristales ideales de semiconductores, haciendo uso de la aproximación de masa efectiva. Brus obtiene una ecuación para la energía del menor estado excitado del nanocristal de semiconductor, E^* .

$$E^* = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (9)$$

Donde, E_g , es el band gap del semiconductor macroscópico, R , el radio del nanocristal, ϵ , es la constante dieléctrica del cristal, e es la carga del electrón y m_e^* , m_h^* la masa efectiva del electrón y el hueco en el cristal semiconductor. Como se observa, esta ecuación tiene parámetros que dependen de las propiedades del cristal en tamaño macroscópico, el band gap y las masas efectivas de electrón y hueco en el cristal semiconductor.

En el estudio, Brus toma los parámetros de los siguientes semiconductores ZnO, CdS, GaAs y InSb, y a partir de éstos calcula la energía para el menor estado excitado en función del diámetro del nanocristal, obteniendo los resultados de la Figura 23.

Uno de los resultados más importantes a notar en la ecuación y en la gráfica es el aumento de la energía, E^* , respecto al band gap del semiconductor en bulto. Este aumento de energía del menor estado excitado se observa de manera experimental como un corrimiento al azul en el espectro de absorción respecto al semiconductor macroscópico. Esta es una de las

evidencias más contundentes de que un semiconductor nanocristalino está bajo los efectos del confinamiento cuántico.

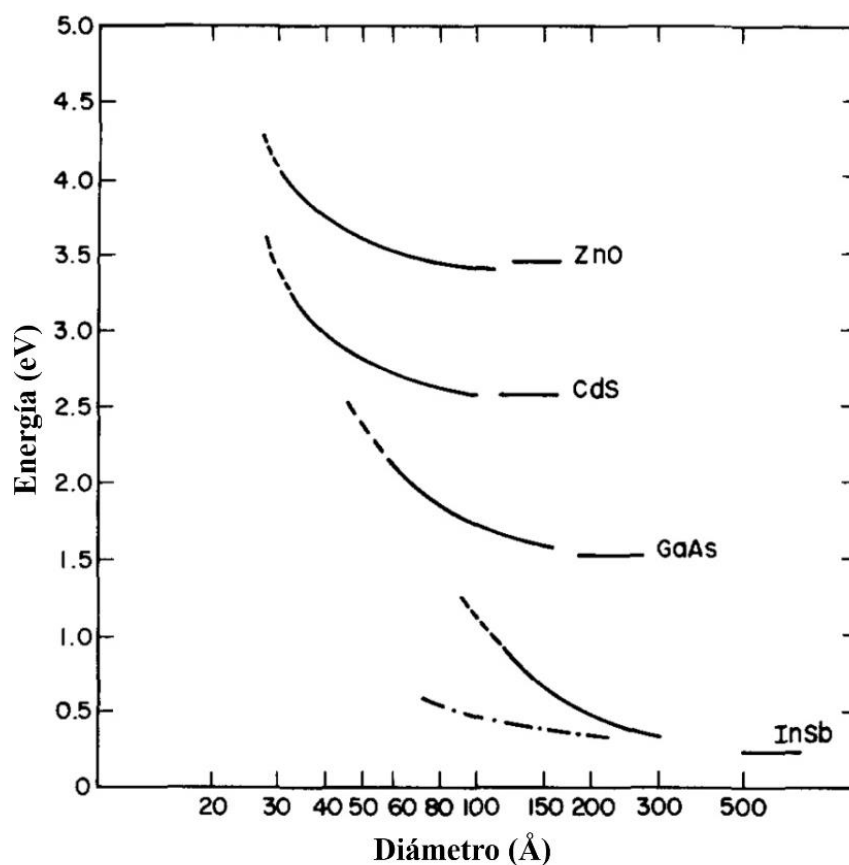


Figura 23. Energía del menor estado excitado del nanocristal de semiconductor en función de su diámetro, calculado a partir de la ecuación(9). Las líneas cortas horizontales señalan el band gap de los semiconductores macroscópicos.⁶

2.3.11.-Espectros de absorción y emisión en nanocristales de semiconductores

Los espectros de absorción y de emisión de los nanocristales de semiconductores son el resultado de la interacción de estos con la radiación electromagnética. Para la descripción de las formas de las líneas espectrales de absorción y de emisión de un conjunto de nanocristales de semiconductores, generalmente se hace uso de la teoría que existe para átomos y moléculas, y no la teoría usada para los sólidos macroscópicos.⁵⁴

Los nanocristales de semiconductores de muestras reales en sus líneas espectrales muestran siempre un ensanchamiento no homogéneo.⁵⁴ Este ensanchamiento no homogéneo se debe a la distribución de tamaños y formas de los nanocristales, así como a

defectos estructurales, dopados, diferencias de composición química y fluctuaciones del ambiente local.

Espectros de absorción en puntos cuánticos

Las muestras reales de nanocristales semiconductores son un conjunto de entidades con sus propias características, las cuales en su conjunto definirán las propiedades del sistema.^{54,62} Cuando los nanocristales semiconductores tienen dimensiones en el orden de su radio de Bohr del excitón, entonces éstas presentarán confinamiento cuántico, en estas condiciones la variable que más afecta las características espectrales, es la distribución de tamaño que posea el sistema.⁶³

En la Figura 24 se muestran los espectros de absorción para el mismo sistema de nanocristales semiconductores con distribuciones de tamaño descritas por una distribución Gaussiana o normal, y que poseen distintos coeficientes de variación. Se observa que, para la distribución con el menor coeficiente de variación, 5%, la absorción se da en 2 niveles discretos, en 3 y 3.5 eV, del mismo modo que ocurre en sistemas conformados por átomos y moléculas. En la distribución con un coeficiente de variación del 10% se siguen observando los niveles discretos, sin embargo, comienza a haber absorción del sistema entre dichos niveles, esto debido a que hay una variación en los tamaños de los nanocristales semiconductores, por lo que aumentan los niveles de energía en los cuales puede absorber el sistema. En la distribución con un coeficiente de variación del 20% solo se observa el primer nivel discreto a 3 eV de modo claro, luego se observa una absorción continua y que aumenta para mayores energías. En la distribución de tamaños del 20% el sistema ya no se comporta similar a los sistemas de átomos y moléculas, sino que su comportamiento es similar al de un sistema de sólido cristalino. Los métodos experimentales para la síntesis de sistemas de nanocristales de semiconductores pueden alcanzar distribuciones de tamaño con coeficientes de variación del 15%, aunque típicamente los coeficientes de variación son mayores al 20%.⁶³

Espectros de emisión en puntos cuánticos

La emisión de muestras reales de semiconductores cristalinos depende de la distribución de tamaños de los nanocristales.⁵⁴ La Figura 25 muestra dos tipos de ensanchamiento no homogéneo de emisión que pueden ocurrir en los semiconductores nanocristalinos.⁵⁴

En el caso a, los distintos tamaños de cristal emiten con la misma intensidad y distribución, el resultado de la emisión del sistema es la suma de las emisiones individuales que resultan en un pico ancho. En el caso b, los distintos tamaños de cristal emiten con intensidades y distribuciones distintas, esto puede ocurrir si los cristales adquieren tamaños mayores al radio de Bohr del excitón, por lo que sus emisiones de algunos tamaños serán distintas. La suma de las emisiones resulta en un pico ancho no simétrico, y la presencia de un valle en una sección del pico.

En la Figura 26 se muestran los espectros de emisión teóricos de CdS calculados por Ravindran.⁶⁴ La emisión corresponde a la transición de banda directa, se observa el corrimiento a mayores energías por la disminución del tamaño del CdS.

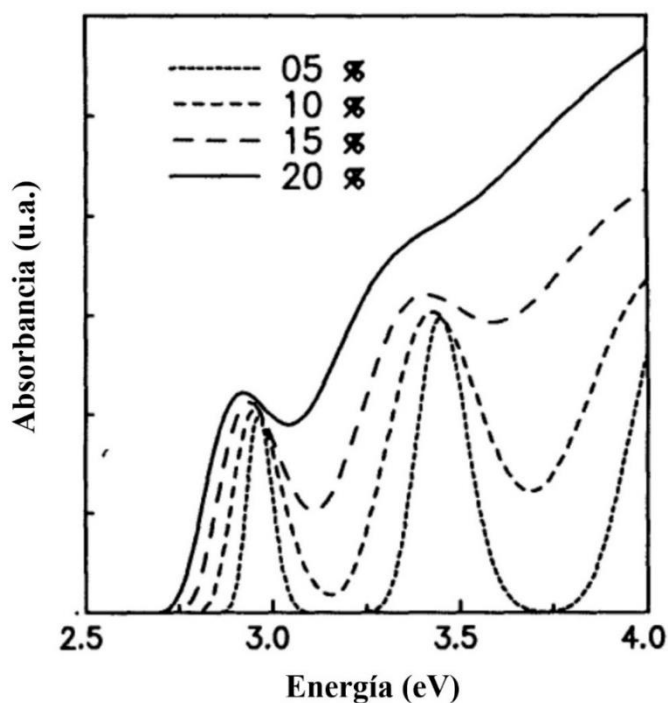


Figura 24. Espectros de absorción de puntos cuánticos con distribuciones de tamaño de tipo Gaussiano. Los espectros poseen distintas distribuciones de tamaño, con los coeficientes de variación 5, 10, 15 y 20 %.⁶³

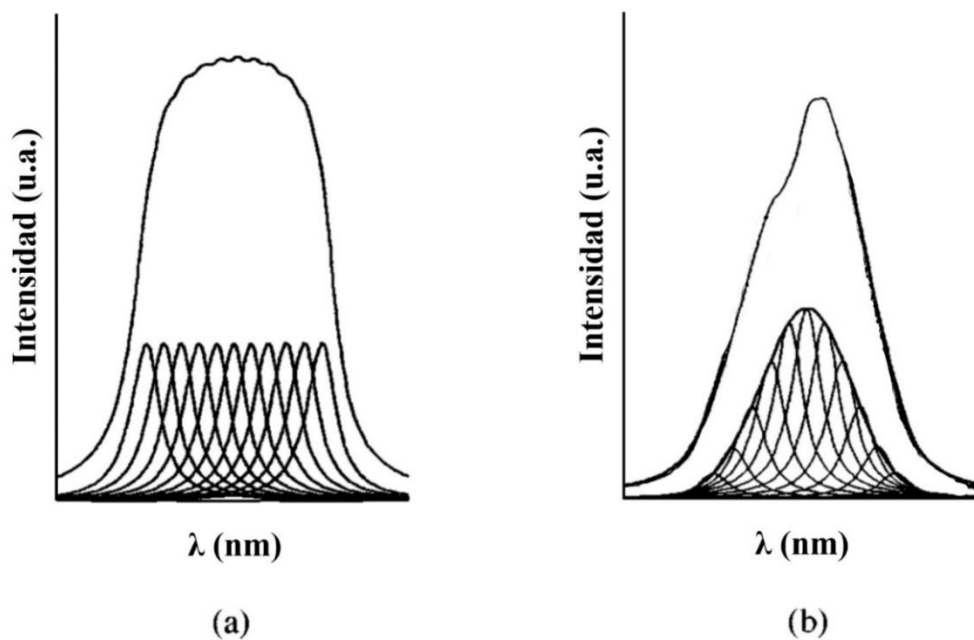


Figura 25. Ensanchamiento no homogéneo de emisión de nanocristales semiconductores. a) Emisiones de nanocristales con misma forma e intensidad. b) Emisiones de nanocristales con distinta forma e intensidad.⁵⁴

Las bandas punteadas representan la emisión de una distribución monodispersa, mientras que las líneas negras representan una distribución con un coeficiente de variación del 10%. Se observa el ensanchamiento de la banda de emisión.

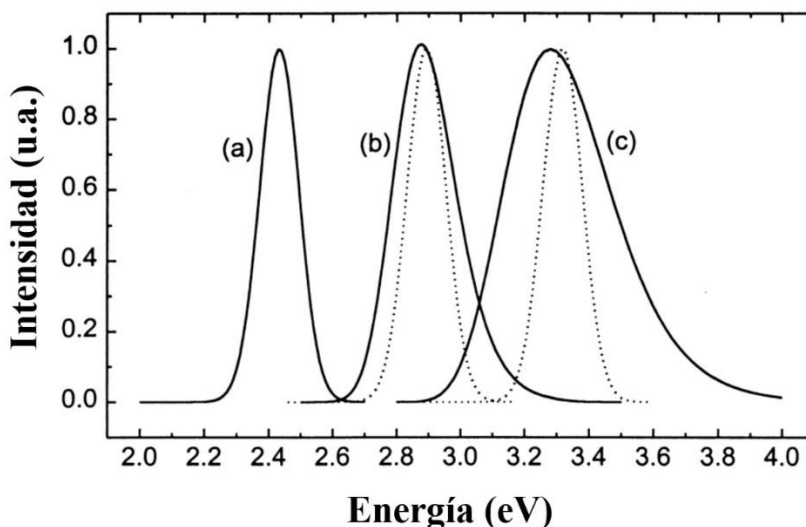


Figura 26. Espectros de emisión calculados para CdS. a) CdS en bulto, b) nanopartículas de CdS 2nm y c) 1.5nm. Las líneas punteadas son distribuciones monodispersas, las líneas negras son distribuciones con un coeficiente de variación de 10%.⁶⁴

2.3.12.-Diferencias de propiedades ópticas entre moléculas, puntos cuánticos y sólidos cristalinos

En esta sección se hará énfasis en las diferencias de las propiedades ópticas que muestran las moléculas fluorescentes, los puntos cuánticos y los sólidos cristalinos. Una de las ventajas que poseen las moléculas fluorescentes y los QDs es la versatilidad que ofrecen debido a que estos pueden ser suspendidos en un medio líquido de modo homogéneo. Esto permite que sean fácilmente transportados y procesables. A diferencia de sus contrapartes sólidas, las cuales precipitan al fondo y no pueden ser dispersadas de modo homogéneo.

La capacidad de las moléculas fluorescentes o fluoróforos y los QDs de ser dispersados en medio líquido, les permite ser usado como marcadores biológicos. Resh-Genger et al.,⁶⁵ realizaron una comparación de las propiedades ópticas entre moléculas fluorescentes y los QDs. Entre las principales diferencias que señalan es la capacidad de los QDs de absorber en todo el espectro después del band gap de las nanopartículas, mientras que las moléculas fluorescentes solo absorben a una determinada longitud de onda. Esto permite escoger entre una mayor variedad de ondas para excitar al punto cuántico, lo que evita el problema de escoger longitudes de excitación que sean cercanas a la longitud de emisión. Los QDs generalmente poseen mayores coeficientes de absorción molar comparados con los fluoróforos. Los valores típicos de coeficientes de absorción molar para QDs son entre 100,000–1,000,000 $M^{-1} cm^{-1}$, y los fluoróforos son entre 25,000–250,000 $M^{-1} cm^{-1}$. Las eficiencias cuánticas de fluorescencia de QDs en el rango visible (400–700 nm) pueden ser altas: 0.65–0.85 para CdSe, ≤ 0.6 para CdS y 0.1–0.4 para InP; en el rango del infrarrojo: 0.3–

0.75 para CdTe y CdHgTe, 0.3–0.7 para PbS y 0.1–0.8 para PbSe. Las eficiencias cuánticas para fluoróforos son altas en el rango visible (0.5-1), pero bajas en el rango del infrarrojo (0.05- 0.25). Los QDs son preferidos en las aplicaciones que se requieren que estos emitan en el rango del infrarrojo. Otra diferencia es que los QDs al ser inorgánicos, resisten a un mayor rango de condiciones sin que estos sean degradados, a diferencia de sus contrapartes orgánicas.

Las diferencias ópticas de los puntos cuánticos y los sólidos cristalinos residen en la capacidad de los puntos cuánticos de cambiar su espectro de absorción y emisión dependiendo de su tamaño. Los puntos cuánticos generalmente tienen eficiencias cuánticas mayores a los sólidos cristalinos. Si se desea aumentar la eficiencia cuántica de los sólidos, éstos generalmente deberán ser activados por medio de dopado, y tienen que ser sometidos a altas temperaturas (<1000K) para reducir los defectos cristalinos y de este modo aumentar su eficiencia cuántica.⁶⁶ De los sólidos cristalinos con mayores eficiencias cuánticas son los que poseen activadores de átomos de tierras raras, como Er, Eu, Ho, entre otros. Mencionamos, previamente que el uso de tierras raras en los materiales hace que la producción de éstos sea más costosa, y la cuestión de que no se tiene un acceso garantizado a los mismos, donde China domina el sector productivo de las tierras raras con el 97% y que su gobierno tiene la capacidad para limitar la exportación de la materia prima de acuerdo a sus intereses.⁶⁷

2.4.-Familia de semiconductores de los calcogenuros metálicos (grupos 12 y 16)

Esta familia está compuesta por los elementos de la tabla periódica de los grupos 12 y 16 o por los grupos II y IV en la antigua nomenclatura IUPAC.

Los metales del grupo 12 con los elementos azufre, selenio y telurio del grupo 16 forman semiconductores. Estos poseen band gaps que van de los anchas, ZnS – 3.54 eV a las angostas, CdTe 1.49 eV, (Tabla 4).

Tabla 4. Band gaps de los semiconductores cristalinos de calcogenuros metálicos (12 – 16).⁶⁸



Compuesto	Band Gap (eV)
ZnS	3.54
ZnSe	2.70
ZnTe	2.25
CdS	2.42
CdSe	1.74
CdTe	1.49
HgS	2.1

La familia de los calcogenuros metálicos ha cobrado gran relevancia debido a las propiedades ópticas que presentan los puntos cuánticos de estos elementos, en especial los

semiconductores de CdS, CdSe y CdTe, los cuales son utilizados como materiales luminiscentes, para dispositivos fotovoltaicos y LEDs.^{69,70}

En esta sección se describirá más a detalle los criterios para elegir los semiconductores de CdS y ZnS que son los que se sintetizan en el trabajo. Las propiedades características de estos semiconductores se presentan en la Tabla 5. También se expondrá que son las soluciones sólidas y el caso de la solución sólida de Cd_{1-x}Zn_xS.

Tabla 5. Propiedades físico químicas de los compuestos de CdS y ZnS

	CdS	ZnS
Minerales	Greenockita, Hawleyita	Wurtzita, Esfalerita o Zinc Blenda
Identificador CAS	1306-23-6	1314-98-3
Estructura Cristalina con parámetros de red (Å)	Cúbica (a=5.818) ; Hexagonal(a=b=4.136,c=6.713)	Cúbica (a=5.4093); Hexagonal (a = b =3.82, c=6.26)
Peso Molecular (g/mol)	144.47	97.47
Apariencia Visual	Amarillo a Naranja	Blanco
Densidad (g/cm³)	4.82	4.09
Punto de Fusión (C°)	1750	1185
Punto de Sublimación (C°)	980	-
Índice de Refracción	2.529	2.356
Band Gap (eV)	2.42	3.54
Solubilidad en Agua	Insoluble	Insoluble
SEGURIDAD		
Dosis letal LD₅₀ (g/kg) (dosis oral en ratas)	0.7	-
Diamante de materiales peligrosos (NFPA 704)		
Directiva de sustancias peligrosas (67/548/EEC) – Unión Europea	Cancerígeno (Cat.2) Mutágeno (Cat.3)	-

2.4.1.-CdS, Sulfuro de cadmio

El sulfuro de cadmio, CdS, es un cristal semiconductor formado por el metal cadmio y el calcógeno azufre. El cadmio se encuentra en un 1.5×10^{-5} % de la corteza terrestre, mientras que el azufre se encuentra en 4.2×10^{-2} % de la corteza terrestre.⁷¹ En la naturaleza el CdS se encuentra con estructura cristalina en los minerales raros de Greenockita (estructura hexagonal) y Hawleyita (estructura cúbica) (Figura 27). Sin embargo, las mayores

cantidades de CdS son encontradas como impurezas en los minerales de zinc de Wurtzita y Esfalerita. El CdS es la principal fuente para la obtención del elemento cadmio.⁷¹

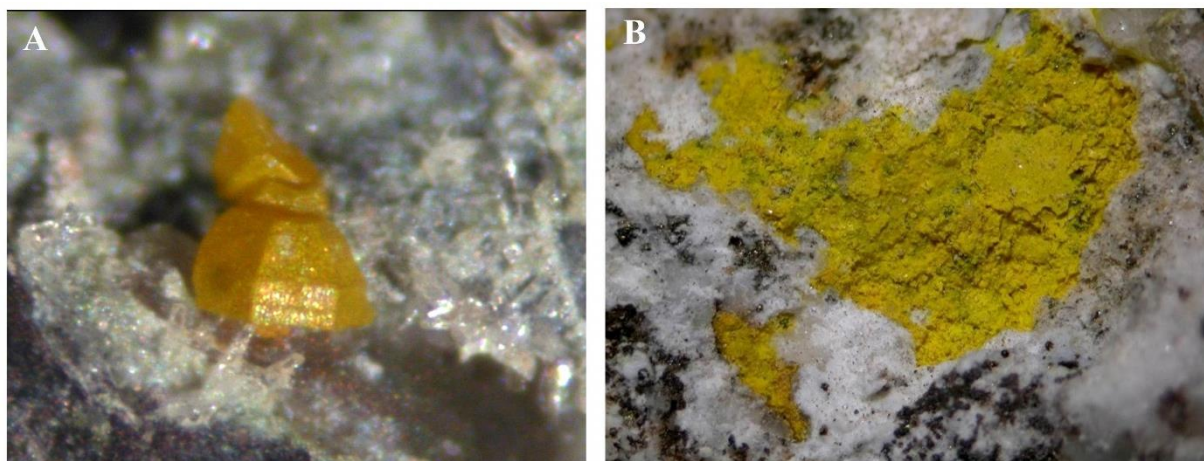


Figura 27. Minerales de CdS. (A) Greenockita y (B) Hawleyita.

El sulfuro de cadmio forma dos tipos de redes cristalinas, la cúbica y la hexagonal (Figura 28). En estas representaciones las esferas amarillas representan al ion sulfuro, S^{2-} , y las esferas violetas el ion metálico, Cd^{+2} . La red cristalina cúbica es centrada en las caras, con el parámetro de red $a=5.818 \text{ \AA}$. En la estructura cúbica el ion de cadmio y el ion sulfuro se encuentran tetra coordinados uno con otro. La red cristalina hexagonal posee los parámetros de red $a=b=4.136 \text{ \AA}$, $c=6.713 \text{ \AA}$. En esta el ion de cadmio y el ion sulfuro se encuentran tetra coordinados uno con otro.

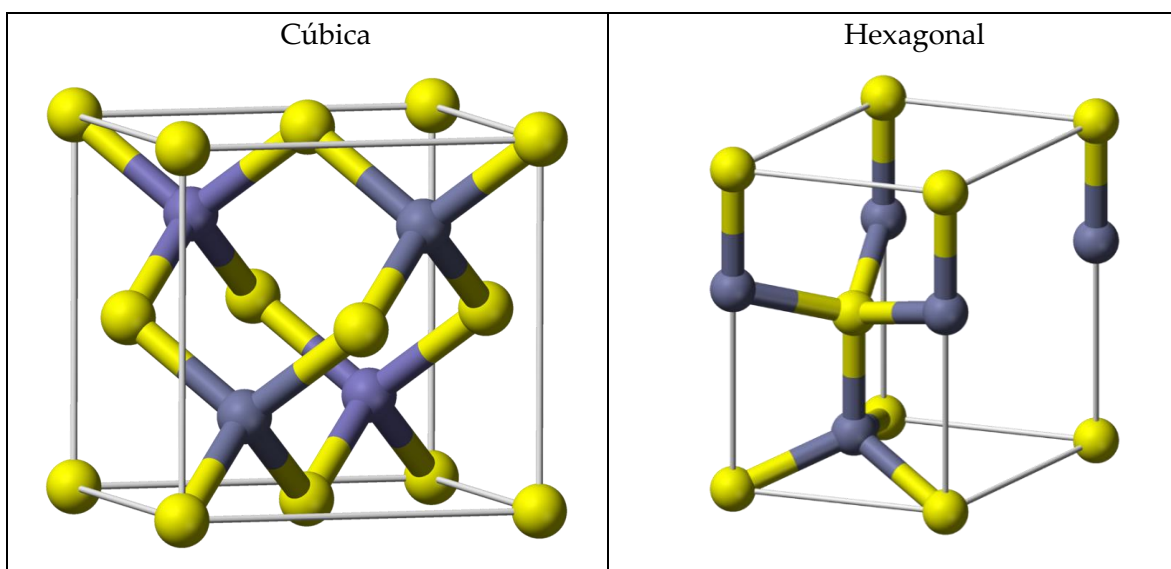


Figura 28. Estructura cúbica y estructura hexagonal. En amarillo el ion S^{2-} y en violeta el ion metálico M^{+2} , M: Cd, Zn.

El sulfuro de cadmio ha sido apreciado por su intenso color amarillo, y desde la antigüedad ha sido usado para la creación de pigmentos. A partir de los años 90 el CdS (así como el CdSe y CdTe), ha recibido una gran atención del sector de energías fotovoltaicas y en óptica, debido a las propiedades únicas de estos compuestos.⁷² El cadmio también es

utilizado como material para baterías de níquel-cadmio, estabilizador en plásticos, pigmentos de pintura, agente de anticorrosión y como semiconductor en celdas solares y puntos cuánticos luminiscentes.⁷¹

Sin embargo, el principal inconveniente de este compuesto y los basados en el cadmio es la toxicidad que presenta para los seres vivos. Por lo cual el uso de este compuesto para aplicaciones biológicas debe ser minimizado, o buscar alternativas para disminuir su toxicidad o restringir el contacto con los sistemas biológicos.

El sulfuro de cadmio y todos aquellos compuestos que contienen cadmio, y en especial el ion Cd^{2+} son considerados como compuestos tóxicos, cancerígenos y mutagénicos. Esto de acuerdo a distintas asociaciones que se dedican a la clasificación de las sustancias cancerígenas, como la directiva de sustancias peligrosas (67/548/EEC) emitida por la Unión Europea y la Agencia Internacional para la Investigación de Cáncer (IARC) que pertenece a la Organización Mundial de la Salud de las Naciones Unidas (WHO). El cadmio y los compuestos de cadmio, están clasificados en la categoría 2 de la (67/548/EEC), en esta categoría se agrupan a las sustancias que probablemente están asociadas a la generación de cáncer en el humano y que las evidencias están basadas principalmente en estudios con animales.

Se ha determinado que cuando se ingiere cadmio oralmente, entre el 2 – 6% de este absorbido; si el cadmio es inhalado, entre el 30-60% es absorbido.⁷³ Las principales rutas de exposición son la dieta y el tabaco para la población que fuma, o por ambientes de trabajo que poseen altas concentraciones de este elemento. Entre los ambientes de trabajo que tienen potencialmente altas concentraciones de cadmio son las refinerías y fundidoras de metales, industrias de baterías, plásticos y de pinturas. También los artistas que trabajan con pigmentos a base de cadmio, de colores intensos rojos, naranjas y amarillos (Figura 29), están expuestos al elemento tóxico.

Los principales órganos afectados por el cadmio son el hígado, los riñones y huesos. Los límites de ingesta y/o inhalación semanal al cadmio establecidos por WHO son de 7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ por peso de la persona.⁷³ La norma establece que los espacios de trabajo deben tener niveles de exposición menores a 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. El nivel de exposición de cadmio que es inmediatamente peligroso para la vida y la salud si este alcanza niveles mayores a 9 mg/m^3 .⁷³

La enfermedad provocada por exposición al cadmio, es la llamada itai-itai que ocurrió y se documentó por primera vez en Japón, dentro de la prefectura de Toyama durante los años de 1920 a 1945.⁷⁴ En dicha prefectura se encontraba la industria minera Mitsui Mining and Smelting, que se dedicaba a la extracción de zinc y plomo, para la construcción de artefactos de guerra, durante dichos años la producción aumento enormemente debido a la primera y segunda guerra mundial. Los desechos de la mina se desalojaban al río, el cual era utilizado por los pobladores para el riego de campos de arroz y para el suministro de agua potable, la higiene, la pesca y otros usos de las poblaciones aguas abajo.



Figura 29. Pigmentos basados en calcogenuros de cadmio

Debido a la intoxicación por cadmio, los peces en el río comenzaron a morir, y el arroz regado con agua de río no crecía bien. El cadmio y otros metales pesados se acumulaban en el fondo del río y eran transportados por el agua. El arroz acumulo metales pesados, especialmente el cadmio, con niveles de 4-5ppm, (las normas actuales tienen como niveles permisibles cantidades menores a 1 ppm).

En japonés, «itai-itai» significa «¡ay, ay!». Se puso ese nombre a la enfermedad por los gritos de dolor que emitían los afectados de la cuenca del río Jinzū en Toyama, lugar donde se manifestó por primera vez una intoxicación masiva por cadmio en campesinos productores de arroz. La enfermedad itai-itai se caracteriza por múltiples fracturas, alteraciones combinadas con osteoporosis y osteomalacia, daño renal, enfisema y anemia.

2.4.2.-ZnS, Sulfuro de zinc

El sulfuro de zinc, ZnS, es un cristal semiconductor de banda ancha con 3.54 eV, formado por el metal zinc y el calcógeno sulfuro. El zinc se encuentra en un 7.9×10^{-3} % de la corteza terrestre, mientras que el sulfuro se encuentra en 4.2×10^{-2} % de la corteza terrestre.⁷¹ En la naturaleza el ZnS encuentra con estructura cristalina en los minerales de Wurtzita (estructura hexagonal) y Zinc Blenda o Esfalerita (estructura cúbica), Figura 30. Las características de los parámetros de red se muestran en la Tabla 5.

El sulfuro de zinc tiene distintas aplicaciones. Una de las primeras fue el uso como pigmento ya que posee un color blanco puro, además del beneficio de poseer un bajo costo (Figura 31-A).⁷⁵ Se utiliza como detector de rayos alpha debido a que produce luminiscencia cuando este tipo de rayos interactúan con el sulfuro de zinc. También es utilizado para la elaboración de componentes ópticos, ya que puede ser diseñado para ser transparentes en la zona del infrarrojo de 0.4 a 12 μ m (Figura 31-B).⁷⁶



Figura 30. Minerales de ZnS. (A) Zinc Blenda y (B) Wurtzita.

El sulfuro de zinc a diferencia del sulfuro de cadmio, no se considera tóxico ni cancerígeno para los seres vivos. Esto se debe a que el zinc forma parte de los procesos bioquímicos de los seres vivos. Sin embargo, se recomienda no tener contacto directo con él, debido a que en algunos casos produce irritación en la piel.⁷⁷

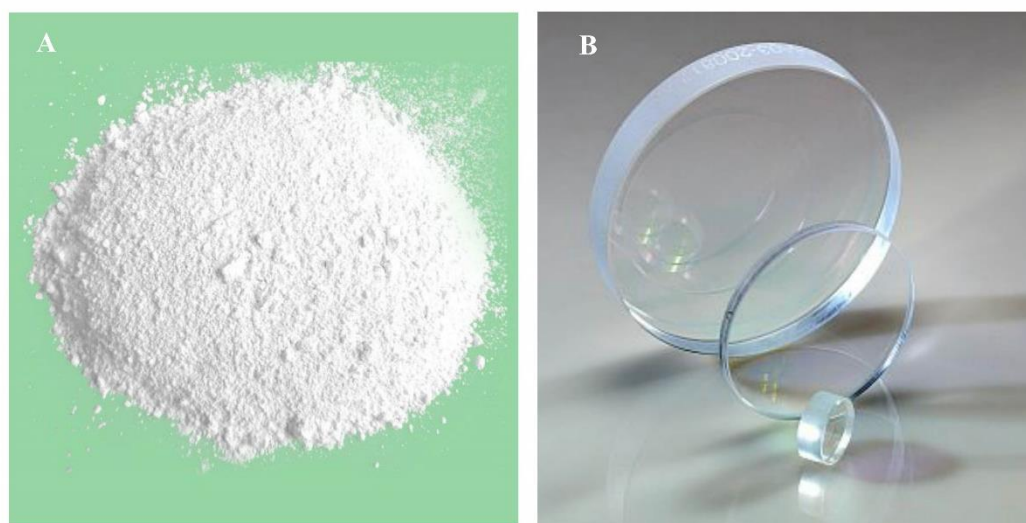


Figura 31. Polvo blanco de ZnS (A); ZnS multispectra componentes ópticos (B).⁷⁶

2.4.3.-Soluciones sólidas

Las soluciones sólidas, son soluciones de un soluto sólido distribuido homogéneamente en otro sólido que se encuentra en mayor cantidad, llamado el solvente sólido. En la solución sólida, el sólido en mayor cantidad mantiene la misma estructura cristalina mientras se le agregan los solutos sólidos, por lo que la solución sólida se mantiene como una sola fase homogénea.⁵⁰

El modo en que se incorpora el soluto sólido al solvente sólido puede ser por dos modos distintos:⁵⁰

- Sustitución
- Intersticial

En la sustitución, los átomos del soluto sólido remplazan a los átomos del disolvente sólido, por lo que van ocupando los mismos sitios de los átomos del solvente sólido en la estructura cristalográfica (Figura 32-a). En el modo intersticial, los átomos del soluto sólido se insertan entre los átomos del disolvente sólido (Figura 32-b). Típicamente se le llama solución sólida sustitucional si el modo de incorporación es del tipo sustitución y solución sólida intersticial si el modo de incorporación es del tipo intersticial.

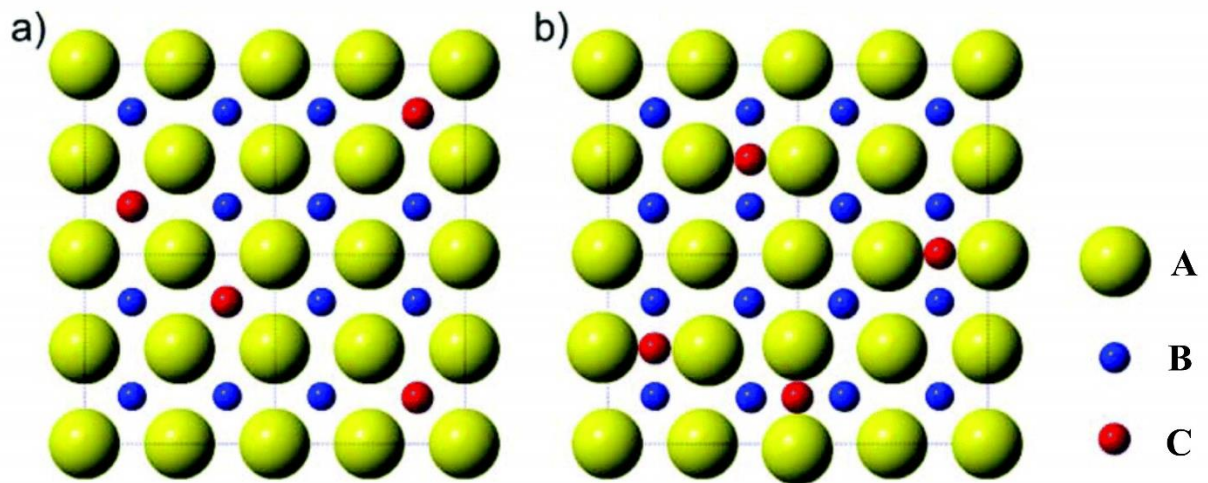


Figura 32. Solución sólida sustitucional (a), solución sólida intersticial (b), Donde B y C son cationes de distintos elementos y A es el anión.⁷⁸

William Hume-Rothery estableció un conjunto de reglas para las condiciones necesarias para la formación de una solución sólida sustitucional e intersticial.⁷⁹ Para una solución sólida sustitucional las condiciones necesarias para presentar una solución sólida total, es decir que ambos átomos son miscibles en todas las proporciones, las propiedades de los átomos del soluto y solvente deben cumplir las siguientes condiciones:⁷⁹

- Radios atómicos similares (una diferencia menor al 15%)
- Misma estructura cristalina

- Electronegatividades similares
- Valencias iguales

Para una solución sólida intersticial las condiciones necesarias para presentar una solución sólida total de acuerdo a las propiedades de los átomos son:⁷⁹

- Los átomos del soluto deben ser más pequeños que los espacios intersticiales en la red cristalina del solvente sólido
- Electronegatividades similares

En el caso de las soluciones sólidas sustitucionales es conveniente concebir a la solución sólida constituida por un “catión promedio”, el cual se determina con el porcentaje entre el catión metálico B y C (Figura 32). Las propiedades del catión promedio se consideran son intermedias entre el catión B y C.⁵⁰

Ley de Vegard

La ley de Vegard es una relación empírica que determina el parámetro de red de una solución sólida de dos componentes, el cual es aproximadamente igual a una relación lineal de las fracciones molares de los parámetros de red de los componentes puros a la misma temperatura, esta relación se describe con la siguiente ecuación:⁸⁰

$$a_{B_{1-x}C_x} \approx (1 - x)a_B + xa_C \quad (10)$$

Donde $a_{B_{1-x}C_x}$, es el parámetro de red de la solución sólida del componente B y C; x es la fracción molar del componente C en la solución sólida; a_B , es el parámetro de red del componente B puro y a_C , es el parámetro de red del componente C puro.

La ley de Vegard está basada en que el cambio del parámetro de red de la solución sólida solamente depende de la relación entre los tamaños de los radios atómicos o iónicos que componen a la solución sólida. Por lo que es común, que para soluciones sólidas reales la ley de Vegard se obedezca solo aproximadamente cuando se realizan mediciones precisas de los parámetros de red.⁸¹

Soluciones sólidas de $Cd_{1-x}Zn_xS$

De acuerdo a las reglas Hume-Rothery, podemos determinar qué tipo de solución sólida pueden formar los elementos Cd – Zn cuando forman cristales con el sulfuro. Esta información se muestra la Tabla 6 con distintos parámetros de interés de los elementos Cd, Zn y S.

Primero determinamos el porcentaje de diferencia entre los átomos de Cd y Zn con la ecuación (11):⁷⁹

$$\%Diferencia = \frac{r_{soluto} - r_{solvente}}{r_{solvente}} \times 100\% \quad (11)$$

En donde $r_{\text{sólido}}$, es el radio atómico del soluto sólido y r_{solvente} es el radio atómico del solvente sólido. Cuando el Cd es el soluto sólido y Zn es el solvente sólido, entonces la diferencia de los radios atómicos es de 13.38%. Cuando el Zn es el soluto sólido y Cd es el solvente sólido, entonces la diferencia de los radios es de 11.08%. Se determina que en ambos casos la diferencia entre los átomos es menor al 15%. Las estructuras cristalinas que pueden tener el Sulfuro de Cadmio y el Sulfuro Zinc son cúbica y hexagonal (Figura 28). La electronegatividad en escala de Pauling para el Cadmio es de 1.69 y para el Zinc 1.6, por lo cual las electronegatividades son casi iguales. La carga iónica para cadmio y zinc es igual a +2.

Tabla 6. Propiedades de los átomos Cd, Zn y S

	Cd	Zn	S
Abundancia en % en corteza terrestre	0.000015	0.0079	0.042
Radio Atómico (pm)	161	142	100
Carga iónica	+2	+2	-2
Radio Iónico – tetra coordinado (pm)	92	74	184
Electronegatividad (Escala Pauling)	1.69	1.6	2.58

Con este análisis determinamos que los elementos Cd – Zn pueden formar una solución sólida sustitucional total en el caso de que ambos posean la misma estructura cristalina.

Se ha reportado la síntesis de la solución sólida $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ en bulto por Wang 2010.⁸² La síntesis se llevó a cabo por método de co-precipitación de las sales de acetato de cadmio y zinc precipitadas con tioacetamida a 25 °C en fase acuosa. Las soluciones sólidas preparadas tuvieron las composiciones de $x = 1, 0.56, 0.3, 0.2, 0.12$ y 0, determinadas por absorción atómica. Se determinó por DRX que la estructura cristalina de ZnS y CdS correspondían a la estructura cúbica, y que las soluciones sólidas mostraban picos de difracción en posiciones de 2θ intermedias a los compuestos puros (Figura 33-a). A partir de la ley de Vegard y los parámetros de red de los componentes puros, se puede trazar una línea roja de las composiciones intermedias teóricas, los puntos negros son los valores experimentales de los parámetros de red de las soluciones sólidas calculados a partir de las posiciones de los picos de difracción de éstos, con este valor y la composición conocida de la solución sólida se colocan los puntos experimentales, los cuales coinciden con los valores predichos por la ley de Vegard (Figura 33-b).

En el mismo estudio de Wang , se hicieron las mediciones de la reflectancia difusa UV-Vis de los polvos de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ (Figura 34). Se observa la variación del borde de absorción dependiendo de la composición de la solución sólida. El borde de absorción está relacionado con el band gap del material, por lo que las soluciones sólidas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ muestran band gaps intermedios entre los componentes puros.

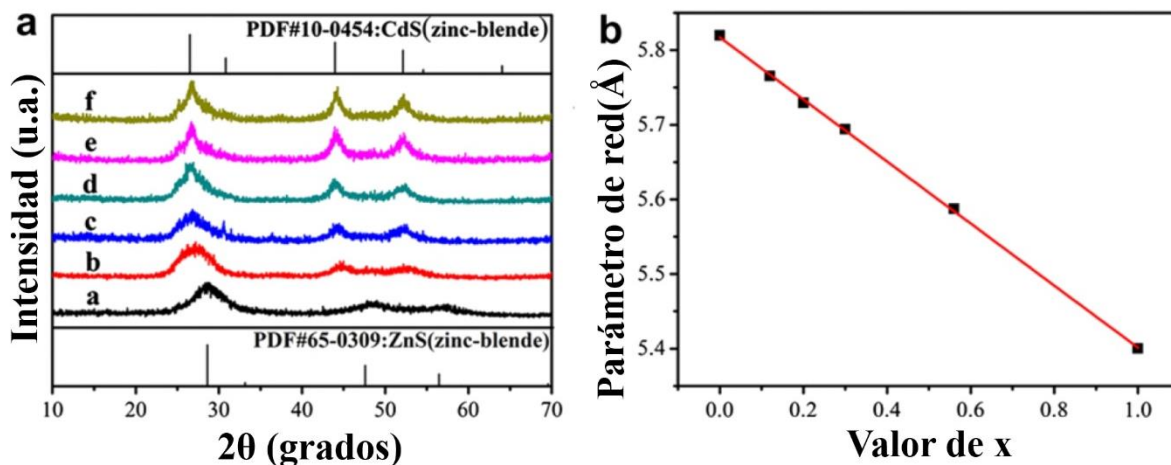


Figura 33. (a) Espectros de difracción de rayos X de polvos de solución sólida $Cd_{1-x}Zn_xS$, con valores de x : a-1, b-0.56, c-0.3, d-0.2, e-0.12, f-0. (b) Variación del parámetro de red de la solución sólida $Cd_{1-x}Zn_xS$ contra valor de x , línea roja valores dados por ley de Vegard y puntos datos experimentales de $Cd_{1-x}Zn_xS$.⁸²

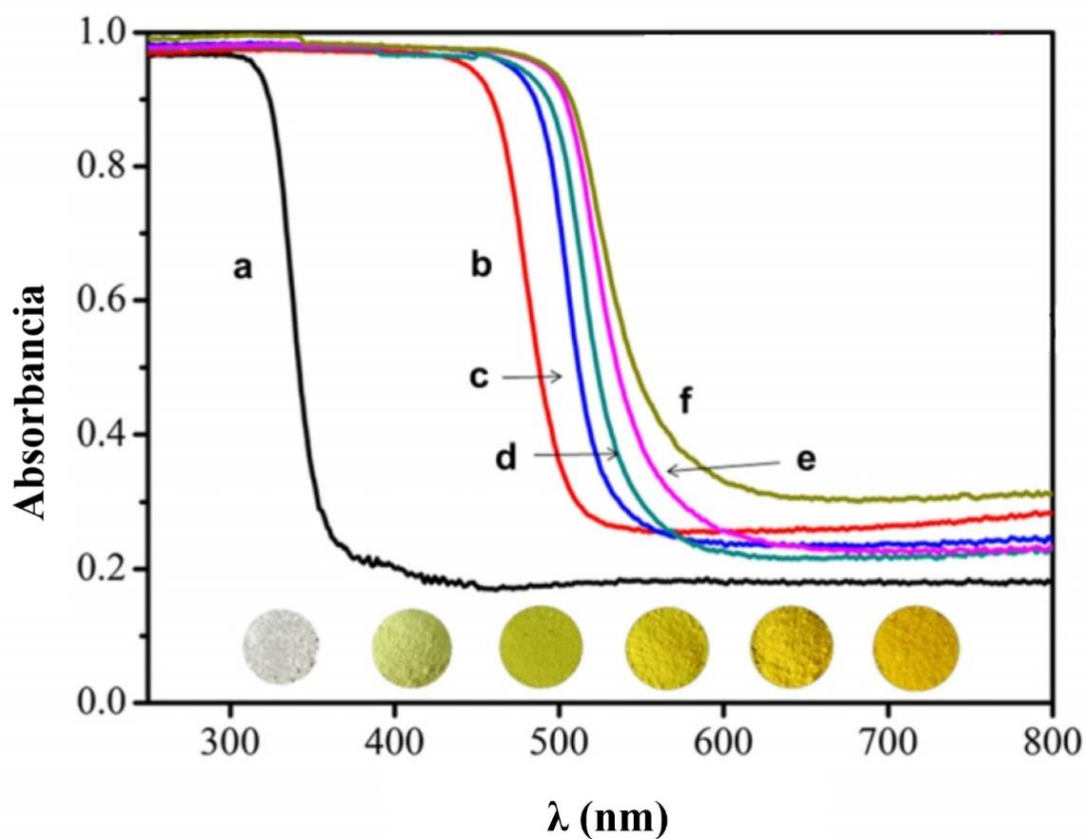


Figura 34. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de polvos de solución sólida $Cd_{1-x}Zn_xS$, con valores de x : a-1, b-0.56, c-0.3, d-0.2, e-0.12, f-0. Imágenes de polvos en la parte inferior del espectro.⁸²

2.5.-Generalidades de métodos de síntesis de soluciones sólidas de materiales nanométricos

Existen una gran variedad de métodos de síntesis de materiales nanométricos. En este trabajo expondremos tres tipos de métodos de síntesis: el de inyección caliente, microemulsión y nanoemulsión. Esto debido a que actualmente la síntesis de puntos cuánticos de soluciones sólidas de $Cd_{1-x}Zn_xS$ solo se ha reportado por los métodos de inyección caliente y microemulsión, como detallaremos en la sección de antecedentes.

2.5.1.-Inyección caliente (Hot Injection)

Murray en 1993⁹ fue el primero en obtener coloides de puntos cuánticos con una pequeña distribución de tamaño, logrando obtener partículas de 2 a 12 nm. El método que utilizó sería el llamado de inyección caliente. Este método se ha convertido en el estándar para la síntesis de puntos cuánticos. En el trabajo se sintetizaron coloides de puntos cuánticos de CdSe, CdS y CdTe, con énfasis en la síntesis de CdSe.

En el método de inyección caliente se requiere de tres componentes: los precursores, surfactantes y disolvente. En ocasiones el surfactante funciona también como disolvente. Los precursores son generalmente de tipo organometálicos, por ejemplo, en el trabajo de Murray, el precursor de cadmio utilizado es el dimetil cadmio y los precursores de S, Se y Te, son la trioctilfosfina S, Se y Te (TOPS, TOPSe y TOPTe). Estos compuestos reaccionan en presencia de oxígeno, por lo cual es muy importante trabajar en condiciones en ausencia de aire, por lo que este método requiere que se trabaje en cajas de guantes. El disolvente utilizado generalmente es de tipo coordinante, que tiene la función de controlar el crecimiento de los nanocristales y también funciona como surfactante para proteger la superficie de los puntos cuánticos. Entre los disolventes coordinantes más utilizados está el TOPO (óxido de tri-n-octilfosfina) en conjunto con el TOP (tri-n-octilfosfina).

El esquema del método de inyección caliente se muestra en la Figura 35. En este se lleva al disolvente coordinante a temperaturas entre 200-400°C, dependiendo del tipo de nanocristales y del tamaño que se desee. Se preparan las soluciones de los precursores, generalmente con concentraciones de 0.25 mmol a 10 mmol, a temperatura ambiente, a esta temperatura no ocurre reacción entre los precursores. Los precursores son inyectados de manera rápida al disolvente coordinante a alta temperatura, en ese momento los precursores se activan químicamente y comienzan a formar núcleos de los nanocristales. Esta etapa dura poco tiempo debido a que la inyección de los precursores a temperatura ambiente reduce la temperatura total del sistema. Luego el sistema se vuelve a calentar a una temperatura determinada para permitir el crecimiento controlado de los nanocristales, se puede terminar el proceso de crecimiento al reducir la temperatura del sistema.

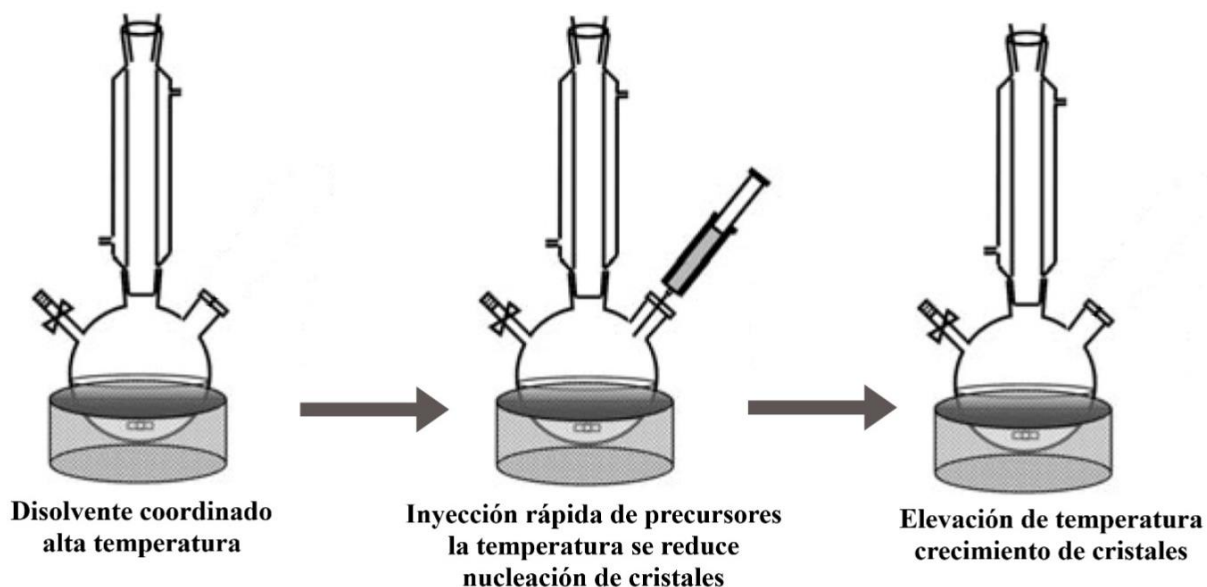


Figura 35. Metodología de síntesis de inyección caliente (Hot injection Method)

Las ventajas del método de inyección caliente son:

- La generación de nanocristales altamente cristalinos
- Permite obtener distribuciones de tamaños angostas

Entre las desventajas del método de inyección caliente se encuentran:

- Altos costos, toxicidad y dificultad de manejo de los precursores. Gran cantidad de investigaciones se ha enfocado a usar distintos precursores a los organometálicos para reducir los altos costos de su producción, su toxicidad y dificultad de manejo.
- La dificultad de escalar este proceso. En especial el paso de inyectar de manera rápida los precursores en una gran cantidad de disolvente caliente y que exista una condición de temperatura homogénea en todo el recipiente, así como una disminución controlada de la misma.³⁰

2.5.2.-Métodos de síntesis basados en emulsiones

Las emulsiones son sistemas conformados por al menos dos líquidos inmiscibles, los cuales forman una fase homogénea entre ambos.⁸³ En las emulsiones se definen dos fases, la fase dispersa es el líquido en menor cantidad y la fase continua es el líquido en mayor cantidad y donde se encuentra distribuida la fase dispersa. Tradicionalmente las emulsiones se nombran en primer lugar con la fase dispersa y en segundo con la fase continua, de acuerdo a esto, dos casos generales existen: agua en aceite (water/oil – w/o) y aceite en agua (oil/water - o/w).

Cuando dos líquidos inmiscibles se ponen en contacto la configuración que adoptan es aquella que posee la menor energía. Entre dos líquidos inmiscibles esta configuración es aquella que posea la menor área de contacto entre ambos líquidos, por lo que la configuración que adoptan espontáneamente es aquella de una sola superficie (Figura 36 - A).

En el caso que se quiera pasar de la configuración de mínima energía (sistema A) a una configuración en la que una fase líquida se encuentre dispersa y de modo homogéneo, es decir una emulsión, (sistema B) se requiere aumentar el área de contacto entre las fases (Figura 36). Este cambio de configuración de estados se puede expresar por el cambio de energía libre de Gibbs de los sistemas:⁵⁶

$$\Delta G = \Delta A\gamma_{I-II} - T\Delta S \quad (12)$$

Donde $\Delta A = (A_B - A_A)$, es la diferencia de área total de contacto entre los dos líquidos inmiscibles del estado (A) y el estado (B). Donde, γ_{I-II} , es la tensión interfacial entre el líquido I y el líquido II, la tensión interfacial define la cantidad de energía necesaria para generar una nueva área unitaria entre el líquido I y II. El término $T\Delta S$, señala el cambio de entropía que hay entre el estado (A) y (B).

De principios de termodinámica, el signo del cambio de energía libre de Gibbs entre dos estados señala si el cambio será espontáneo o no espontáneo. Donde un signo negativo señala un cambio espontáneo y un signo positivo señala un cambio no espontáneo y que por lo tanto se requerirá energía externa para llevar a cabo el cambio. Con este conocimiento, podemos determinar si el cambio de estado del sistema (A) y el sistema (B) es espontáneo o no.

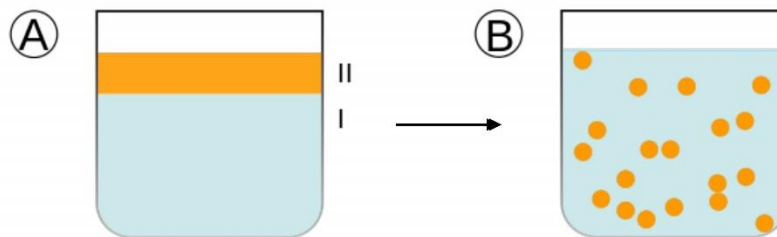


Figura 36. Cambio del estado de configuración de mínima energía de dos líquidos inmiscibles (A) a un estado de dispersión homogénea de los dos líquidos (B).

El área total de contacto del sistema (B) consiste en la suma de las áreas de cada gota de líquido II, esta área será mayor entre más pequeñas sean las gotas. El área del sistema B será siempre mayor al área del sistema A, es decir: $A_B \gg A_A$. La tensión superficial siempre es positiva porque se requiere de energía para formar una nueva superficie. Por lo que el término $\Delta A\gamma_{I-II}$, en la ecuación (12) para el cambio del estado A a B será positivo. El término $T\Delta S$, será positivo, pero la diferencia de entropía por dispersión es muy pequeño.⁸⁴

Por lo que el cambio de energía libre de Gibbs de un estado de una sola superficie al de una emulsión será positivo y por lo tanto un proceso no espontáneo.

Cuando se analiza el caso contrario, es decir, el cambio de estado de una emulsión a un estado con una sola superficie, el cambio de área, $\Delta A = (A_A - A_B)$, será negativo y por tanto el cambio de energía libre de Gibbs será negativo y por lo tanto un proceso espontáneo. Las emulsiones son sistemas que no son termodinámicamente estables y con el tiempo regresaran al estado de mínima energía con una sola superficie.

Del análisis anterior se determina que para formar una emulsión se requieren de al menos 3 componentes, dos líquidos inmiscibles y energía externa aplicada al sistema. Sin embargo, si deseamos que la emulsión permanezca formada por un mayor tiempo, de días a meses, se requiere de un método para aumentar la estabilidad cinética del sistema. En este caso se hace uso de sustancias llamadas surfactantes o emulsionantes.

Surfactantes

Los surfactantes tienen la función de disminuir la tensión interfacial entre las fases inmiscibles. Los surfactantes son típicamente moléculas anfifílicas, es decir que poseen dentro de su estructura una sección hidrofílica y una sección hidrofóbica. La sección hidrofílica o polar del surfactante se solubiliza en líquidos polares, como el agua, y la sección hidrófoba o apolar del surfactante se solubiliza en líquidos polares, como solventes orgánicos. La sección hidrófoba del surfactante está formada típicamente de cadenas de carbonos, mientras que la sección hidrofílica puede estar formada por un grupo con carga de distintas características (Figura 37).

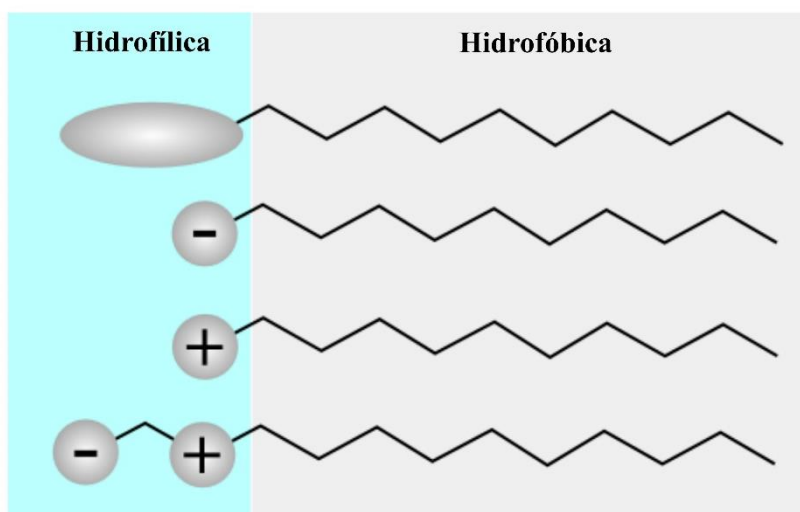


Figura 37. Representación de la estructura de distintos tipos de surfactantes con una sección hidrofílica y una sección hidrofóbica

Dependiendo de la carga de la sección hidrofílica, el surfactante recibe un tipo de nombre, mostrados en la Tabla 7:

Tabla 7. Nombre de surfactante de acuerdo a la carga de la sección hidrofílica.

Carga de Sección Hidrofílica	Nombre de Surfactante
Neutra	No iónico
Negativa	Aniónico
Positiva	Catiónico
Negativa y Positiva	Anfotérico ó zwitteriónico

Existe otro modo de clasificar a las moléculas de surfactantes, el llamado *sistema HLB* o *sistema de balance hidrófilo – lipofílico*.⁸⁵ En este sistema al surfactante se le asigna un valor numérico entre 0 y 18, que representa si tiene un carácter hidrófilo o lipófilo, determinado mediante el cálculo de los valores para las diferentes regiones de la molécula. El surfactante tendrá una mayor afinidad por los líquidos apolares si su valor HLB está entre 0 y 9, y si su valor se encuentra entre 9 y 18, su afinidad será mayor por los líquidos polares (Figura 38).

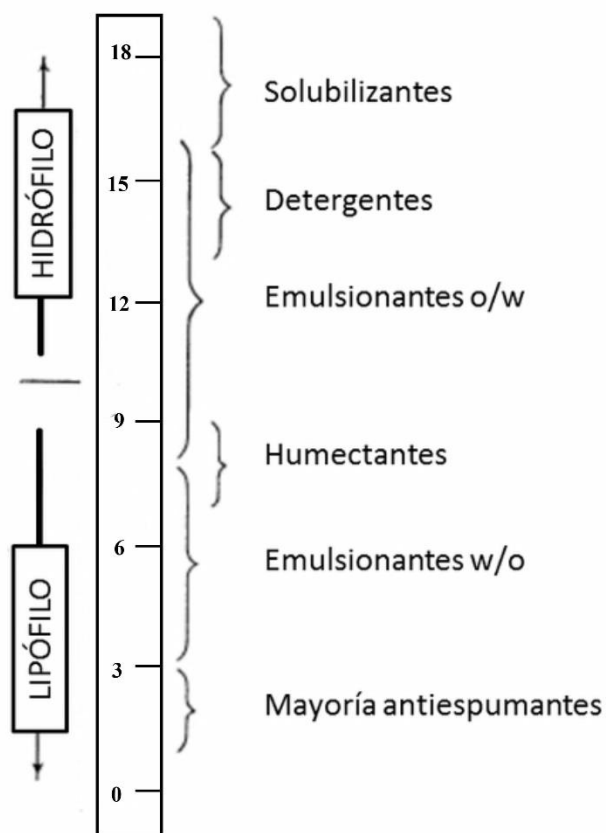


Figura 38. Escala del Sistema HLB y los distintos tipos de surfactantes de acuerdo a su valor en la escala HLB.

De los mayores beneficios del uso del sistema HLB como clasificador de surfactantes, es que su valor también nos da una indicación del tipo de función que podría desempeñar el surfactante (Figura 38).⁸⁵ Por ejemplo, si el surfactante posee un valor entre 0 y 3, este podría ser usado como un agente antiespumante. O si queremos formar una emulsión agua en aceite, tendríamos que buscar surfactantes con un valor HLB entre 3 y 8. Los surfactantes comerciales vienen acompañados de su valor HLB, por lo que generalmente no es necesario calcular el valor HLB de estos.

Sistemas de emulsiones

Un sistema de emulsión típico está formado por tres componentes distintos: el líquido polar, el líquido apolar y el surfactante.⁸³ Se hace uso de los diagramas ternarios o triángulos de composición para representar las distintas relaciones en porcentajes que existen entre los tres componentes (Figura 39).

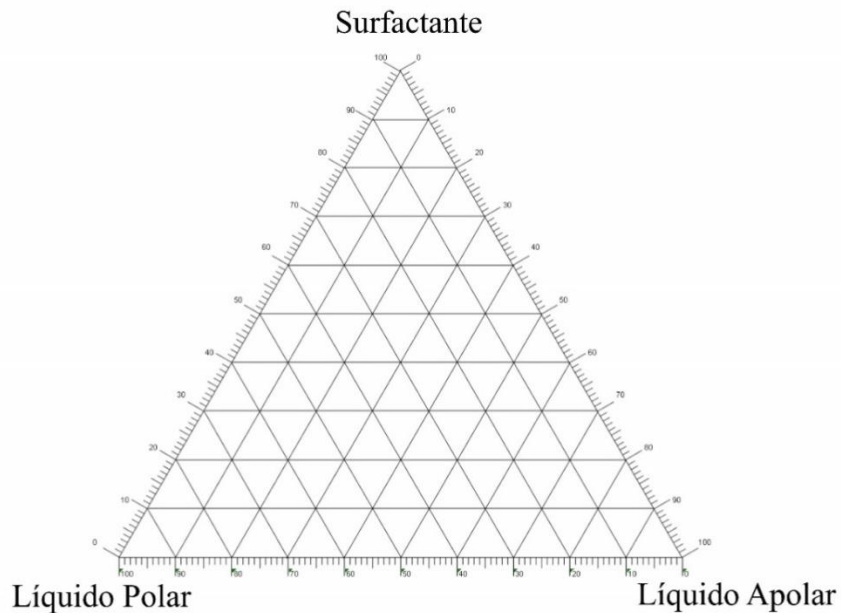


Figura 39. Diagrama ternario de composición.

Dependiendo de la naturaleza del líquido polar, líquido apolar y del surfactante, existirán zonas dentro del diagrama ternario que representen las distintas configuraciones de equilibrio termodinámico que puede adoptar el sistema de emulsión.⁸³ En la Figura 40 se muestra un caso ilustrativo, donde se señalan distintas configuraciones que puede adoptar el sistema.

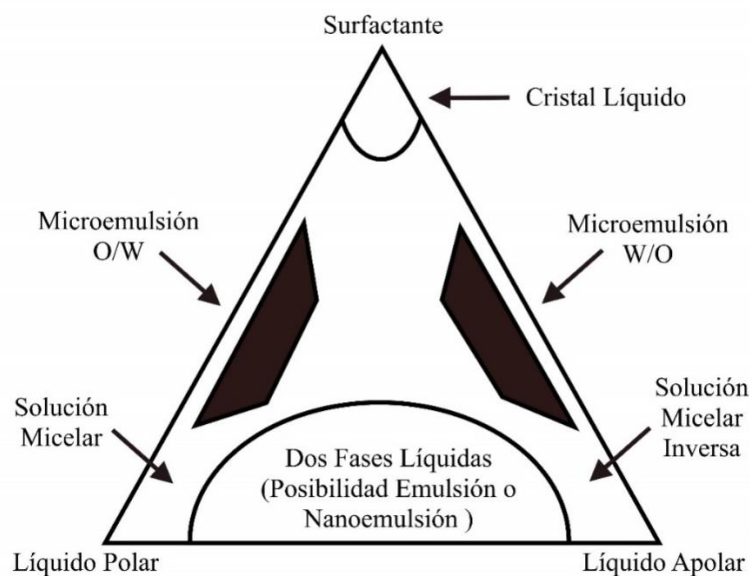


Figura 40. Zonas de distintas configuraciones estructurales que puede adoptar un sistema de tres componentes.

El primer caso es cuando existe una gran cantidad de líquido polar con poca cantidad de surfactante y líquido apolar, en este caso se forman micelas dentro del sistema. Una micela es una estructura conformada por moléculas de surfactante que rodean un núcleo de líquido apolar y rodeadas de un líquido polar (Figura 41-A). En el caso de que exista una gran cantidad de líquido apolar con poca cantidad de surfactante y líquido polar, se formarían micelas inversas dentro del sistema. La micela inversa es una estructura conformada por moléculas de surfactante que rodean un núcleo de líquido polar y rodeadas de un líquido apolar (Figura 41-B). Cuando se presentan los casos de las soluciones micelares, solo una fracción de la fase dispersa se encuentra en la fase continua dentro de las estructuras micelares, mientras que la parte restante de la fase dispersa permanece separada de la fase continua (Figura 42).

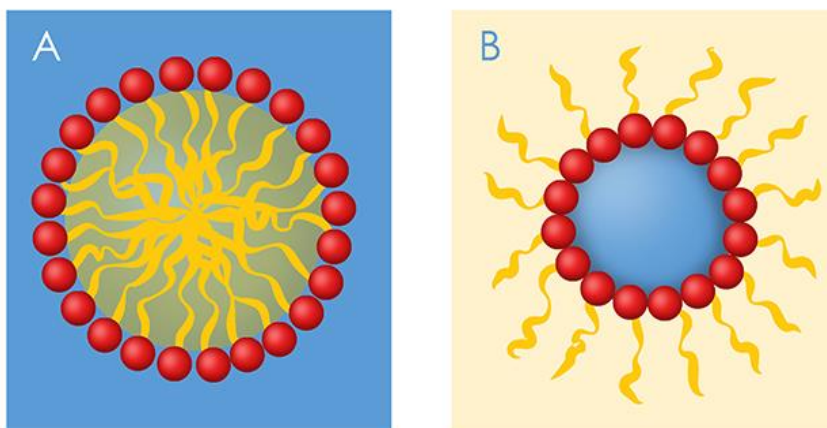


Figura 41. Representación de una micela (A) y una micela inversa (B).⁸⁶

Dentro del diagrama de la Figura 40 existe una zona con cantidades intermedias de líquido polar y apolar y una menor cantidad de surfactante. En este caso la configuración de equilibrio es la de dos fases líquidas separadas (Figura 36-A), lo que es importante considerar es que en esta zona es posible la formación de una macroemulsión o una nanoemulsión. En estos casos se debe de ingresar una determinada cantidad de energía exterior para formar dichos sistemas, y se formara un sistema con una fase dispersa que está completamente en la fase continua (Figura 36-B), este sistema es cinéticamente estable y dependiendo de las condiciones del sistema permanecerá de esta forma por unas horas, días o incluso años.³⁵

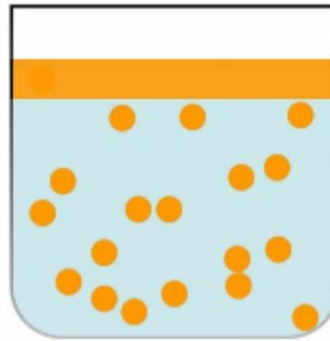


Figura 42. Representación de solución micelar.

Del diagrama de la Figura 40 se observa el caso donde existe gran cantidad de líquido polar y surfactante y poca cantidad de líquido apolar, en este caso se formará una microemulsión aceite en agua, O/W, el caso contrario es aquel donde existe gran cantidad de líquido apolar y surfactante y poca cantidad de líquido polar. En este caso se formará una microemulsión agua en aceite, W/O. En estos casos el sistema tiene la totalidad de la fase dispersa en la fase continua (Figura 36-B), este sistema es termodinámicamente estable, por lo que duraran indefinidamente en el tiempo, mientras no se cambien las condiciones del sistema, como las cantidades de los componentes o cambios en la temperatura.⁸⁷

Por último, en el caso de existir una gran cantidad de surfactante y poca cantidad de líquido polar y/o líquido apolar, se observará el caso de un cristal líquido, el cual es un estado de agregación de la materia que tiene propiedades de las fases líquida y sólida.^{83,88} Los cristales líquidos pueden presentar distintas mesofases, como la hexagonal, cúbica o laminar (Figura 43).



Figura 43. Distintos tipos de mesofases que puede presentar un cristal líquido.⁸⁸

Se han descrito las posibles configuraciones estructurales que pueden existir en un sistema de tres componentes, líquido polar, líquido apolar y surfactante. No obstante, cada combinación de estos tres componentes presentara distintas configuraciones de fases o la ausencia de estas.⁸³

Como caso ilustrativo se muestra el diagrama ternario de composición para agua, n-heptano y el fosfato de sodio bis(2-etilhexilo) o NaDEHP (Figura 44).⁸⁹ El diagrama tiene dos zonas. La zona que forma dos fases, donde se encuentran las líneas punteadas y que representan líneas de equilibrio y la zona con una fase, donde no hay líneas punteadas. En la zona con una fase se indica el tipo de configuraciones obtenidas dependiendo de las proporciones de los tres componentes. En este caso existe una zona de microemulsión O/W y micelas inversas. Observamos que para este sistema no se forman fases de cristal líquido. También se debe mencionar que en la parte donde el equilibrio termodinámico señala la presencia de dos fases, es posible la formación de una emulsión si se suministra la suficiente energía al sistema.⁸³

Con el diagrama de composición ternario se puede hacer referencia a cualquier composición de un sistema de tres componentes. No obstante, en la literatura y estudios de emulsiones, existen dos parámetros que también hacen referencia a la composición del sistema y son ampliamente utilizados, estos son:⁸³

- Fracción volumétrica de fase dispersa, Φ
- Relación molar entre fase dispersa y surfactante, W

La fracción volumétrica de fase dispersa, Φ , está definida como:⁸³

$$\Phi = \frac{\text{Volumen fase dispersa}}{\text{Volumen Total}} \quad (13)$$

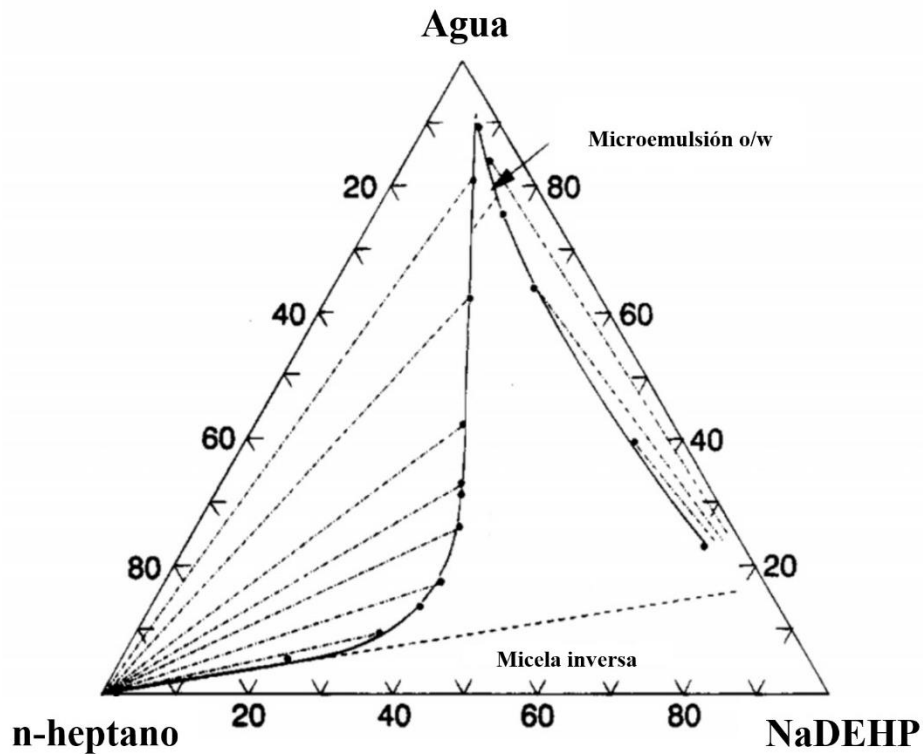


Figura 44. Diagrama ternario de composición de un sistema n-heptano/Agua/NaDEHP a 20°C, las líneas punteadas son líneas de equilibrio.⁸⁹

Con el parámetro Φ definido, las emulsiones se pueden encontrar en 4 regímenes de concentración:⁸³

- Muy Diluidas, $\Phi < 0.01$
- Diluidas, $\Phi < 0.1$
- Moderadamente concentradas, $0.1 < \Phi < 0.2$
- Concentradas, $\Phi > 0.2$

La relación molar entre fase dispersa y surfactante, W , está definida como:^{83,90}

$$W = \frac{[\text{moles fase dispersa}]}{[\text{moles surfactanta}]} \quad (14)$$

El parámetro de relación molar entre fase dispersa y surfactante, W , es utilizado principalmente en los estudios de microemulsiones, en estos sistemas los valores de W se encuentran típicamente entre 10 – 1.^{90,91}

Fenómenos que influyen en la estabilidad de una emulsión

Una vez formada la emulsión, existen varios fenómenos que pueden deteriorar el estado inicial de la emulsión, estos se muestran esquemáticamente en la Figura 45. La descripción físico-matemática de los fenómenos que están involucrados en cada tipo de proceso no es simple, debido a que se requiere un análisis de varios tipos de fuerzas y tener en cuenta la distribución de tamaños de las gotas que conforman la emulsión, así como su cambio de tamaño en el tiempo. Además, los procesos mencionados ocurren simultáneamente y no consecutivamente, por lo que esto complica el análisis. Por tanto, en muchos casos las teorías de estabilidad de las emulsiones no son exactas y se toman enfoques semiempíricos para su tratamiento.⁸³

Por estas razones, muchos de los estudios de emulsiones y su estabilidad se llevan a cabo con un enfoque experimental, en el cual se determinan las condiciones adecuadas del sistema por una serie de experimentos y observaciones del sistema.

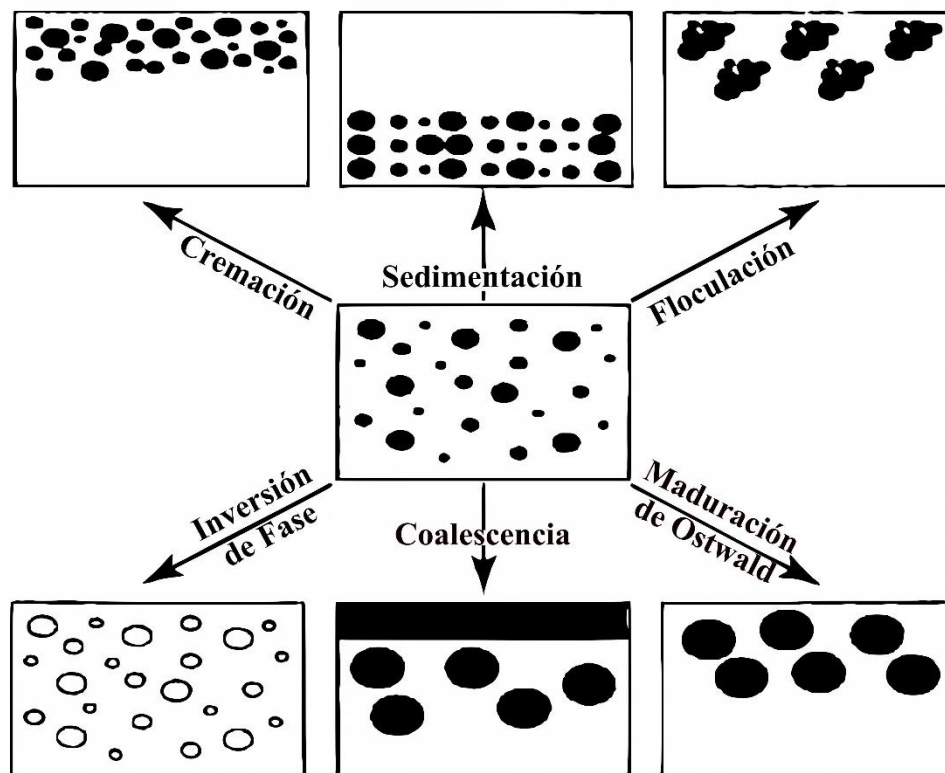


Figura 45. Distintos fenómenos que pueden deteriorar el estado inicial de un sistema de emulsión.

Las emulsiones como micro y nano reactores de reacción

Un reactor químico se define como un volumen cerrado en el cual se lleva a cabo una reacción química. Típicamente los reactores químicos son volúmenes cerrados arriba de los

20 mL y de materiales metálicos o de vidrio que aíslan los reactivos del medio exterior y donde se llevan a cabo las reacciones químicas.

La utilización de una emulsión como un conjunto de micro o nano reactores, es posible debido al tipo de estructura que adopta una emulsión, es decir, una fase continua que rodea una fase dispersa. Donde el interior de la fase dispersa puede actuar como un espacio de reacción. Se pueden considerar dos escenarios distintos para que se lleve a cabo la reacción. En un primer caso el reactivo A será soluble en la fase continua, mientras que el reactivo B será soluble en la fase dispersa, el reactivo A entrará en contacto con B por medio de la interfase y reaccionará para dar el producto C (Figura 46). El otro caso de reacción es que el reactivo D y E sean solubles en la fase dispersa pero no en la continua, se preparan emulsiones por separado y luego estas se ponen en contacto, de tal modo D y E entraran en contacto y reaccionaran dentro de la fase dispersa para dar el producto F (Figura 46).

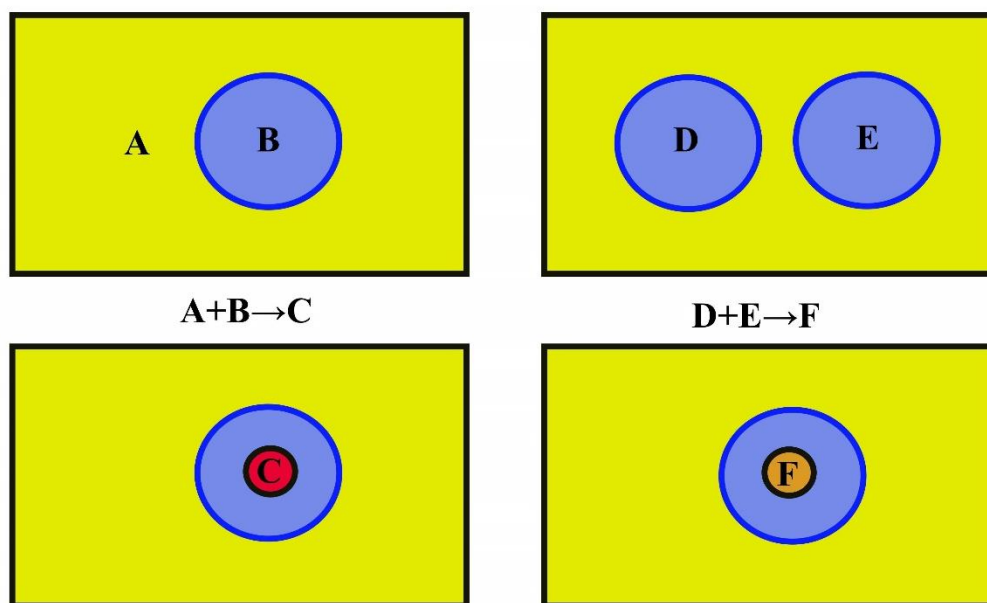


Figura 46. Representación de las reacciones químicas que pueden ocurrir en un sistema de emulsión

El tamaño del reactor estará definido por el tipo de emulsión. Se pueden clasificar en tres tipos de acuerdo al diámetro de gota de la fase dispersa y del tipo de estabilidad que posee:⁸³

- Emulsiones o macroemulsiones, la fase dispersa tiene un rango de tamaño de gota entre 0.1 – 5 μm , usualmente entre 1-2 μm , son cinéticamente estables.
- Nanoemulsiones, la fase dispersa tiene un rango de tamaño de gota entre 20 – 100 nm, son cinéticamente estables.
- Microemulsiones, la fase dispersa tiene un rango de tamaño de gota entre 5-20 nm, son termodinámicamente estables.

Los sistemas de emulsiones como micro o nano reactores ofrecen las ventajas de obtener partículas que no se agregan debido a que los surfactantes los protegen al momento de generarse. Los reactores en emulsión permiten la capacidad de llevar reacciones en distintas etapas, lo que permite la generación de composites o de materiales con estructuras jerárquicas.⁹²

Microemulsión

Las microemulsiones son emulsiones termodinámicamente estables y que tienen un tamaño de gota entre 5-20 nm.⁸³ Para analizar el origen de la estabilidad termodinámica de un sistema de microemulsión debemos volver a la ecuación:

$$\Delta G = \Delta A\gamma_{I-II} - T\Delta S \quad (12)$$

Se había mencionado que el término de la tensión superficial, γ_{I-II} , es siempre positivo. En realidad este término no es un valor constante y depende de la curvatura que adquiera una monocapa de moléculas de surfactante.^{83,87} Se usa la siguiente ecuación fenomenológica para describir la dependencia de la tensión interfacial respecto al radio de gota de la microemulsión:⁸⁷

$$\gamma_{I-II} = \gamma_0 + (\gamma_\infty - \gamma_0) \frac{(R_0 - R)^2}{R_0^2 + R^2} \quad (15)$$

Donde γ_∞ , es la tensión interfacial en la interfase plana entre el líquido I y el líquido II. γ_0 , es la tensión interfacial más baja cuando la monocapa está en su curvatura óptima, y R_0 , es el radio de la gota cuando la monocapa está en su curvatura óptima. La tensión interfacial disminuye mientras el radio de la curvatura se aproxima a la curvatura óptima, la cual depende de la geometría molecular del surfactante. Un caso ilustrativo de cómo cambia la tensión interfacial respecto al radio de la gota se muestra en la Figura 47, donde el radio óptimo de la gota es igual a 5 nm. Observamos como el valor de tensión superficial de la interfase plana es de 10mN/m y como cuando la gota tiene un radio de 5 nm la tensión superficial es menor a 0.001mN/m.

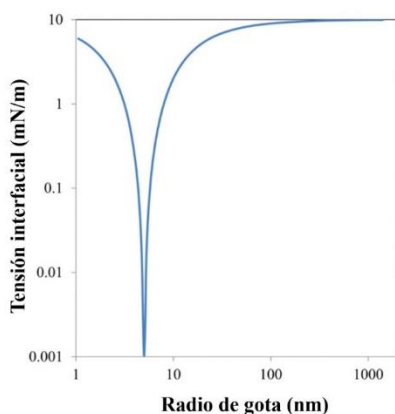


Figura 47. Gráfica de tensión interfacial respecto al radio de gota. Para este caso el radio de gota cuando la monocapa de surfactante está en su curvatura óptima es de 5 nm, $R_0=5\text{nm}$.⁸⁷

McClements realizó el estudio del cambio de la energía total libre de Gibbs para la formación de emulsión, en el caso de una tensión interfacial constante y de una tensión interfacial en función del radio de la emulsión.⁸⁷ Se observa que la energía libre de Gibbs de formación en el caso de tensión interfacial constante, es siempre positiva, por lo tanto un proceso no espontaneo (Figura 48-a). En el caso de tensión interfacial variable, se observa que la energía libre de Gibbs de formación tiene un mínimo cuando el radio de gota en la emulsión se acerca a la curvatura óptima de la monocapa de surfactante, en este caso 5 nm, (Figura 48-b), donde la energía libre de Gibbs tiene un valor negativo, por lo que es un proceso espontaneo y dicho estado representa un estado estable termodinámicamente.

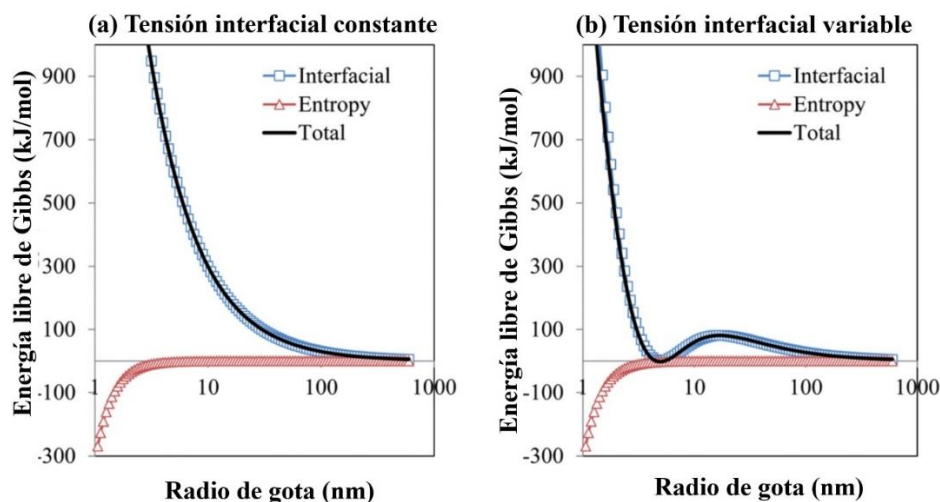


Figura 48. Determinación de la energía libre de Gibbs para la formación de emulsión, donde se considera la tensión interfacial constante (a) y la tensión interfacial que cambia respecto al radio de las gotas de la emulsión (b).⁸⁷

En todos los casos de los cálculos anteriores, se asume que existe una cantidad suficiente de moléculas de surfactante para estabilizar todas las moléculas presentes de fase dispersa. Esta condición se puede verificar con el parámetro, W , es decir la relación molar entre fase dispersa y surfactante. Este parámetro es muy utilizado en los estudios de microemulsiones para definir los sistemas estudiados.

Por ejemplo, para una microemulsión agua en aceite, que tenga la relación molar, $w=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Surfactante}]=10$. Si se usan 100 mL de solución 0.1M de surfactante en fase orgánica, se requieren 1.8 mL de solución acuosa para formar la microemulsión y tener $w=10$. Para preparar esta microemulsión se requieren 55 veces la cantidad de fase orgánica respecto a la fase acuosa. Lo cual es una gran cantidad de fase orgánica respecto a la fase acuosa.

La gran cantidad de fase continua que se requiere y los bajos rendimientos de producto son las principales razones de que la metodología de microemulsión sea solo utilizada a nivel de investigación y raras veces en procesos industriales. No obstante, se han sintetizado

una gran cantidad de nanopartículas por el método de microemulsión.^{93,94} En especial por la capacidad de estos sistemas de controlar el tamaño de gota por medio del parámetro W .⁹¹

Nanoemulsión

Las nanoemulsiones son emulsiones cinéticamente estables con un tamaño de gota entre 20-100 nm y que requieren altas fuerzas de cizallamiento para su formación.^{11,35,36} Dentro de la literatura, otro nombre que reciben las nanoemulsiones es el de miniemulsiones.⁹⁵

Formación de las emulsiones y nanoemulsiones

Las emulsiones tradicionales con tamaños de gota en el orden de los micrómetros se forman cuando se ingresa una energía mayor al término de energía libre de formación de emulsión, $\Delta G = \Delta A\gamma_{I-II} - T\Delta S$, ecuación (12), más una energía de activación, ΔG^* , que depende de la configuración del sistema (Figura 49).

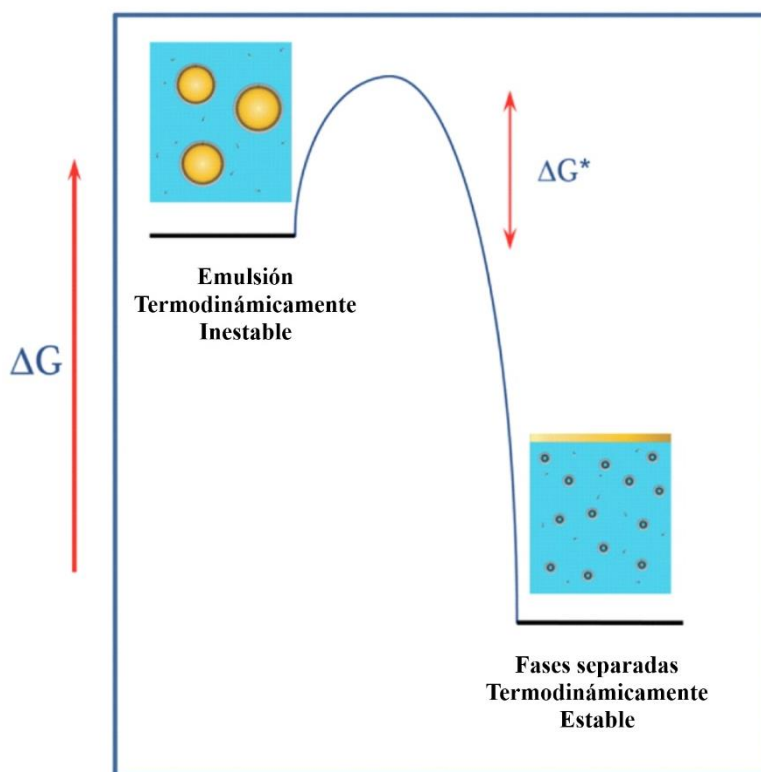


Figura 49. Diagrama de energía libre de Gibbs para la formación de sistema de emulsión.⁸⁷

La energía que se requiere para la formación de las emulsiones es suministrada con fuerzas externas de corte o de cizallamiento.³⁵ Este tipo de fuerzas actúan sobre un cuerpo en sentidos contrarios y sobre distintas líneas de acción (Figura 50-a). Si las fuerzas de corte son lo suficientemente grandes éstas podrán romper las fuerzas intermoleculares que unen al cuerpo y dividirlo en más partes (Figura 50-b).⁹⁶

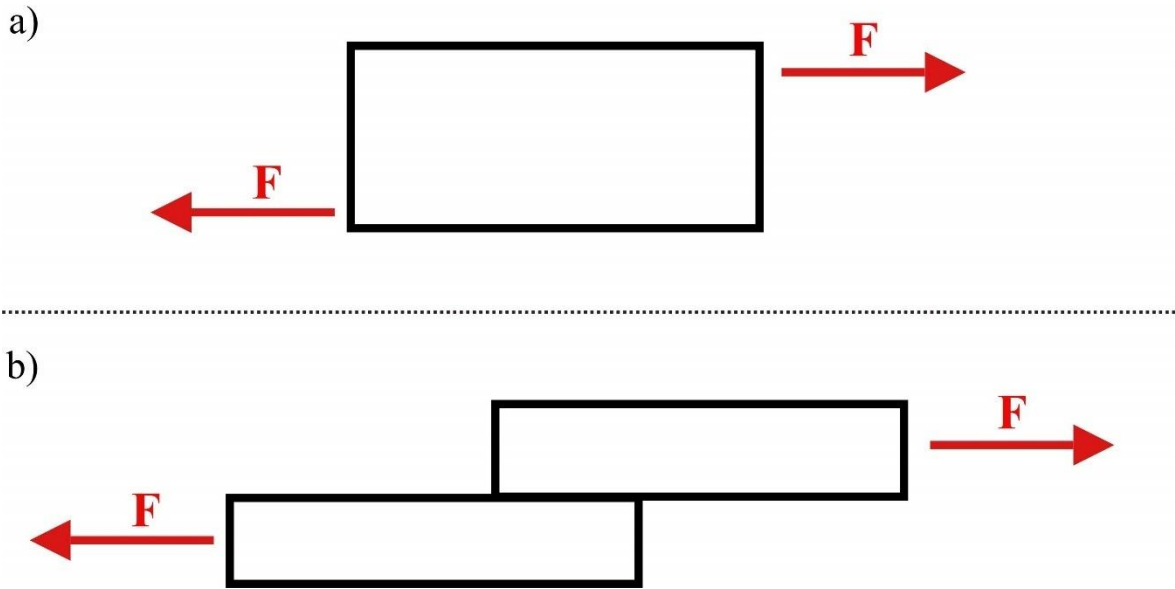


Figura 50. Fuerzas de corte actuando sobre un cuerpo (a), fuerzas de corte separando un cuerpo (b).

Las relaciones entre tamaño mínimo de gota en la emulsión y esfuerzo de corte aplicada al sistema fueron desarrolladas por Taylor.⁹⁷ En el caso más simple, donde la fase dispersa se encuentra en una concentración baja y por tanto la viscosidad de la fase dispersa, η_d , puede ser ignorada, el tamaño de gota es determinada por la relación de Taylor:^{35,97}

$$r \approx \frac{\gamma}{\eta_c \dot{\gamma}} \quad (16)$$

Donde r es el radio de la gota, γ , la tensión interfacial entre la fase dispersa y la continua, η_c , la viscosidad de la fase continua y la velocidad de corte o cizallamiento, $\dot{\gamma}$.

De la ecuación (16) se determina que para disminuir el tamaño de gota es necesario aplicar una mayor cantidad de velocidad de corte, $\dot{\gamma}$, cuando la tensión interfacial y la viscosidad de la fase continua permanezcan constantes. En la Tabla 8 se muestra la presión de Laplace y de frecuencia de corte necesaria para la formación de gotas esféricas de distintos radios.³⁵

Tabla 8. Presión de Laplace y Frecuencia de Corte para gotas de distintos órdenes de tamaño. Los cálculos se realizaron para un sistema con tensión interfacial, $\gamma=10$ dyn/cm, y con viscosidad de la fase continua de $\eta=1$ cp.³⁵

Radio (nm)	Presión de Laplace (atm)	Frecuencia de Corte(s ⁻¹)
10	20	10 ⁹
100	2	10 ⁸
1,000	0.2	10 ⁷
10,000	0.02	10 ⁶

Al ver la Tabla 8, las frecuencias de corte necesarias para la formación de gotas de un tamaño entre 10 a 100 nm son del orden de 10⁹ a 10⁸ s⁻¹. Estas frecuencias de corte no se

obtienen con equipos convencionales de agitación y solo se pueden obtener con equipos de ultrasonido o homogeneizadores de alta potencia o microfluidizadores.^{35,98,99} Entonces determinamos que las nanoemulsiones también requieren de energía externa para su formación, pero a diferencia de las emulsiones, estas requieren de mayores energías para su formación.

La discusión anterior determina las propiedades de gota de emulsión debido a los esfuerzos cortantes aplicados al sistema. Sin embargo, después de aplicar las fuerzas externas, el sistema retornará a un estado de menor energía y adquirirá la configuración de dos fases separadas en un plano. Para evitar esta situación y que el sistema pueda permanecer con la configuración obtenida después del esfuerzo cortante ingresado al sistema, es necesario el exceso de moléculas de surfactante en la fase continua. Esto permite que, al momento de formarse gotas de menor tamaño, las moléculas de surfactante se adsorberán en la nueva interfase formada, por lo que protegerán a las nuevas gotas de la coalición entre las mismas.^{10,100}

Se puede determinar un estimado de la cantidad de moléculas de surfactante necesarias para cubrir la nueva superficie generada.³⁵ Este estimado consiste en determinar el área total de las gotas en la nanoemulsión, para luego determinar la cantidad de moléculas necesarias para estar adsorbidas en dicha área total.

En la práctica, pocas investigaciones determinan de este modo la cantidad de surfactante a utilizar, lo que es más habitual en la literatura de nanoemulsiones es la de variar el porcentaje en peso del surfactante respecto a la fase continua entre 1-16%, para encontrar así la concentración que produzca el menor tamaño de gota.^{98,100-103}

Después de aplicar el esfuerzo cortante a la emulsión y que exista suficiente cantidad de surfactante para que sea adsorbido en la superficie de la gota. Se puede diseñar y asegurar la estabilidad de la emulsión, de tal manera que esta permanezca estable durante meses, años o incluso décadas sin que exista un cambio en la distribución de tamaño de gota, esto se logra principalmente al evitar los fenómenos de degradación que ocurren después de haber sido formada la nanoemulsión.⁴⁸

Los dos fenómenos de degradación que afectan más a las nanoemulsiones son:^{98,100}

- Coalescencia
- Maduración de Ostwald

La coalescencia ocurre cuando dos gotas colisionan y estas se unen para formar una gota de mayor tamaño (Figura 45). El fenómeno de coalescencia se disminuye cuando la superficie de la gota está cubierta con moléculas de surfactante, lo que genera fuerzas de repulsión entre las gotas y que estas permanezcan separadas unas de otras.¹⁰

La maduración de Ostwald ocurre cuando se hace una transferencia de líquido de una gota de menor tamaño a una de mayor tamaño debida a un potencial químico originado por la diferencia de curvatura entre las gotas (Figura 45).⁸³ Se ha determinado que una estrategia

efectiva para la disminución del fenómeno de maduración de Ostwald consiste en que agregar una sustancia en la fase dispersa que tenga una alta insolubilidad en la fase continua.^{98,103,104}

Resumiendo, los elementos importantes para la formación de nanoemulsiones son:

- Aplicación de altas fuerzas de corte al sistema.
- Suficiente cantidad de surfactante para cubrir la nueva superficie formada, evitando así el fenómeno de coalescencia.
- Evitar el fenómeno de maduración de Ostwald, esto se realiza con una sustancia en la fase dispersa que tenga una alta insolubilidad en la fase continua.

2.5.3.-Ultrasonido

En este trabajo se hace uso de una sonda de ultrasonido como medio para la formación de nanoemulsiones. Por esta razón daremos una descripción del fenómeno de la generación de ondas sónicas en medios líquidos, así como las características y tipos de equipos generadores de ultrasonido que existen comercialmente.

El ultrasonido son aquellas ondas sonoras que tienen una frecuencia superior a 20 kHz, el cual es el límite de audición que poseen los humanos.¹⁰⁵ Normalmente el ultrasonido de baja frecuencia y alta intensidad, que se encuentra entre las frecuencias de 20 kHz a 100 kHz es el utilizado en los baños ultrasónicos, las soldadoras termoplásticas y equipos emulsificadores. Por otro lado, el ultrasonido de alta frecuencia y baja intensidad, de 2 MHz a 10 MHz, es utilizado en equipos de diagnóstico y creación de imágenes, en diversos campos como el médico, geológico, marítimo, materiales, entre otros.

Para la formación de nanoemulsiones con uso de ultrasonido se está interesado en la aplicación de bajas frecuencias y altas intensidades en el medio líquido. Este tipo de ondas generan micro cavidades o micro burbujas en el medio, que son burbujas con vapores y/o gases rodeadas por líquido (Figura 51). Las micro cavidades son responsables de la generación de altas fuerzas de corte y flujo turbulento, debido a la gran energía que liberan al momento de su implosión.^{98,99,106} La cavitación acústica consiste en la formación, crecimiento e implosión de microcavidades dentro de un medio líquido, las cuales al momento de implosionar generan choques de alta energía, que provocan flujo turbulento.^{105,107}

Fenómeno de cavitación acústica

Cuando se aplica un campo ultrasónico a un medio, cada molécula que lo compone se somete a un movimiento ondulatorio, en el cual cada una se mueve de una posición inicial de reposo, entre un máximo y mínimo de distancia de igual magnitud, dentro del medio no solo varía la posición de las moléculas al transmitirse la onda mecánica, sino que también existe una variación de la presión a través del medio, a esta se le denomina presión acústica, P_a .¹⁰⁵

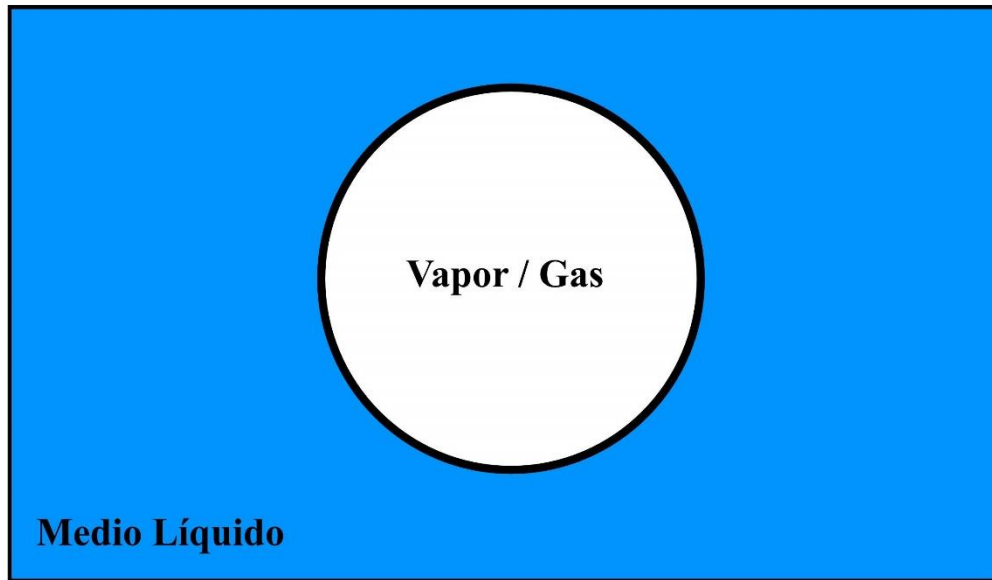


Figura 51. Representación de cavidad en un medio líquido

Al someter a las moléculas del medio a este movimiento ondulatorio, se crean zonas en las cuales existe una mayor cantidad de moléculas y la densidad es mayor, ciclo de compresión, en otras zonas existe un espaciamiento de las moléculas y la densidad es menor, ciclo de rarefacción (Figura 52).

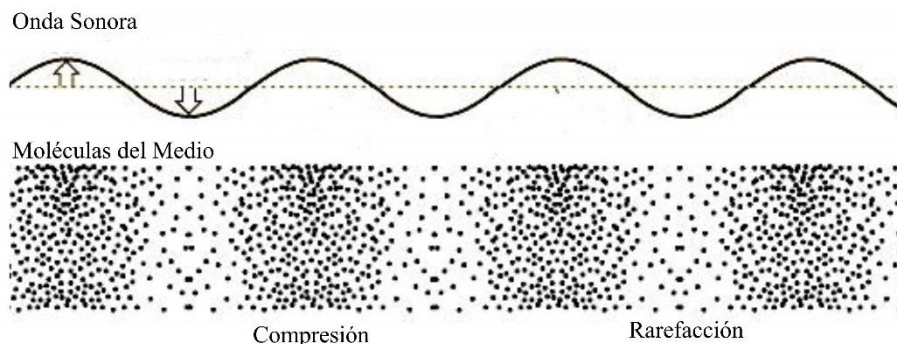


Figura 52. Zonas de compresión y rarefacción en el medio líquido debidas al paso de una onda sonora.¹⁰⁸

El fenómeno de cavitación acústica ocurre con la formación de cavidades durante el ciclo de rarefacción, en este se debe aplicar una energía sónica mayor a aquella de las fuerzas cohesivas del medio, si esto se logra, se crean cavidades vacías al interior del medio. Luego en el ciclo de compresión las cavidades creadas son compactadas hasta implosionar generando una gran cantidad de energía en un pequeño punto y en un tiempo muy rápido, esta es la denominada teoría del punto caliente, *hot spot*, (Figura 53).¹⁰⁹

En la sección de anexos se incluye un modelo físico que describe el comportamiento de las ondas sonoras en un medio elástico. De igual manera se describe las condiciones físicas

necesarias que deben de existir para la generación del fenómeno de cavitación con el límite de Blake.

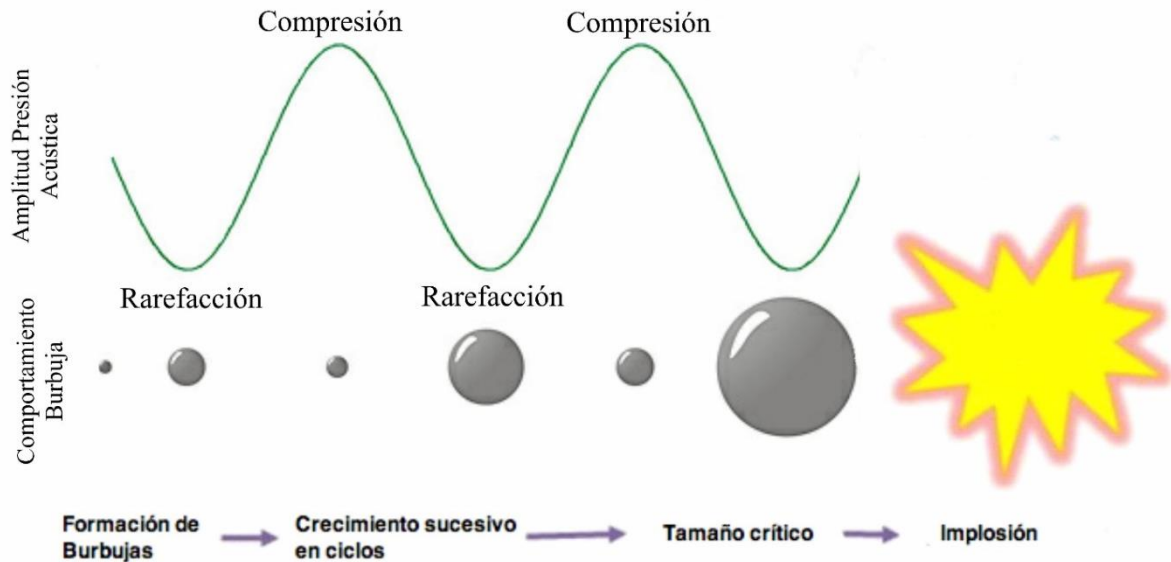


Figura 53. Representación del fenómeno de cavitación.¹¹⁰

2.6.-Conclusiones del Capítulo

En este capítulo se establecieron los principios teóricos necesarios para entender el trabajo que se realizó en el proyecto doctoral. En específico se trató el tema de la nanociencia y los nanomateriales, que características físicas definen a los nanomateriales y las propiedades de interés que presentan éstos respecto a los materiales macroscópicos. Se trató el tema de los materiales semiconductores, y como las propiedades ópticas de los nanocristales con dimensiones menores a su radio de Bohr son distintas a los cristales macroscópicos. Este tipo de nanocristales reciben el nombre de puntos cuánticos y son materiales de gran interés para la industria y la investigación en especial por sus propiedades luminiscentes. En este trabajo nos centramos en los materiales semiconductores de los grupos 12 y 16, en especial del Cadmio y Zinc, donde se menciona las propiedades de los compuestos de CdS, ZnS, así como la propiedad del cadmio y del zinc para formar soluciones sólidas. Se describen las técnicas de síntesis actuales y más usadas para la generación de puntos cuánticos. En especial el método de inyección caliente y los métodos basados en emulsiones. Se detallan los parámetros usados en los métodos basados en emulsiones, tal es el caso de las microemulsiones y las nanoemulsiones. Por último se describe el fenómeno de ultrasonido en medios líquidos.

CAPÍTULO 3

MÉTODOS DE SÍNTESIS PARA NANOPARTÍCULAS DE $Cd_{1-x}Zn_xS$

En este capítulo centraremos el análisis de los antecedentes en la bibliografía que existe sobre la síntesis de nanopartículas de soluciones sólidas de $Cd_{1-x}Zn_xS$, de los cuales se ha reportado principalmente por la metodología de inyección caliente y de microemulsión. Como se ha mencionado en la introducción del trabajo, no existen reportes de la síntesis de $Cd_{1-x}Zn_xS$ por método de nanoemulsión, no obstante, se presentarán algunos materiales nanométricos que se han sintetizado por este método.

3.1.-Microemulsiones

La primera síntesis de nanopartículas de soluciones sólidas de $Cd_{1-x}Zn_xS$ por método de microemulsión fue reportada por Qi en 1996.¹¹¹ El grupo de Qi sintetizó nanopartículas de CdS, ZnS, $Cd_{0.66}Zn_{0.34}S$, $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$, $Cd_{0.34}Zn_{0.66}S$, así como estructuras núcleo/coraza de CdS/ZnS y ZnS/CdS. Utilizaron como precursores metálicos las sales de acetato de cadmio y acetato de zinc dihidratado, $(Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$, $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$, para el precursor de sulfuro se usó sulfuro de sodio ($Na_2S \cdot 9H_2O$), una fase acuosa preparada con agua desionizada, una fase orgánica preparada con n-heptano y dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT), como surfactante.

El procedimiento para preparar las nanopartículas de CdS y ZnS consistió en mezclar volúmenes iguales de una microemulsión del precursor metálico con una microemulsión del precursor de sulfuro. Se preparó una solución 0.1M de AOT en n-heptano y tres soluciones acuosas: 45mM de acetato de cadmio, zinc y sulfuro de sodio por separado. Para todas las microemulsiones la relación $w=[H_2O]/[AOT]$, fue igual a 10, esta relación se mantuvo para todos los experimentos. Las concentraciones finales de CdS y ZnS fueron de 0.4mM.

Para la preparación de las soluciones sólidas de $Cd_{1-x}Zn_xS$ se mezclaron volúmenes iguales de una microemulsión del precursor de sulfuro con una microemulsión con ambos precursores metálicos, Cd^{2+} y Zn^{2+} . Esta mezcla dio como resultado nanopartículas de $Cd_{1-x}Zn_xS$ con una concentración total de 0.4mM, mientras que el valor de x fue determinado por la relación molar de preparación que se eligieron en $x=0.34, 0.5, 0.66$.

El grupo de Qi solo realizó la caracterización óptica de sus materiales sintetizados. Por lo que no dio información sobre el tipo de estructura cristalina de los compuestos, ni composición química. Tampoco se mostraron microscopías, por lo que la morfología, distribución y tamaño no son determinados por estas técnicas y por tanto no tienen una caracterización completa.

Respecto a la caracterización óptica, se realizaron las medidas de absorción y de fotoluminiscencia en las soluciones obtenidas después de la reacción entre las dos

microemulsiones (Figura 54). De los espectros de absorción determinan el límite de absorción para ZnS en 326 nm y el de CdS en 470 nm. Los límites de absorción de las soluciones sólidas tienen valores intermedios entre ZnS y CdS con un desplazamiento sistemático hacia el rojo con un incremento de contenido de CdS, lo que es evidencia de la formación de las soluciones sólidas y no una mezcla de CdS y ZnS.

Los espectros de fotoluminiscencia se obtienen al excitar las muestras con una $\lambda_{excitación}=400$ nm. Las nanopartículas de ZnS no muestran fotoluminiscencia. En cambio, las nanopartículas de CdS muestran una emisión ancha en la zona del rojo (600-750 nm), la solución sólida de $Cd_{0.50}Zn_{0.50}S$ muestra emisión ancha centrada en 570 nm. Sin embargo, las señales de fotoluminiscencia incluso para el CdS están poco definidas y existe una gran cantidad de ruido en la señal, por lo que se obtuvieron muy bajas intensidades de emisión.

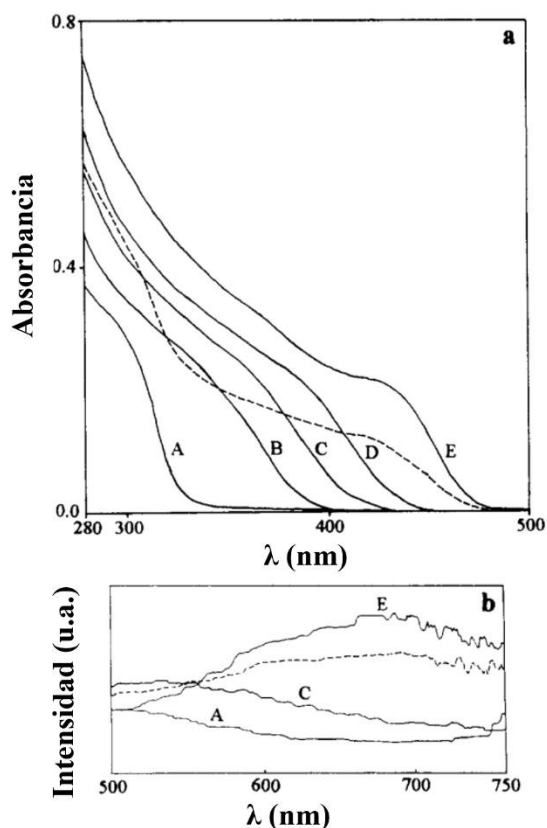


Figura 54 Espectro de Absorción (a) y Fotoluminiscencia (b) de nanopartículas de $Cd_{1-x}Zn_xS$. Donde (A) $x=1$; (B) $x=2/3$, (C) $x=1/2$, (D) $x=1/3$ y (E) $x=0$.¹¹¹

Más recientemente, en el 2010 Kim realizó la síntesis por método de microemulsión de los puntos cuánticos de CdS, $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ y ZnS sin dopar, así como dopados con Cu, también se estudió el efecto de sintetizarlos con una coraza de Zn.¹¹² Los puntos cuánticos preparados así, poseen un tamaño medio de 3.6 nm determinado por imágenes MET (Figura 55).

Se usaron como precursores metálicos las sales de acetato de cadmio, acetato de zinc y acetato de cobre, $(Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O, Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O, Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$, para el

precursor de sulfuro se usó también el sulfuro de sodio nonahidratado ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$), agua desionizada, n-heptano, AOT y dodecantiol como agente estabilizador. El procedimiento para preparar las nanopartículas de CdS y ZnS consistió en mezclar volúmenes iguales de una microemulsión con el precursor metálico, con una microemulsión con el precursor de sulfuro. Las concentraciones finales de CdS y ZnS fueron de 0.88mM. Para la fase orgánica se preparó una solución 0.1 M de AOT en 50 mL de n-heptano y para la fase acuosa se prepararon tres soluciones por separado: 0.1 M de acetato de cadmio y zinc, una de 0.2 M de sulfuro de sodio. Para todas las microemulsiones la relación $w=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]=10$, se mantuvo para todos los experimentos. Para los puntos cuánticos de CdS y ZnS dopados con Cu, se usó el mismo procedimiento descrito, pero se agregaron 0.5 % mol de Cu en las soluciones acuosas de Cd y Zn.

Para la preparación de la solución sólida de $\text{Cd}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}$ se mezclaron volúmenes iguales de una microemulsión con el precursor de sulfuro con una microemulsión con ambos precursores metálicos, Cd^{2+} y Zn^{2+} . Esta mezcla dio como resultado nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ con una concentración total de 0.88 mM. Para los puntos cuánticos de $\text{Cd}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}$ dopados con Cu, se usó el mismo procedimiento descrito, pero se agregaron 0.5% mol de Cu en la solución acuosa de Cd y Zn.

Para generar la coraza de ZnS de los puntos cuánticos de CdS:Cu, ZnS:Cu y $\text{Cd}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}$:Cu. Se prepararon dos microemulsiones, de las mismas características que las anteriores, una con el precursor Zn^{+2} y otra con el precursor S^{-2} . Se agregó la microemulsión de S^{-2} a los puntos cuánticos ya formados de CdS:Cu, ZnS:Cu y $\text{Cd}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}$:Cu, para luego agregar la microemulsión de Zn^{+2} . La concentración total de los puntos cuánticos con coraza fue de 0.44 mM. Los distintos puntos cuánticos fueron luego puestos en una solución en exceso de dodecantiol durante 1 día. El dodecantiol se adhiere a la superficie de los puntos cuánticos para evitar la agregación. Se hace un proceso de separación y purificación de los puntos cuánticos. Luego estos son dispersados en cloroformo. Se realizó la caracterización óptica de los puntos cuánticos, de absorción UV-vis y de fotoluminiscencia. Así como caracterización morfológica y de tamaño por MET (Figura 55). No se realizó la caracterización de estructura cristalina por difracción de rayos x.

Los puntos cuánticos de ZnS, ZnS:Cu y ZnS:Cu/ZnS, muestran emisiones muy bajas entre los picos de 450 a 550 nm. Su estudio se centró en la emisión de los puntos cuánticos de CdS:Cu, CdS:Cu/ZnS y $\text{Cd}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}$:Cu, $\text{Cd}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}$:Cu / ZnS (Figura 56). Estos muestran una emisión entre las longitudes de 600 a 750 nm, en la zona del rojo. Dichas emisiones se atribuyen a defectos de trampas. Los rendimientos cuánticos que se obtuvieron con estos materiales fueron del 6.4% para CdS:Cu/ZnS y de 9.4% para $\text{Cd}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}$:Cu / ZnS (Figura 56).

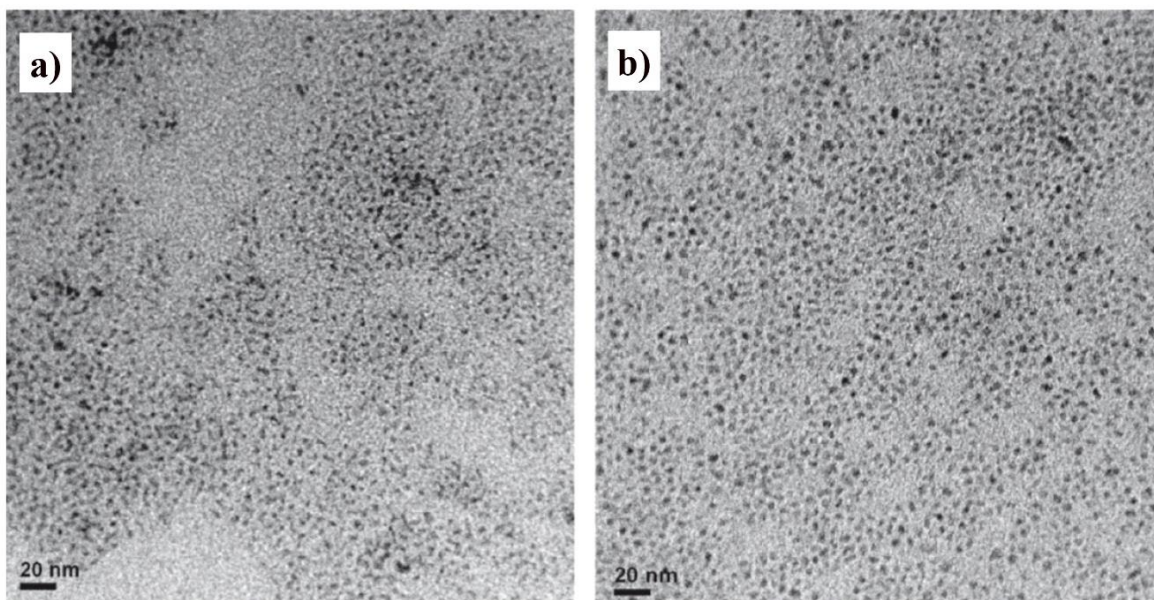


Figura 55. Imágenes MET de puntos cuánticos de, a) $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S:Cu$ y b) $CdS:Cu$. Con 0.5% mol de Cu.¹¹²

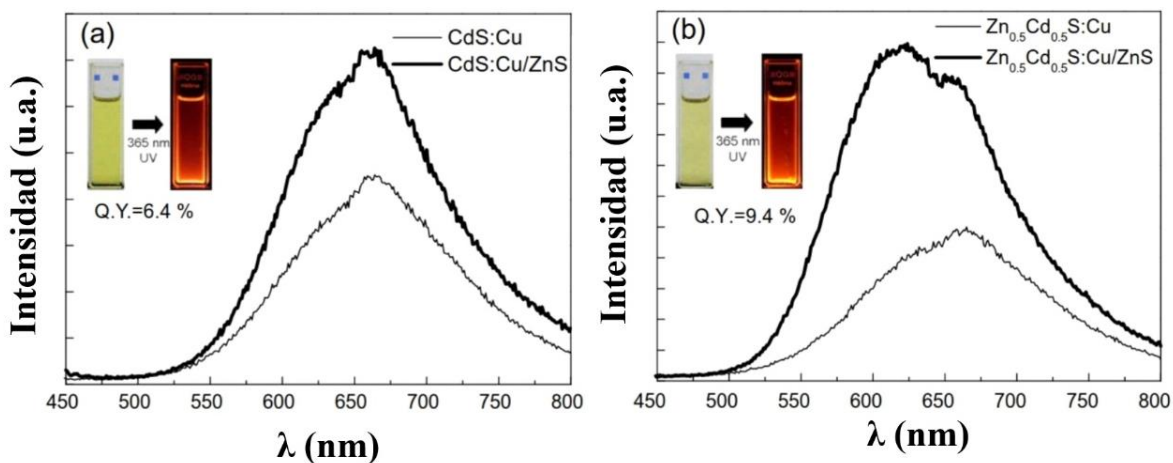


Figura 56. Fotoluminiscencia de puntos cuánticos de a) $CdS:Cu$ y $CdS:Cu/ZnS$ y b) $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S:Cu$, $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S:Cu / ZnS$. Con 0.5% mol de Cu. Las imágenes muestran las eficiencias cuánticas de los puntos cuánticos con coraza de ZnS dispersos en cloroformo con $\lambda_{excitación} = 365 \text{ nm}$.¹¹²

3.2.-Inyección Caliente (Hot Injection)

En la serie de artículos que se mencionan, el énfasis está en las propiedades ópticas, en especial la fotoluminiscencia de las soluciones coloides de nanopartículas. Como se mencionó en el capítulo 2, estos métodos tienen en común que la reacción química es llevada en disolventes orgánicos a altas temperaturas y en atmósferas inertes, generalmente argón. Se requiere de cuidados en los procesos de calentamiento y enfriamiento del medio, que controlan el proceso de nucleación/crecimiento de las nanopartículas.

El grupo de Zhong fue el primero en sintetizar nanopartículas de $Cd_{1-x}Zn_xS$ por el método de inyección caliente.^{28,29} Ellos sintetizaron $Cd_{1-x}Zn_xS$ con $x = 0.10, 0.25, 0.36$ y 0.53 , determinados por absorción atómica de las muestras.²⁸ Determinaron por difracción de rayos x que el arreglo cristalino de las nanopartículas es de tipo hexagonal. El radio de las nanopartículas medido fue de 4, 3.2, 2.9 y 2.4 nm para las fracciones de Zn(x) de 0.10, 0.25, 0.36 y 0.53, respectivamente, esto fue determinado por MET. Se usaron como precursores metálicos los óxidos de cadmio y zinc (ZnO y CdO), para el sulfuro se usó polvo de azufre, como disolvente orgánico: octadeceno y el agente estabilizador ácido oleico.

La metodología usada por este grupo fue la siguiente: Se preparó una solución con 4 mL de octadeceno, 0.5 ml de ácido oleico y una mezcla CdO y ZnO a distintas proporciones, se mantuvo en 0.05 mmol de CdO para todas las mezclas, y se varió la concentración de ZnO, de 0.10, 0.15, 0.20 y 0.30 mmol, para las fracciones x de 0.10, 0.25, 0.36 y 0.53 respectivamente. Esta solución se calentó a 80°C y se desgasificó en vacío durante 20 min. El recipiente junto con la solución se llenó con argón y se incrementó la temperatura a 310°C hasta que se disolvieran por completo los precursores metálicos, CdO y ZnO, y formaran una solución incolora, luego la temperatura se redujo a 300°C. Por separado, se prepara una solución con 1ml de octadeceno con el precursor de sulfuro, a las concentraciones de 0.10, 0.15, 0.20 y 0.30 mmol, para las fracciones x de 0.10, 0.25, 0.36 y 0.53 respectivamente. La solución con el precursor de sulfuro es inyectada en 1 segundo a la solución a 300°C de Cadmio – Zinc. Se toman alícuotas del medio a distintos tiempos para su caracterización óptica. Siendo de 3 horas el máximo tiempo. Las alícuotas son enfriadas rápidamente en cloroformo a 25°C para detener el crecimiento de las nanopartículas.

Se midieron las propiedades ópticas para las nanopartículas de $Cd_{1-x}Zn_xS$ a 3 horas de reacción. El espectro de absorción y de emisión (Figura 57), donde, (a) $Cd_{0.90}Zn_{0.10}S$, (b) $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$, (c) $Cd_{0.64}Zn_{0.36}S$ y (d) $Cd_{0.47}Zn_{0.53}S$. En los espectros de absorción de UV-Visible se observa que el límite de absorción tiene un corrimiento al azul continuo, de a→d, esto debido a un mayor contenido de Zn, ya que el band gap de ZnS es mayor al de CdS. Respecto a los espectros de emisión se observan picos muy angostos con un ancho a altura media (fwhm, por sus siglas en inglés) entre 14-18 nm, los cuales son menores a lo típicamente obtenidos en síntesis de puntos cuánticos que van de 27-40 nm.²⁸ La posición de emisión muestra un corrimiento al azul continuo, de a→d, que va de 474 a 391 nm, respectivamente, esto se atribuye a un mayor contenido de Zn. El corrimiento al azul, tanto de los espectros de absorción, como de emisión de las muestras con mayor contenido en Zn, demuestran la formación de la solución sólida $Cd_{1-x}Zn_xS$ y no de una mezcla de nanopartículas de CdS y ZnS o de una estructura núcleo/coraza.

En 2004 Zhong y colaboradores, sintetizaron nanopartículas de CdS, ZnS y $Cd_{1-x}Zn_xS$ por el método de inyección caliente.²⁹ El énfasis de su aportación se centra en tres aspectos:

- 1- La síntesis de nanopartículas con fase cúbica, ya que las síntesis a altas temperaturas favorecen la estructura hexagonal que es termodinámicamente más estable.⁷
- 2- Uso de distintas sales metálicas como precursores de Cd y Zn, así como el uso de distintos solventes coordinantes en la reacción.

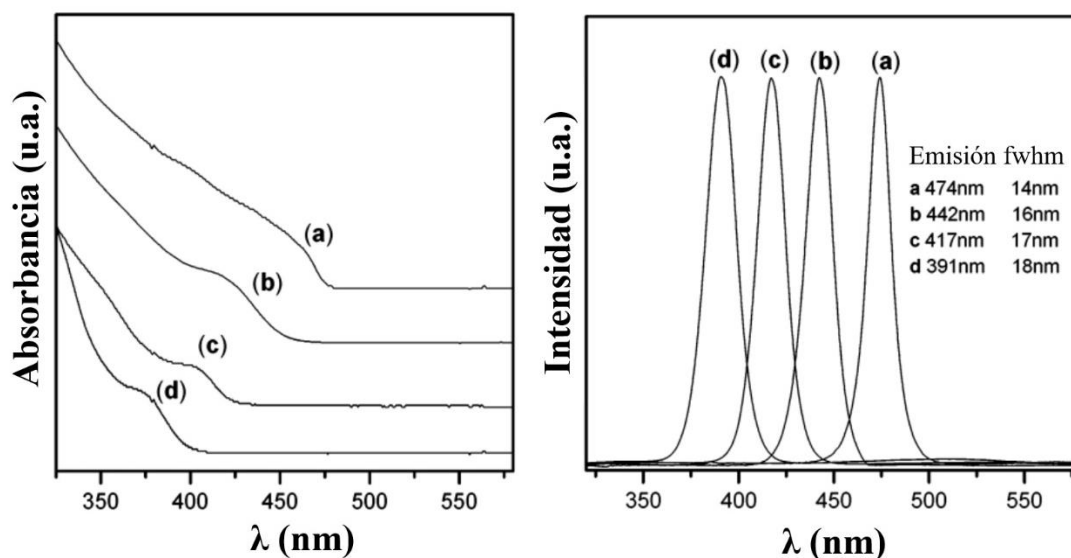


Figura 57. Espectros de absorción (izquierda) y de emisión (derecha, $\lambda_{\text{ext}}=300\text{nm}$) para las nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ a 3 horas de reacción. Donde, (a) $\text{Cd}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{S}$, (b) $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$, (c) $\text{Cd}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}\text{S}$ y (d) $\text{Cd}_{0.47}\text{Zn}_{0.53}\text{S}$.²⁸

- 3- El proceso de nucleación y crecimiento de las nanopartículas es muy rápido (menor a 20 segundos), donde generalmente este proceso nucleación/crecimiento se encuentra entre los varios minutos a horas.

Ellos sintetizaron nanopartículas de CdS, ZnS y $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ con $x = 0.17, 0.23, 0.28, 0.32$ y 0.42 , determinados por absorción atómica de las muestras. Determinaron por difracción de rayos x que el arreglo cristalino de las nanopartículas es de tipo cúbico. El radio de las nanopartículas medido fue de 3.7-4.4 nm determinado por MET.

Se usaron como precursores metálicos del Cd y Zn, las sales metálicas de cloruros, acetatos, estearatos y sulfatos. Para el sulfuro se usó polvo de azufre (S), como disolventes orgánicos coordinantes: tetradecilamina, hexadecilamina, octadecilamina, dodecilamina y oleamina. La metodología para la síntesis de las nanopartículas de CdS y ZnS fue la siguiente: Para el CdS, se preparó una solución de 3.5 g de hexadecilamina con 0.1 mmol de sal de cadmio a 290 °C bajo flujo de Argón. Por separado, se prepara una solución de 1 mL de dodecilamina con 0.05 mmol de azufre. La solución de dodecilamina es inyectada a la solución de cadmio a 290°C. La temperatura se mantiene a 280°C para el crecimiento de los nanocristales. En el caso del Zn, se usaron cantidades equimolares de los precursores de Zn y S. Para el $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, se preparó una solución de 3.5 g de hexadecilamina con distintas relaciones molares de las sales de cadmio y zinc, se llevó la solución a 270 °C bajo flujo de Argón. Por separado, se prepara una solución de dodecilamina con una cantidad equimolar de sulfuro con los precursores metálicos. La solución de dodecilamina es inyectada a la solución de cadmio y zinc a 270 °C. La temperatura se mantiene a 260 °C para el crecimiento de los nanocristales. Se toman alícuotas del medio a distintos tiempos para su

caracterización óptica, siendo de 1 hora el máximo tiempo. Las alícuotas son enfriadas rápidamente en cloroformo a 25 °C para detener el crecimiento de las nanopartículas.

Se midieron las propiedades ópticas para las nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ a 1 hora de reacción sintetizadas con los precursores de las sales metálicas de estearatos, ya que no hubo emisión de las nanopartículas con las sintetizadas a partir de las otras sales metálicas (no se dan explicaciones de este comportamiento). El espectro de absorción y de emisión se muestra en la Figura 58, donde, (a) $\text{Cd}_{0.83}\text{Zn}_{0.17}\text{S}$, (b) $\text{Cd}_{0.77}\text{Zn}_{0.23}\text{S}$, (c) $\text{Cd}_{0.72}\text{Zn}_{0.28}\text{S}$, (d) $\text{Cd}_{0.68}\text{Zn}_{0.32}\text{S}$ y (e) $\text{Cd}_{0.58}\text{Zn}_{0.42}\text{S}$. En los espectros de absorción de UV-Visible se observa que el límite de absorción tiene un corrimiento al azul continuo, de a→e, esto debido a un mayor contenido de Zn, ya que el ZnS tiene un band gap mayor al de CdS. Respecto a los espectros de emisión se observan picos angostos con fwhm entre 29-38 nm. La posición de emisión muestra un corrimiento al azul continuo, de a→e, que va de 453→421 nm, respectivamente, esto se atribuye a un mayor contenido de Zn. El corrimiento al azul, tanto de los espectros de absorción, como de emisión de las muestras con mayor contenido en Zn, son evidencia de la formación de la solución sólida $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$.

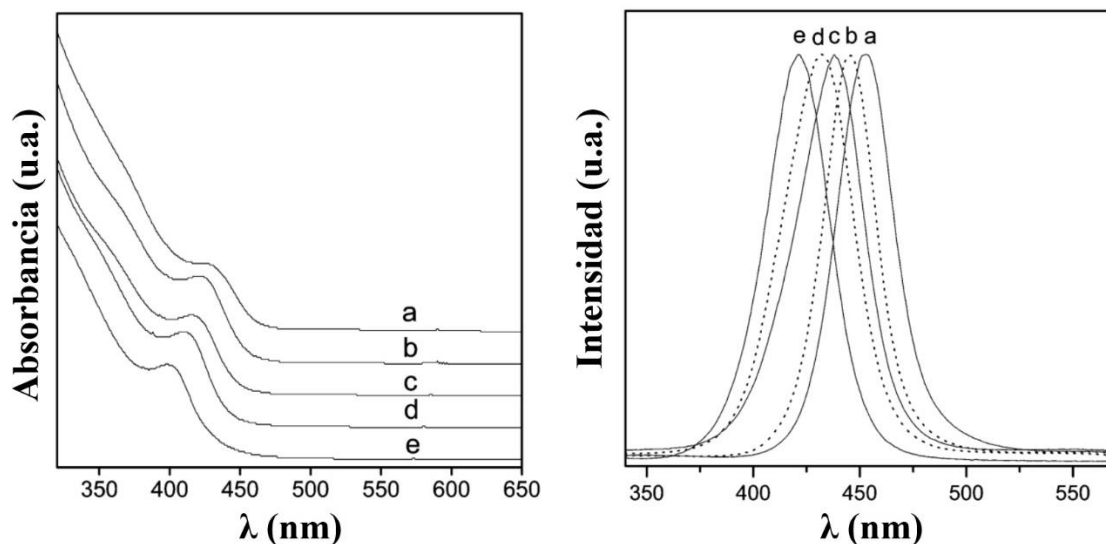


Figura 58. Espectros de Absorción (izquierda) y de Emisión (derecha, $\lambda_{\text{exc}}=300\text{nm}$) para las nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ a 1hr de reacción. Donde, (a) $\text{Cd}_{0.83}\text{Zn}_{0.17}\text{S}$, (b) $\text{Cd}_{0.77}\text{Zn}_{0.23}\text{S}$, (c) $\text{Cd}_{0.72}\text{Zn}_{0.28}\text{S}$, (d) $\text{Cd}_{0.68}\text{Zn}_{0.32}\text{S}$ y (e) $\text{Cd}_{0.58}\text{Zn}_{0.42}\text{S}$.²⁹

En 2008 Ouyang y colaboradores,³⁰ sintetizaron puntos cuánticos de CdS y $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ con estructura cúbica en un medio orgánico a alta temperatura.

El énfasis de su aportación se centra en tres aspectos:

1. No se realiza el paso de la inyección rápida de un reactivo en la solución caliente, por lo que este método es denominado de no inyección de acuerdo a los mismos autores. Sugieren que esta metodología se puede usar a mayores escalas (gramos) al contrario del método de inyección caliente.

-
2. Estudio del efecto de las relaciones molares de Cd:Zn:S, en las propiedades de los nanocristales
 3. Obtención de puntos cuánticos de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ con una composición no homogénea, con núcleos ricos en Cd.

Se sintetizaron los puntos cuánticos de CdS y $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ con $x = 0.12, 0.13, 0.36, 0.52$ y 0.66 , determinados por absorción atómica de las muestras. Determinaron por difracción de rayos x que el arreglo cristalino de las nanopartículas es de tipo cúbico. El radio de las nanopartículas medido fue entre 3.5-4.2 nm determinado por MET.

Se usaron como precursores metálicos del Cd y Zn, las sales metálicas de estearatos. Para el sulfuro se usó azufre en polvo, como disolvente orgánico se usó 1-octadeceno y como surfactante el ácido esteárico. La metodología para la síntesis de las nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ fue la siguiente: Se describe el procedimiento para 1Cd: 1Zn: 1S. Se preparó una solución de 2.5g de octadeceno con 0.33 mmol de ácido esteárico, 0.10mmol de sal de cadmio y 0.10 mmol de sal de zinc a temperatura ambiente. A esta solución se le agrega una solución de 3g de octadeceno con 0.10 mmol de Sulfuro. El sistema es calentado a 120 °C en vacío durante 2 horas hasta obtener una solución transparente. Luego se calienta a una temperatura final de 240 °C en atmósfera de nitrógeno, llegada a esa temperatura se usan tiempos de 1 minutos a 3 horas de calentamiento para tomar alícuotas para su caracterización óptica. Siendo 3 horas el máximo tiempo y con las mejores propiedades ópticas.

En la Figura 59 se muestran los espectros de emisión para las muestras de 1Zn: 1Cd: S con $\text{Cd}_{0.87}\text{Zn}_{0.13}\text{S}$ y 3Zn: 1Cd: 4S con $\text{Cd}_{0.34}\text{Zn}_{0.66}\text{S}$ a distintos tiempos de reacción. Para la muestra $\text{Cd}_{0.87}\text{Zn}_{0.13}\text{S}$ se observa como la emisión es baja a tiempos cortos y como obtiene su máximo a los 180 minutos de reacción, el pico está centrado en 452 nm. Para la muestra $\text{Cd}_{0.34}\text{Zn}_{0.66}\text{S}$ se observa como la emisión es baja a tiempos cortos y como obtiene su máximo a los 180 minutos de reacción, la muestra posee dos emisiones, el pico de emisión de banda directa que está centrado en 413 nm y la emisión ancha que va de 500 a 650 nm debido a las emisiones de trampa.

Se determina que la composición de los puntos cuánticos es no homogénea, con núcleos ricos en Cd y corazas con Zn. A partir del análisis de la Ley de Vegard, en la cual sus puntos cuánticos se desvían de lo predicho por la ley, así como la caracterización por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X.

3.1.-Materiales nanométricos sintetizados por nanoemulsión

Dentro de la literatura existen distintos ejemplos de síntesis de nanopartículas inorgánicas por método de nanoemulsión. Sin embargo, esta técnica no ha sido adoptada ampliamente y en cambio es usada por un número pequeño de grupos de investigación.¹⁰⁴ Como se mencionó en la sección de nanoemulsiones, estas pueden ser usadas como nanoreactores para que dentro de éstas se lleven a cabo reacciones químicas. Investigadores

han utilizado nanoemulsiones en conjunto con el proceso sol-gel para sintetizar nanopartículas de óxidos

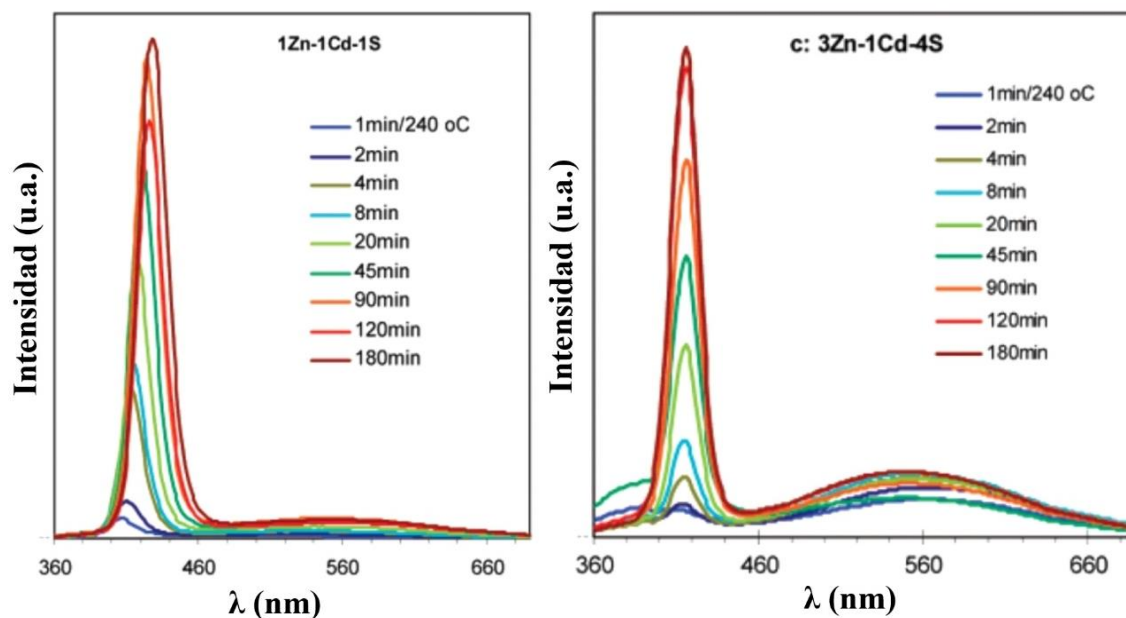


Figura 59. Fotoluminiscencia de las muestras 1Zn: 1Cd: S con $\text{Cd}_{0.87}\text{Zn}_{0.13}\text{S}$ y 3Zn: 1Cd: 4S con $\text{Cd}_{0.34}\text{Zn}_{0.66}\text{S}$ a distintos tiempos de reacción. $\lambda_{\text{ext}}=350\text{nm}$.³⁰

metálicos porosos. Se ha realizado este proceso para nanopartículas porosas de SiO_2 ,¹¹³ TiO_2 ,¹¹⁴ $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$,¹¹⁵ y CeO_2 .¹¹⁶ Microscopías de las nanopartículas sintetizadas se muestran en la Figura 60, en éstas se observa que las nanopartículas de óxidos metálicos porosos tienen un diámetro de 10 a 50 nm.

Las nanoemulsiones también han sido usadas en conjunto con reacciones de precipitación para la generación de nanopartículas inorgánicas. Por este método se sintetizaron nanopartículas de pigmentos inorgánicos dentro de una fase continua polimerizable. En el estudio de Nabih se sintetizaron nanopartículas de fosfato de zinc, carbonato de calcio y sulfato de bario.¹¹⁷

Se usaron las sales metálicas como precursores en la primera nanoemulsión: acetato de zinc, acetato de calcio y acetato de bario. Para la segunda nanoemulsión se utilizan como precursores solubles, ácido fosfórico para la precipitación de fosfato de zinc, carbonato de sodio para la precipitación del carbonato de calcio y sulfato de sodio para la precipitación de sulfato de bario. Las nanopartículas obtenidas se muestran en la Figura 61. En esta se observan que las nanopartículas sintetizadas tienen una geometría esférica, las nanopartículas de fosfato de zinc (Figura 61, a), poseen una pequeña distribución de tamaño entre 10 a 20 nm.

Las nanopartículas de carbonato de calcio (Figura 61,b) presentan tamaños entre 80 a 100nm, mientras que las nanopartículas de sulfato de bario presentan tamaños que van de los 10 a los 100 nm. Los autores discuten que esta diferencia de tamaños puede ser el

resultado de las diferentes interacciones que existen entre las nanopartículas inorgánicas y la fase polimérica.

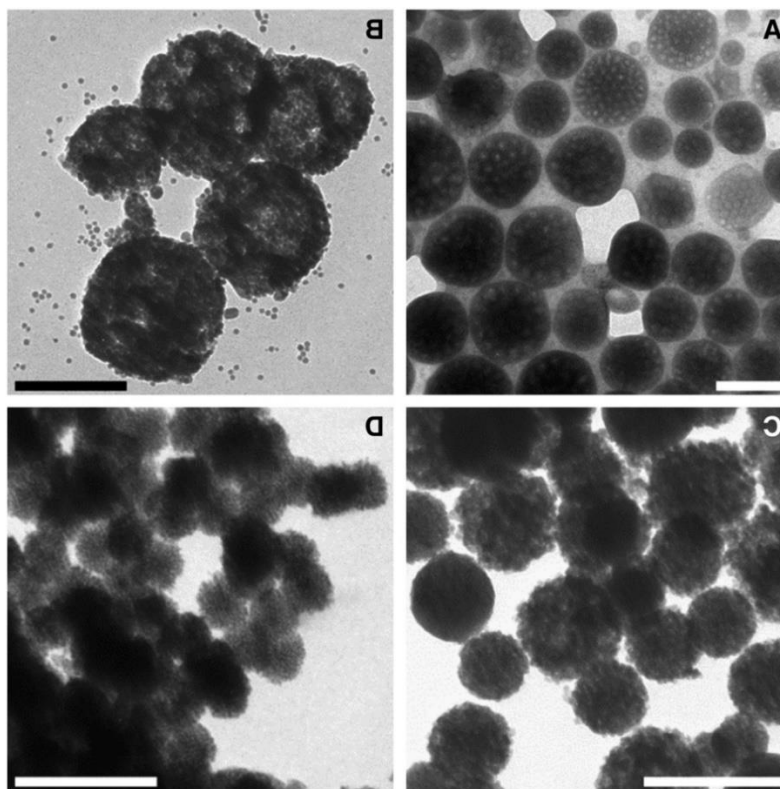


Figura 60. Micrografías de nanopartículas de óxidos metálicos preparadas por nanoemulsión. A: SiO_2 , B: TiO_2 , C: $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, D: CeO_2 . La escala es de 200 nm.¹³

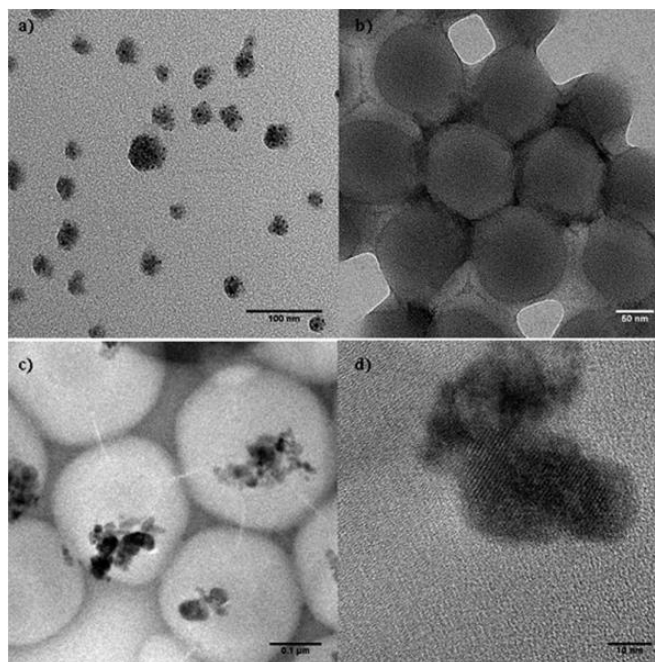


Figura 61. Micrografías MET de nanopartículas inorgánicas. a) Fosfato de Zinc, b) Carbonato de Calcio, c) y d) sulfato de bario.¹¹⁷

3.2.-Conclusiones de métodos de síntesis para nanopartículas de Cd_{1-x}Zn_xS

En esta sección se presentaron los métodos reportados para la síntesis de nanopartículas de Cd_{1-x}Zn_xS, los cuales consisten en el método de microemulsión y de inyección caliente. Las principales características de los métodos de síntesis, así como las propiedades de las nanopartículas sintetizadas se muestran en la Tabla 9, también se incluyen las características de este trabajo. A partir de los datos de la tabla, se observa que el método de síntesis influye directamente en las características de las nanopartículas sintetizadas. Por ejemplo, en microemulsión se obtienen bajos rendimientos de producto y las propiedades ópticas tienden a ser difusas y de baja intensidad en comparación a los métodos de inyección caliente. No obstante, el método de microemulsión se puede llevar a cabo con reactivos y con condiciones que no requieran de manipulaciones especiales, como una cámara de atmosfera inerte, como lo requieren los métodos de inyección caliente. Respecto al método de nanoemulsión realizado en este trabajo se puede observar que tanto el método de síntesis y las propiedades de las nanopartículas sintetizadas difieren de los métodos de microemulsión y de inyección caliente. Como ventajas se puede observar que el método de nanoemulsión no requiere de condiciones especiales, y tiene mayores rendimientos que los generados en microemulsión.

Se expusieron algunos estudios realizados para la síntesis de nanopartículas inorgánicas por el método de nanoemulsión en conjunto con reacción de sol-gel o precipitación. Estos estudios demuestran que la metodología de usar nanoemulsiones como nano reactores y llevar dentro de estas reacciones químicas puede generar materiales nanoestructurados con tamaños que van de los 10 a 200 nm.

Tabla 9. Comparativa de las propiedades de puntos cuánticos de Cd_{1-x}Zn_xS por distintos métodos de síntesis.

Publicación	Qi 1996	Kim 2010	Este Trabajo	Zhong 2003	Zhong 2004	Ouyang 2008
Nanopartículas Sintetizadas		CdS, Cd ₅₀ Zn ₅₀ S, ZnS, y dopadas con Cu	CdS, ZnS y Cd _{1-x} Zn _x S, con x=0.25, 0.36 y 0.53	Cd _{1-x} Zn _x S, con x=0.10, 0.25, 0.36 y 0.53	CdS, ZnS y Cd _{1-x} Zn _x S con x = 0.17, 0.23, 0.28, 0.32 y 0.42	CdS y Cd _{1-x} Zn _x S con x = 0.12, 0.13, 0.36, 0.52 y 0.66
Estructura Cristalina	No determinada	No determinada	Cúbica	Hexagonal	Cúbica	Cúbica
Tamaños Obtenidos	< 4 nm. Por Método óptico	3.6 nm. Por MET	4-5 nm. Por MET y DRX	4, 3.2, 2.9 y 2.4 nm para x=0.10, 0.25, 0.36 y 0.53, respectivamente. Por MET y DRX	4.0 ±0.5 nm. Por MET	4.0 ±0.4 nm. Por MET
Emisión Fotoluminiscencia	Emisiones anchas entre 600-700 nm. Picos no están definidos	Emisiones anchas entre 550-700 nm.	Emisiones angostas entre 425 a 475 nm y emisiones anchas entre 500-650	Emisiones angostas entre 390 a 470 nm.	Emisiones angostas, entre 421 - 453 nm	Emisiones angostas, entre 413 - 450 nm
Método de Síntesis	Microemulsión	Microemulsión	Nanoemulsión	Inyección Caliente	Inyección Caliente	Solvente Caliente
Temperatura Síntesis	Ambiente	Ambiente	20-22°C	300-310°C	280-290°C	240°C
Condiciones Especiales	-	-	-	Atmosfera inerte, Argon	Atmosfera inerte, Argon	Atmosfera inerte, Nitrógeno
Tiempo de Síntesis (horas)	No especifican	1:30	0:15	3:00 - 5:00	0:01 - 1:00	2:00 - 5:00
Surfactante	AOT	AOT - n-dodencanthiol	AOT	Acido Oleico	Dodecilamina	Acido Esteárico
Cantidad de Surfactante (M)	0.05	0.054	0.0622	0.28	0.82	0.047
Solvente	n-Heptano	n-Heptano	Tolueno	1-Octadeceno	Hexadecilamina	1-Octadeceno
W=[mol agua]/[mol surfactante]	10	10	178	-	-	-

Material producido en Dispersión (mM)	0.4	0.88	15	18	9-23	15
--	-----	------	----	----	------	----

CAPÍTULO 4

SECCIÓN EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA

En este capítulo se describen los reactivos, equipos y técnicas de caracterización utilizados en el proyecto de investigación. Se describe la metodología de síntesis con la que se inició el trabajo de investigación, la cual es una reacción de co-precipitación asistida con ultrasonido, pero sin un sistema de nanoemulsión. También se describe la caracterización cristalográfica y de tamaño de partículas por microscopía electrónica de barrido obtenida. Finalmente se describe la metodología utilizada para la preparación de los QDs de la solución sólida $Cd_{1-x}Zn_xS$, así como su caracterización, utilizando el método de nanoemulsión.

4.1.-Reactivos

Se utilizaron los siguientes reactivos:

- Acetato de cadmio dihidratado - $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Sigma Aldrich, 98%)
- Acetato de zinc dihidratado - $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Sigma Aldrich, 98%)
- Sulfuro de sodio nona hidratado - $Na_2S \cdot 9H_2O$ (Sigma Aldrich, 98%)
- Tolueno (Karal, 99.5 %)
- Dioctil sulfosuccinato de sodio, AOT (Sigma Aldrich, 98%)
- Agua desionizada (Karal)

4.2.-Equipos

La sonda ultrasónica usada en toda la serie de experimentos fue el modelo de SONICS Vibra cell VCX – 500.¹¹⁸ La sonda SONICS se muestra en la Figura 62; cuenta con las siguientes características:

- Frecuencia de operación fija a 20kHz
- Intensidad máxima de salida de 500 Watts
- Control de Amplitud (20-100%)
- Operación continua o por pulsos
- Medición de Temperatura integrada por termopar
- Sondas Intercambiables con distintas áreas

El equipo Sonics Vibra cell VCX-500 está diseñado para mantener una amplitud de vibración fija durante la operación, por lo que el equipo ajusta automáticamente la cantidad de potencia eléctrica necesaria para mantener dicha amplitud. Por esto, la resistencia al movimiento de la sonda es lo que determina la cantidad de potencia eléctrica que es

suministrada al sistema. Dependiendo del modelo de sonda utilizada, las amplitudes máximas varían de los 35 a 124 μm y este equipo tiene una potencia máxima de salida de 500 Watts. En todos los experimentos se hizo uso de la sonda con número de fabricante 630-0219. Esta sonda posee una punta circular con diámetro de 1.3 cm, con un área de 1.32 cm^2 , de acuerdo al fabricante la amplitud máxima es de 124 μm .



Figura 62. Sonda Ultrasónica: SONICS Vibra cell VCX – 500

4.3.-Metodología Co-precipitación asistida por ultrasonido

En una primera etapa, se realizó un estudio preliminar siguiendo el método de un trabajo de maestría generado en el grupo,¹¹⁹ en el cual no se utilizan fase orgánica ni surfactante, únicamente los reactivos en medio acuoso. Se realizó la síntesis del semiconductor CdS por reacción de precipitación asistida por ultrasonido, únicamente con los reactivos metálicos, sin ningún tipo de protección para las partículas formadas.¹¹⁹ En este trabajo se propuso la síntesis de un semiconductor de solución sólida del tipo $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ por reacción de co-precipitación asistida por ultrasonido, haciendo un análisis de los efectos de la potencia y tiempo de sonicado, el objetivo era obtener nanopartículas de dicho semiconductor.

Se realizó la síntesis de la solución sólida de $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$ siguiendo la misma metodología por co-precipitación asistida por ultrasonido. El método de síntesis se basa en el trabajo de Xing propuesto en 2006.¹⁶ Se prepara una solución de acetato de cadmio y acetato de zinc en las proporciones molares deseadas para la composición de la solución sólida. La solución se

coloca en un vaso de precipitados de 100ml, luego se coloca la sonda ultrasónica, SONICS 500W – 20kHz, en el vaso, el tiempo y la intensidad de la sonda es programable. Luego se añade a esta la solución de sulfuro de sodio para formar un co-precipitado. Después de alcanzar el tiempo de reacción programado, el producto es obtenido por centrifugación a 3000 rpm durante 15 minutos. Este producto se seca en estufa a 50 ° C por un día.

La solución sólida también es sintetizada por co-precipitación, sin ultrasonido, para comparar propiedades entre ambos materiales.

Se realizan estudios de la influencia de la intensidad de la sonda de ultrasonido. La sonda fue fijada en 40% y 60% con respecto a la potencia de máxima de salida (500W) de la sonda de ultrasonido.

Las muestras fueron nombradas como sigue:

Co 24 hr – reacción co-precipitación por 24 horas

Co 3hr – reacción co-precipitación por 3 horas

So 40% hr 1 – reacción de co-precipitación asistida con ultrasonido 40% durante 1 hora

So 60% hr 1 - reacción de co-precipitación asistida con ultrasonido 60% durante 1 hora

A continuación, se realizó la caracterización estructural y morfológica de las muestras de $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$.

4.4.-Metodología General de Síntesis por Nanoemulsión

La metodología de síntesis que se realizó en el trabajo de investigación es la denominada *co-precipitación* por vía de nanoemulsión. Como se había mencionado, las nanoemulsiones pueden actuar como nano reactores donde se lleven a cabo reacciones químicas. En este caso ocurre la co-precipitación de los cationes Cd^{+2} y Zn^{+2} con el anión S^{-2} dentro de la gota acuosa de la nanoemulsión (Figura 63). Las moléculas de surfactante también tienen la función de adsorberse en la superficie de la nanopartícula recién formada, por lo cual evitan el crecimiento continuado y la aglomeración de las nanopartículas.

A continuación, se describe el método general utilizado en este trabajo para llevar a cabo la co-precipitación por vía de nanoemulsión (Figura 64). Cada nanoemulsión consiste de una fase orgánica, surfactante y fase acuosa con un precursor. En este método se preparan dos nanoemulsiones por separado, una con el precursor de sulfuro y otra con el precursor de cadmio y zinc. Cada nanoemulsión es sonicada con la sonda Sonics VCX 500 por separado. Finalmente, las dos nanoemulsiones se mezclan y son nuevamente sonicadas para que los contenidos de las gotas reaccionen (Figura 63).

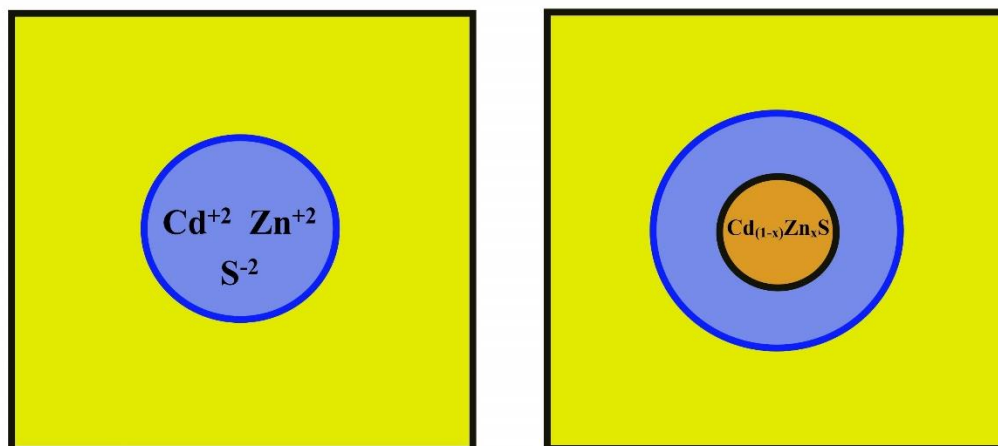
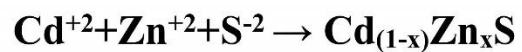


Figura 63. Representación de la reacción de co-precipitación dentro de una gota acuosa de la nanoemulsión

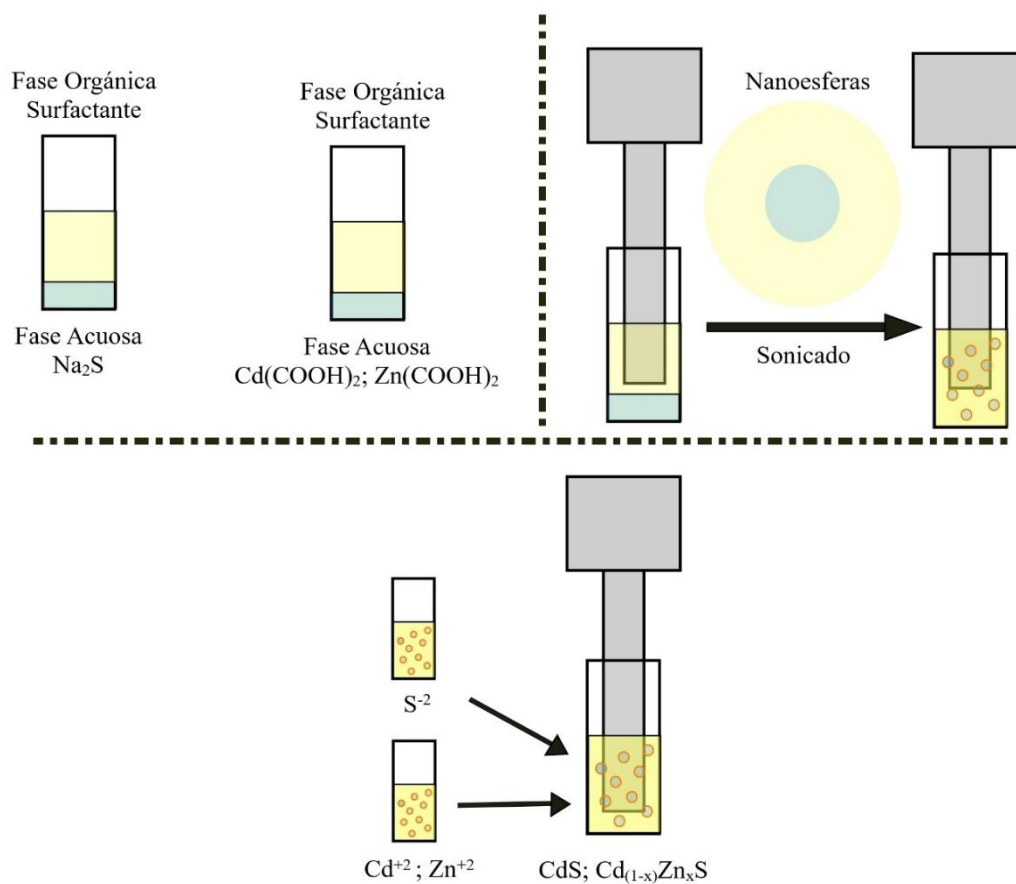


Figura 64. Metodología general de co-precipitación por nanoemulsión

4.5.-Determinación de las condiciones experimentales en método de nanoemulsión

Se realizó una primera serie de experimentos para determinar condiciones idóneas para llevar a cabo el método de co-precipitación por vía de nanoemulsión. En esta serie de experimentos se varió la fase orgánica, el porcentaje en peso del surfactante, la fracción de fase dispersa (ϕ) y la concentración inicial de las sales en la fase acuosa (Tabla 10). En estos primeros experimentos se sintetizó CdS y se omitió el uso del Zinc, esto con el fin de delimitar las variables experimentales.

Tabla 10. Primera serie de Experimentos de Nanoemulsiones

Experimento	Fase Orgánica	ϕ	%peso de AOT	Concentración de Sal
1	n-heptano	30%	1%	0.05 M
2	n-heptano	30%	1%	0.05 M
3	n-heptano	30%	2%	0.05 M
4	n-heptano	30%	4%	0.1 M
5	n-heptano	30%	2%	0.1 M
6	n-heptano	9%	1%	0.1 M
7	n-heptano	20%	8%	0.1 M
8	n-heptano	20%	4%	0.5 M
9	n-heptano	20%	4%	0.1 M / Glucosa
10	Octano	20%	4%	0.1 M
11	Tolueno	30%	2%	0.1 M
12	Tolueno	30%	2%	0.2 M
13	Tolueno	20%	2%	0.4 M
14	Tolueno	20%	4%	0.1 M

15	Tolueno	20%	4%	0.4 M
16	Tolueno	20%	4%	0.2 M
17	Tolueno	20%	4%	0.1 M

El primer método de prueba fue “visual”, dependiendo de las condiciones de preparación de las nanoemulsiones se obtenían distintos sistemas. Para ilustrar esto se muestran las imágenes de los experimentos 13, 15 y 17 después de un día de separación (Figura 65). El experimento 13 muestra 4 fases distintas, el experimento 15 muestra 3 fases y el experimento 17 muestra 2 fases. En el experimento 13 y 15 la fase superior (menos densa), presenta color transparente o blanco, por lo que se deduce que en dicha fase no hay presencia de CdS. En cambio, en el experimento 17 se observa que la fase menos densa es de color amarillo, por lo que se deduce hay presencia de CdS, además este experimento solo presenta dos fases. La fase superior, o ligera, del experimento 17 aumenta mientras se deja mayor tiempo de reposo, hasta alcanzar un máximo de 4 días, después de ese tiempo el sistema se mantiene constante.



Figura 65. Imágenes de experimentos 13, 15 y 17 después de un día de separación.

De acuerdo a estos resultados, se optó por fijar los parámetros del experimento 17 para la siguiente serie de experimentos.

La metodología de nanoemulsión asistida por sonda de ultrasonido que fue utilizada para la síntesis de las nanopartículas de $Cd_{1-x}Zn_xS$ se muestra en la Figura 66. En esta etapa se siguió la siguiente metodología:

Paso 1: Se muestra la preparación de dos nanoemulsiones, la nanoemulsión I con los precursores metálicos, y la nanoemulsión II con el precursor de sulfuro. Las nanoemulsiones consisten de una fase orgánica, tolueno y AOT, donde se usan 5 ml de Tolueno y 4% en peso

de AOT. La fase acuosa del sistema 1 consiste en 1.25 ml de agua des ionizada con una molaridad total de 0.1 de cadmio – zinc. La fase acuosa del sistema 2 consiste en 1.25 ml de agua des ionizada con una molaridad total de 0.1 de precursor de sulfuro.

Paso 2: Se une la fase acuosa con la fase orgánica para cada sistema de nanoemulsión.

Paso 3: Cada sistema de nanoemulsión es sonicado con la sonda a 30% de potencia, 150W, con un programa de pulsos de 10 segundos prendido y 5 segundos apagado, durante 4 minutos. Se hace uso del programa de pulsos y de baño de hielo para evitar una rápida elevación de la temperatura.

Paso 4: Se combinan las dos nanoemulsiones y se sonican a 30% de potencia, 150 W, con un programa de pulsos de 10 segundos prendido y 5 segundos apagado, durante 4 minutos.

Paso 5: Se deja reposar el sistema durante 24 horas. Después de este tiempo el sistema se separa en una fase “ligera” - orgánica y en una fase “pesada” – acuosa.

Paso 6: Se separan ambas fases por medio de pipeta y se ponen a secar en una estufa a 50°C durante 24 horas para la evaporación del solvente. Se obtienen materiales sólidos.

4.6.-Técnicas de caracterización

Se realizó la caracterización del material sólido obtenido de la fase ligera orgánica del método de nanoemulsión. Las distintas técnicas de caracterización comprobarían posteriormente que dicho material está constituido por las nanopartículas de $Cd_{1-x}Zn_xS$ embebidas en surfactante.

En la Tabla 11 se muestran las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo. Se especifican los equipos utilizados, la imagen de estos, el propósito de la técnica y las condiciones de operación. A continuación, se expone el método de preparación de las muestras para cada técnica de caracterización.

4.6.1.-Difracción de Rayos X

Se pesaron 0.15 gramos del sólido obtenido de la fase ligera orgánica. Se preparó una solución etanol – agua en una relación de volumen 1:1. Se realizaron cinco lavados para remover las moléculas de surfactante de los nanocristales. Cada lavado consistía en agregar 15 ml de la solución etanol-agua, agitar por 10 minutos, dejar reposar hasta observar un precipitado, luego remover la solución etanol-agua. Después del quinto lavado, se agrega el precipitado a un porta-muestras de vidrio, se coloca en la estufa para remover el líquido que queda. El porta-muestras con el precipitado se ingresan al difractómetro Bruker, D2 Phaser para realizar las mediciones.

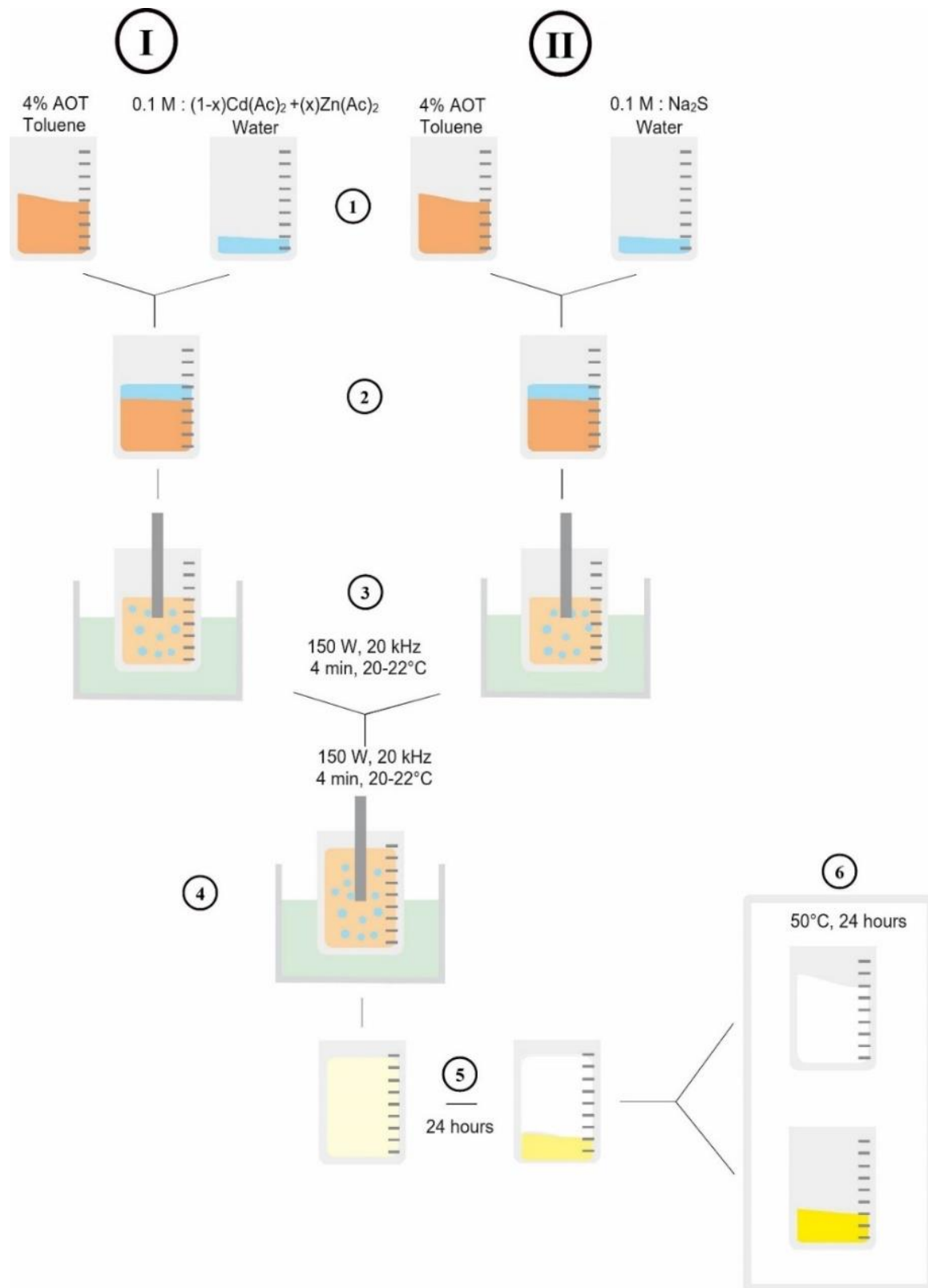


Figura 66. Método de nanoemulsión usado para la preparación de puntos cuánticos de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$.

4.6.2.-Microscopía Electrónica de Transmisión

Se prepara una solución de 0.1 g de sólido obtenido de la fase ligera orgánica en tolueno. Se adiciona una gota de esta solución a una rejilla de cobre con red de carbón (400 Mesh) y de 3 mm de diámetro de la marca Brand. Se deja secar a temperatura ambiente durante un día. Las rejillas son guardadas y son colocadas en el equipo Tecnai F30 FEI para realizar las mediciones.

4.6.3.-Espectroscopia de Absorción Atómica

Se pone a secar el sólido obtenido de la fase ligera orgánica durante dos días en estufa a 50°C. Luego se pesaron 0.15 gramos de dicho sólido. Se colocan 3 ml de ácido nítrico a los 0.15 gramos de sólido, se coloca en parilla a 90°C, se comienza a observar la emisión de vapores rojos, se deja en calentamiento hasta la eliminación total de vapores y líquido. Se observa un precipitado blanco. Se afora dicho precipitado blanco a 10 ml. Esta solución es ingresada al equipo Perkin Elmer Analyst 200 para realizar las mediciones. Previamente se realizan curvas de calibración para cadmio y zinc.

4.6.4.-Espectroscopia de Absorción de UV – Visible

Se prepara una solución de 2 g/L de sólido obtenido de la fase ligera orgánica en tolueno. Esta solución es colocada en una celda de cuarzo y medida en el equipo Varian Cary 50 Scan.

4.6.5.-Fotoluminiscencia

Se prepara una solución de 5 g/L de sólido obtenido de la fase ligera orgánica en tolueno. Esta solución es colocada en una celda de cuarzo y medida en un espectrofluorímetro modular con fuente de lámpara de Xenon 450 W (Newport 6279NS) y monocromador (Newport model 74125).

4.6.6.-Potencial Zeta

Se preparan soluciones 0.1 g/L de sólido obtenido de la fase ligera orgánica en tolueno. Las soluciones son colocadas en celdas de cuarzo y colocadas en el equipo Zetasizer Nano ZS cuarzo a 25 ° C.

4.7.-Conclusiones del capítulo: sección experimental y metodología



La metodología de este trabajo partió de la propuesta del alumno de maestría citado, del grupo de trabajo,¹¹⁹ en la cual se realiza la síntesis del semiconductor CdS por reacción de precipitación asistida por ultrasonido. En este trabajo se propuso inicialmente la síntesis de un semiconductor de solución sólida del tipo $Cd_{1-x}Zn_xS$ por reacción de co-precipitación asistida por ultrasonido, haciendo un análisis de los efectos de la potencia y tiempo de



sonicado, el objetivo era obtener nanopartículas de dicho semiconductor. Sin embargo, como se verá en el siguiente capítulo, los tamaños de las partículas obtenidas fueron más grandes que $1\mu\text{m}$ y no hay evidencia de que el cambio en la intensidad de ultrasonido tiene un efecto en la estructura o el tamaño del material. Por esta razón se buscaron metodologías alternativas para lograr la síntesis de nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$. El objetivo era encontrar una metodología que permitiese obtener nanopartículas y que hiciera uso de un equipo sonicador. A partir de una búsqueda bibliográfica se optó por la metodología de *co-precipitación* por vía de nanoemulsión, la cual no ha sido adoptada ampliamente y en cambio es usada por un número pequeño de grupos de investigación.¹⁰⁴

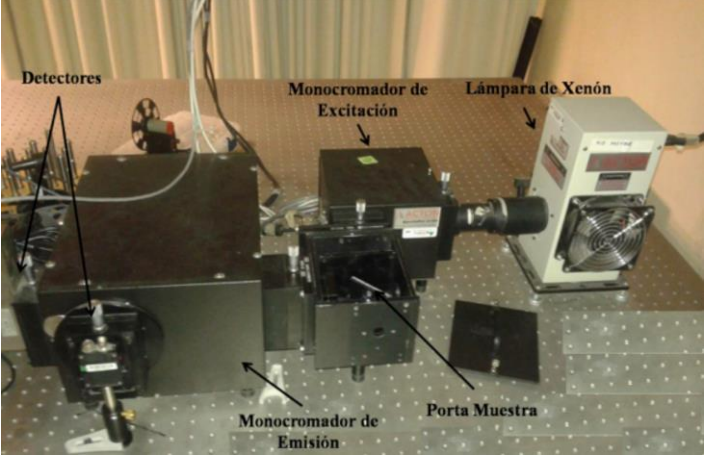

Debido al estado novedoso de la metodología, no existen procedimientos generales o específicos a seguir para la síntesis de nanopartículas por nanoemulsiones, y en su lugar existen artículos que han sintetizado nanopartículas de materiales inorgánicos, pero sin explicar el porqué de su metodología. En cambio, sí existe bibliografía que describe los principios para la formación de nanoemulsiones, como el de Mason³⁵ o Landfester¹². A partir de dichos estudios se puede proponer un sistema que contenga los componentes necesarios para la formación de la nanoemulsión, y de las reacciones químicas que deseamos se lleven al interior del sistema. Fue a partir de estas guías que se propuso el sistema de co-precipitación por nanoemulsión que se usa en este trabajo. Donde a partir de una serie de experimentos se encuentran las condiciones idóneas para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas, en nuestro caso nos enfocamos a determinar la fase orgánica, el porcentaje en peso del surfactante, la fracción de fase dispersa (ϕ) y la concentración inicial de las sales en la fase acuosa.

Finalmente se fijaron estas variables para concentrar el estudio en la síntesis de una serie de nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ y determinar sus propiedades.

Tabla 11. Técnicas y equipos de caracterización utilizadas en este trabajo.

Técnica de Caracterización	Equipo	Imagen	Propósito de Técnica	Condiciones de Operación
Difracción de Rayos X	D2 phaser (Bruker)		<p>Determinar fase cristalina e identidad química. Tamaño de Cristalito</p>	<p>K_{α} Cu (λ) = 1.54184 Å Mediciones a 25°C Θ: 10-80</p>
Microscopía Electrónica de Transmisión	Tecnai F30 FEI type GEG 300 keV		<p>Determinar tamaño de cristal, morfología y cristalinidad.</p>	<p>Voltaje 300 keV Modos de Operación usados: MET, MET alta resolución y Campo Zeta</p>

Técnica de Caracterización	Equipo	Imagen	Propósito de Técnica	Condiciones de Operación
Espectroscopía de Absorción Atómica	Perkin Elmer Analyst 200		Determinar composición de muestra y rendimientos.	Flama de Acetileno Zn: 1-20 ppm, $\lambda_{\text{abs}}=213 \text{ nm}$ Cd: 100-1000 ppm $\lambda_{\text{abs}}=326 \text{ nm}$
Absorción de UV - Visible	Varian Cary 50 Scan		Determinar espectro de absorción de la muestra. Calculo de Band Gap.	Celda de Cuarzo λ : 200-800 nm Temperatura Ambiente

Técnica de Caracterización	Equipo	Imagen	Propósito de Técnica	Condiciones de Operación
Fotoluminiscencia	Espectrofluorímetro Modular con fuente de lampara de Xenon 450 W (Newport 6279NS) y monocromador (Newport model 74125)		Determinar espectro de emisión de la muestra. Propiedades Luminiscentes	Celda de Cuarzo λ : 400-800 nm λ_{ext} : 385 nm Temperatura Ambiente
Potencial Zeta	Zetasizer Nano ZS		Determinar carga superficial de nanopartículas y estabilidad del coloide.	Celda de Cuarzo Temperatura: 25°C

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados principales del trabajo de investigación, es decir el material obtenido por co-precipitación asistida por ultrasonido simple y los 5 materiales obtenidos de los puntos cuánticos de $Cd_{1-x}Zn_xS$, preparados con una relación molar de $x= 0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1 , su caracterización, así como la discusión de los mismos resultados.

5.1.- Síntesis de $Cd_{1-x}Zn_xS$, por el método de co-precipitación asistida por ultrasonido

La caracterización estructural de las muestras de $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$ preparadas por el método de co-precipitación asistida por ultrasonido se midieron en un difractómetro Siemens D-500 con un tubo de rayos x con ánodo de cobre operado a 30kV y 20mA. Las muestras fueron nombradas como sigue:

Co 24 hr – reacción co-precipitación por 24 horas

Co 3hr – reacción co-precipitación por 3 horas

So 40% hr 1 – reacción de co-precipitación asistida con ultrasonido 40% durante 1 hora

So 60% hr 1 - reacción de co-precipitación asistida con ultrasonido 60% durante 1 hora

El difractograma de Co 24hr se comparó con la referencia de la base de datos del Power Diffraction File (PDF), (Figura 67). Los picos de la muestra coinciden con el cristal de $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ (PDF 01-079-6257). Estos cristales tienen un sistema cúbico y están relacionados con el CdS cúbico (PDF 00-042-1411). Los picos anchos de la muestra pueden representar un tamaño de grano pequeño. Sin embargo, en el trabajo de Villalobos Vilchez se mencionó que, si bien, se obtienen nanopartículas de CdS, la dispersión de tamaño es muy alta y además, tienden a formar agregados superiores a 100 nm.

Los difractogramas de la solución sólida de $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$ sintetizados por co-precipitación asistida con ultrasonido fueron comparados con los difractogramas de método co-precipitación para ver si existe una diferencia estructural. De las figuras 66 y 67, no se observa diferencia entre los dos difractogramas. Los picos se encuentran en la misma posición del ángulo 2θ , tienen la misma forma e intensidades. Por consiguiente, la estructura cristalina de las diferentes muestras es la misma.

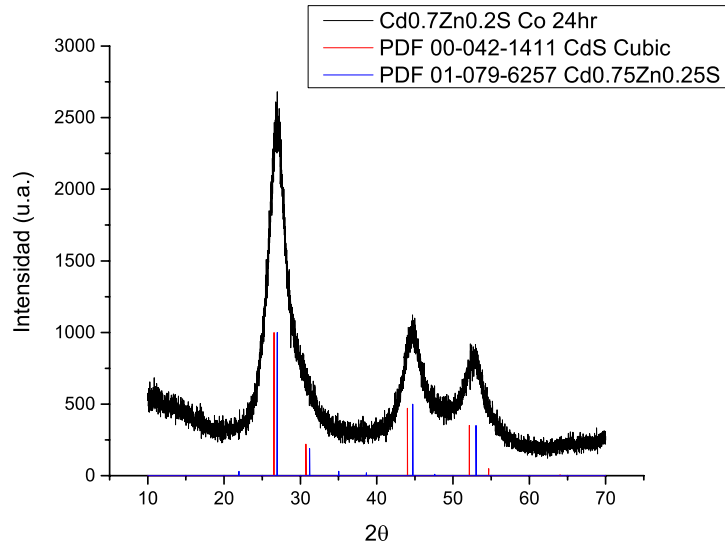


Figura 67. Difractograma de $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$ sintetizado por el método de co-precipitación por 24 horas y los picos característicos de CdS y $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ de la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD).

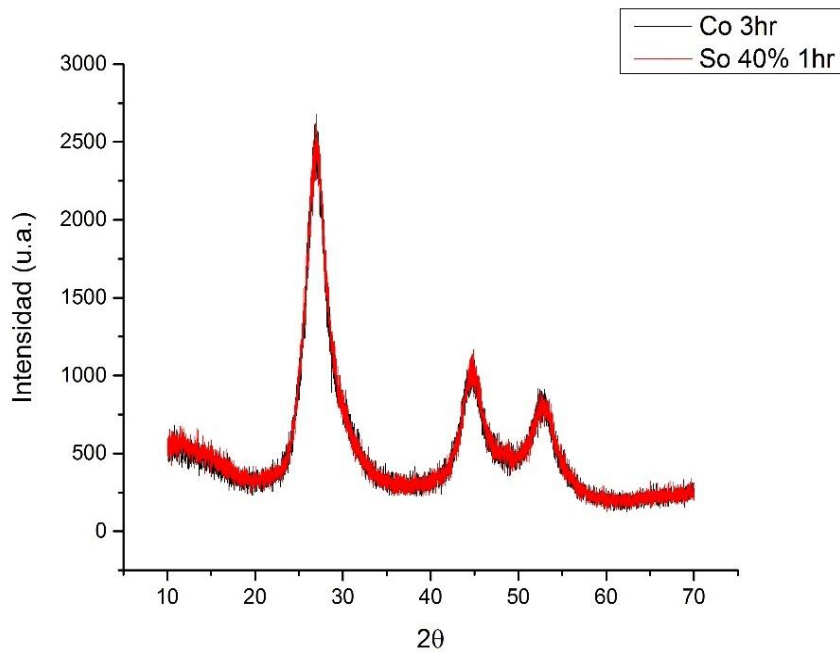


Figura 68. Difractogramas de las muestras sintetizadas por co-precipitación por 3 horas y co-precipitación asistida con ultrasonido 40% de la amplitud durante 1 hora.

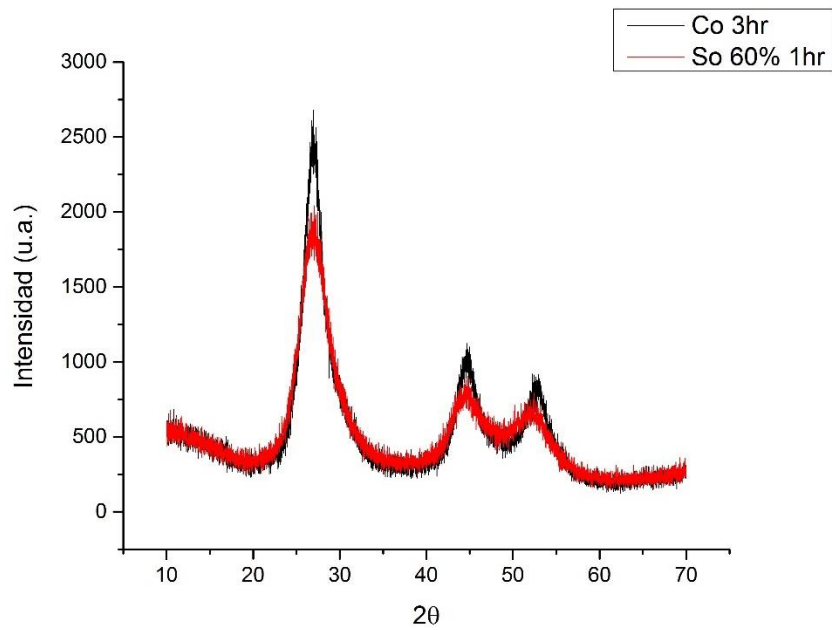


Figura 69. Difractogramas de las muestras sintetizadas por co-precipitación con 3 horas y co-precipitación asistida con ultrasonido 60% de la amplitud durante 1 hora.

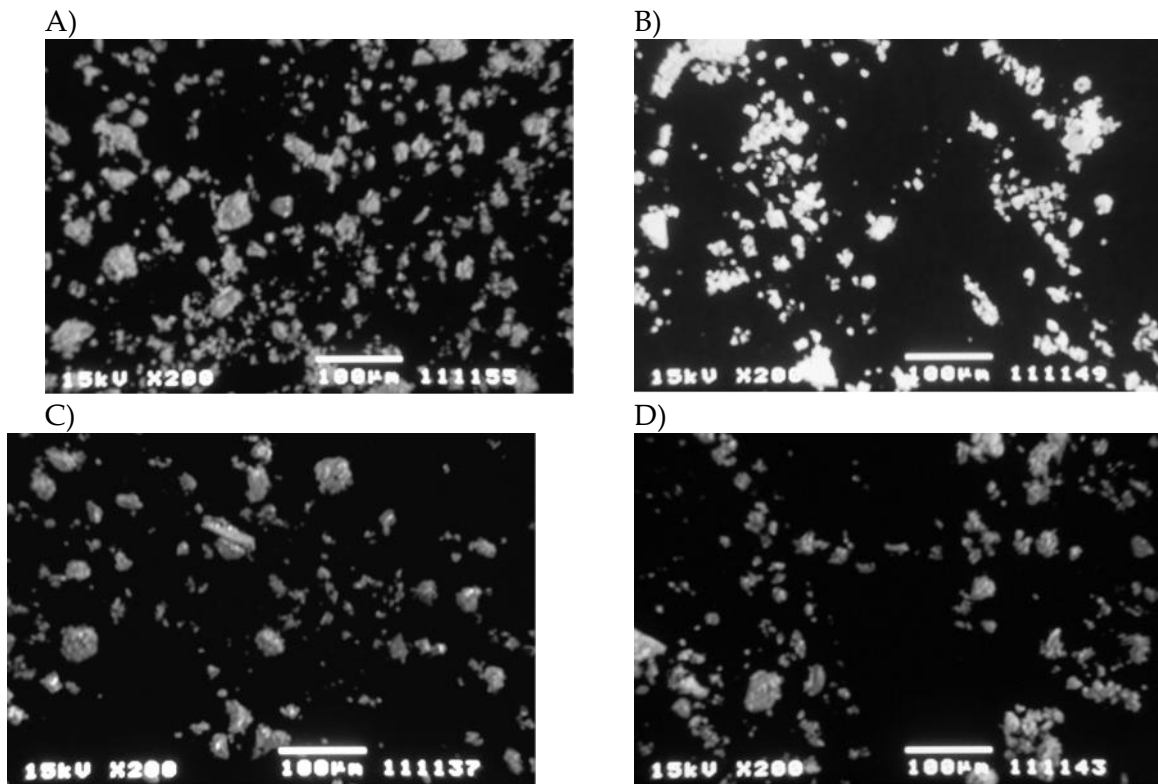


Figura 70. Micrografías tomadas en una escala de 100 micrómetros. A) - Coprecipitación 24 hr, B) 3 h Coprecipitación, C) Ultrasonido asistido al 40% D) Ultrasonido asistido al 60%.

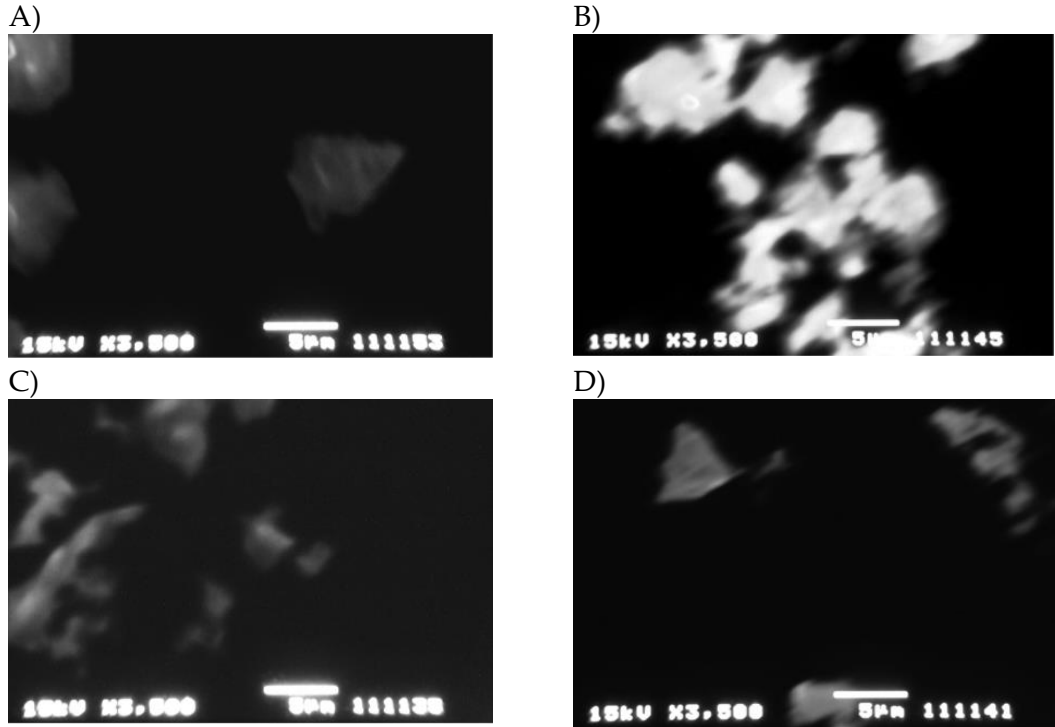


Figura 71. Micrografías tomadas en una escala de 5 micrómetros. A) - Coprecipitación 24 hr, B) 3 h Coprecipitación, C) Ultrasonido asistido al 40% D) Ultrasonido asistido al 60%.

Micrografías MEB fueron tomadas con el microscopio electrónico JEOL JSM-5300LV, que tiene una resolución máxima de 1 μm . De acuerdo a las micrografías tomadas de las muestras (Figura 70 y Figura 71). Estas partículas no parecen tener una morfología específica. Es probable que esto sea debido a la mencionada aglomeración y sinterizado de las partículas. El menor tamaño de partícula observado es de $\sim 5 \mu\text{m}$.

Los tamaños de las partículas obtenidos son más grandes que $1 \mu\text{m}$ y no hay evidencia de que el cambio en la intensidad de ultrasonido tiene un efecto en la estructura o el tamaño del material. Este resultado puede estar relacionado con la alta agregación presente en el sistema y aunque el ultrasonido rompe las partículas, estas volverán a agregarse cuando se la fuente del ultrasonido sea apagada. Para eliminar este efecto, podemos utilizar surfactantes, pero muy probablemente las partículas formadas no tendrán el mismo tamaño y forma. La síntesis por co-precipitación asistida con ultrasonido no parece ser un buen método para la generación de nanopartículas homogéneas. Por esta razón se buscaron metodologías alternativas para lograr la síntesis de nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$.

5.2.- Estudio del tiempo y frecuencia de sonicado en la síntesis de puntos cuánticos de CdS

Una vez establecida la metodología general del método de nanoemulsión asistida por ultrasonido. Se decidió por investigar el efecto del tiempo de sonicación y la frecuencia de la sonda ultrasónica en las propiedades ópticas del CdS.

El parámetro del tiempo de sonicación es de importancia para la formación y homogeneización de las nanoemulsiones. De acuerdo a Landfester,¹²⁰ al inicio de la homogeneización, la polidispersidad de las gotas sigue siendo bastante alta, pero a través de procesos constantes de fusión y fisión inducidos por el ultrasonido, el tamaño y la polidispersidad disminuyen hasta que la nanoemulsión alcanza un estado estacionario. Después de un tiempo de sonicado determinado, el estado de la nanoemulsión no cambiará, este tiempo está en el rango de 2 a 30 minutos en general,¹²⁰ el tiempo preciso dependerá del sistema usado, la fuente de ultrasonido utilizada, con especial atención a los parámetros de frecuencia y potencia.

Se investigaron las fuentes de ultrasonido a las que se tuvo acceso durante el proyecto de doctorado. La nomenclatura usada para las fuentes de sonicado son:

- Baño 1, baño ultrasónico MUC-38, 40 kHz y 600 Watts.
- Baño 2, baño ultrasónico JP -4890, 40 kHz y 160 Watts.
- Sonda, sonda ultrasónica SONICS VCX-500, 20 kHz y 500 Watts.

Los tiempos escogidos para los baños fueron de 30 minutos, esto debido a que los baños cuentan con menor potencia de sonicación que las sondas, por lo cual se recomienda un tiempo mínimo de 30 minutos para la formación de la nanoemulsión.¹²⁰ Los tiempos escogidos para la sonda son de 2, 4 y 15 minutos, las sondas cuentan con una mayor potencia de sonicación y su acción está centrada en un pequeño volumen, por lo cual se requieren de menores tiempos de sonicado para alcanzar un estado homogéneo de la nanoemulsión. ¹²⁰

En la Figura 72 se muestran las nanoemulsiones con las fases ligeras y fases pesadas obtenidas de los experimentos de CdS en sonda con los tres tiempos utilizados. En esta figura se aprecia que no es posible distinguir una diferencia de color entre las muestras.

Para la caracterización óptica de las muestras se dispersaron 5 g/L de pasta de fase ligera en tolueno. En la Figura 73 se muestran los espectros de absorción de las dispersiones de CdS en tolueno sintetizadas en baño y sonda ultrasónica. Para las muestras preparadas con la sonda ultrasónica se observa el borde de absorción a 525 nm para 2 minutos, 500 nm para 4 minutos y 480 nm para 15 minutos, donde es evidente el corrimiento al azul durante mayor tiempo de sonicación. La muestra preparada en el baño 1 a 30 minutos tiene un borde de absorción a 475 nm y la muestra en el baño 2 tiene un borde de absorción a 505 nm. En todas las muestras se observa un corrimiento al azul respecto al valor de referencia de 586 nm para CdS macroscópico,⁸² el corrimiento al azul es evidencia del confinamiento cuántico.

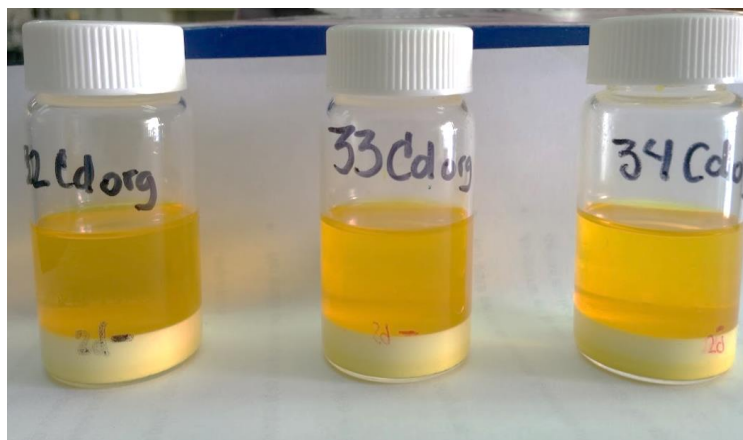


Figura 72. Imágenes bajo luz solar de muestras de CdS preparadas en sonda a 2, 4 y 15 minutos de sonicado.

La muestra de CdS del baño 1 tiene un mayor corrimiento al azul que la del baño 2, esto es debido a la mayor potencia del baño 1, 600 W, comparado con la potencia del baño 2, de 160 W. La muestra preparada en la sonda a 15 minutos tiene un corrimiento al azul casi idéntico al de la muestra del baño 1 a 30 minutos, esto se debe a que la potencia que suministra la sonda es sobre un volumen reducido, mientras que el baño ultrasónico es sobre un volumen mayor, la muestra más el volumen de agua que se encuentra dentro del baño.

La Figura 74 se muestran los espectros de emisión de las partículas de CdS en tolueno sintetizadas en baño y sonda ultrasónica. Las muestras fueron excitadas a 385 nm, en la región Ultravioleta. Todas las muestras presentan dos picos de emisión. El pico I corresponde a la emisión directa de banda, la cual se encuentra en el intervalo del azul (425-475 nm) con una estrecha distribución y el pico II corresponde a las emisiones de trampa en el intervalo de amarillo a rojo (550-650 nm) con una amplia distribución.

Las muestras que presentan la mayor intensidad son las preparadas por la sonda a 2 y 4 minutos. Donde la relación del pico I a pico II es aproximadamente de 1.25. Las muestras de la sonda a 15 minutos y el baño 2 a 30 minutos presentan una relación de pico I a pico II de 0.75. La muestra del baño 1 a 30 minutos presenta una relación de pico I a pico II de 0.5. Se observa que a mayores tiempos las emisiones del pico I disminuyen, estas emisiones de banda directa están relacionadas con arreglos ideales cristalinos, es decir entre mayor sea la proximidad del arreglo cristalino real al ideal, habrá una mayor emisión de banda directa.⁵⁵ Mayores tiempos de sonicado equivalen a aplicar una mayor cantidad de fuerza de cizallamiento a los nanocristales recién formados, esta fuerza de cizallamiento adicional puede modificar la estructura cristalina e introducir defectos a la estructura.¹²¹

Esta serie de resultados son interesantes y existe la posibilidad de ahondar en su investigación. No obstante, en el proyecto doctoral se decidió centrar el estudio en los materiales de soluciones sólidas de $Cd_{(1-x)}Zn_xS$, y se determinó usar el tiempo de 4 minutos con la sonda ultrasónica para la preparación de las soluciones sólidas.

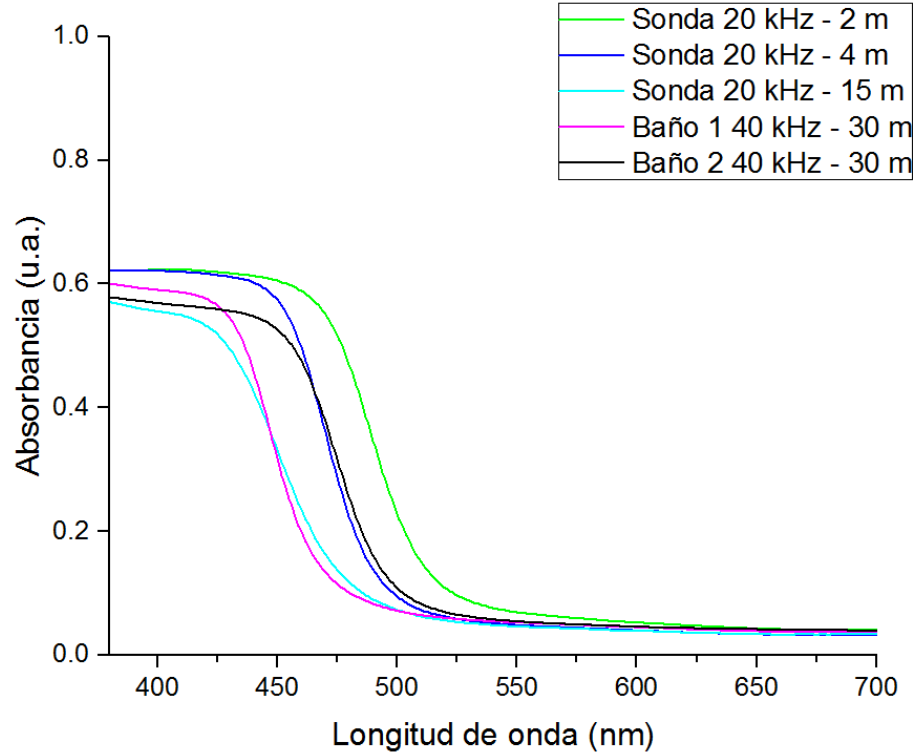


Figura 73. Espectros de absorción de muestras de CdS dispersas en tolueno sintetizadas en baño y sonda ultrasónica.

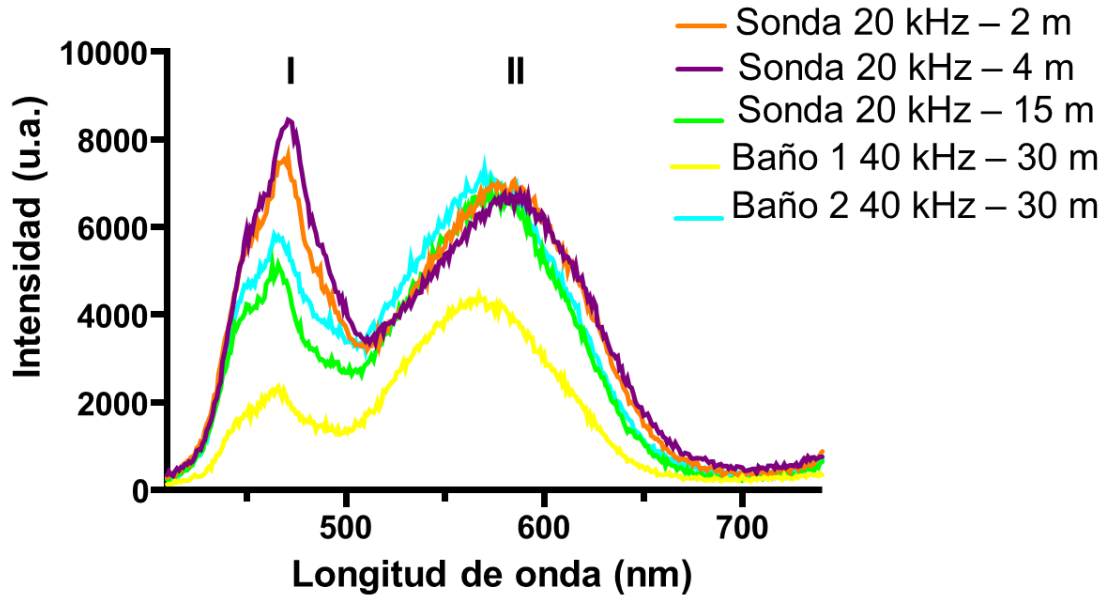


Figura 74. Espectros de emisión de muestras de CdS dispersas en tolueno sintetizadas en baño y sonda ultrasónica, con $\lambda_{ext}=385$ nm.

5.3.- Experimentos y Resultados Adicionales

El método de nanoemulsión asistido por ultrasonido propuesto en este trabajo doctoral es un método de síntesis que posee una gran cantidad de variables con las cuales trabajar. A continuación, menciono las principales variables del método de síntesis:

- Fase orgánica
- Surfactante
- Concentración de Surfactante
- Relación volumétrica entre fase acuosa y fase orgánica
- Precursores
- Concentración de Precursores
- Temperatura del sistema
- Fuente de sonicado (frecuencia y potencia)
- Tiempo de sonicado
- Procedimientos post - síntesis

Durante el proyecto doctoral y en el periodo que se puso a punto la técnica, se realizaron varios experimentos de evaluación de parámetros. Las muestras obtenidas de estos experimentos no se caracterizaron de un modo formal, pero el resultado de los experimentos fue importante para observar y aprender del sistema de nanoemulsión.

Entre los experimentos adicionales realizados, fueron los siguientes:

- Surfactantes: Copolímero estadístico (90% estireno – 10% ácido acrílico), Pluronic P-123 y PVP (Polivinilpirrolidona).
- Precursores de sulfuro: tiourea y tiosulfato de sodio.
- Precursores de sales metálicas: acetatos y sulfatos.

Los tres surfactantes usados son de tipo polimérico, tanto el copolímero estadístico y el Pluronic P-123 (co polímero de bloque con unidades de poli(óxido de propileno) y poli(óxido de etileno), tienen un valor de HLB menor a 10, por lo cual son lipofílicos y son aptos para ser usados en el método de nanoemulsión. El PVP tiene un valor de HLB mayor a 10 y es hidrofílico, este tipo de surfactante no es recomendado en la formación de nanoemulsiones del tipo w/o, no obstante este polímero ha sido utilizado para darle una mayor solubilidad en medios acuosos a las nanopartículas,¹²² esta fue la razón de su uso.

En la Figura 75 se muestra el aspecto del material obtenido haciendo uso de los distintos surfactantes con CdS. La primera conclusión que se obtiene es que el método de nanoemulsión es versátil, ya que independientemente del surfactante usado, se lograron obtener nanoemulsiones estables y obtener un material híbrido. Una segunda conclusión es que dependiendo del surfactante usado las propiedades físico – químicas del material serán distintas, como se mencionó anteriormente, no se realizó una caracterización formal de los

materiales, sin embargo, el aspecto macroscópico de estos difiere, por ejemplo, el material A es de una consistencia plástica y no se dispersa en medios orgánicos o acuosos. El material B y C tienen un aspecto similar, sin embargo, el material B se dispersa fácilmente en medios orgánicos, pero no acuosos, mientras que el material C se dispersa en medios acuosos, pero no orgánicos. Este tipo de materiales híbridos son interesantes, y es recomendable extender la investigación en estos.

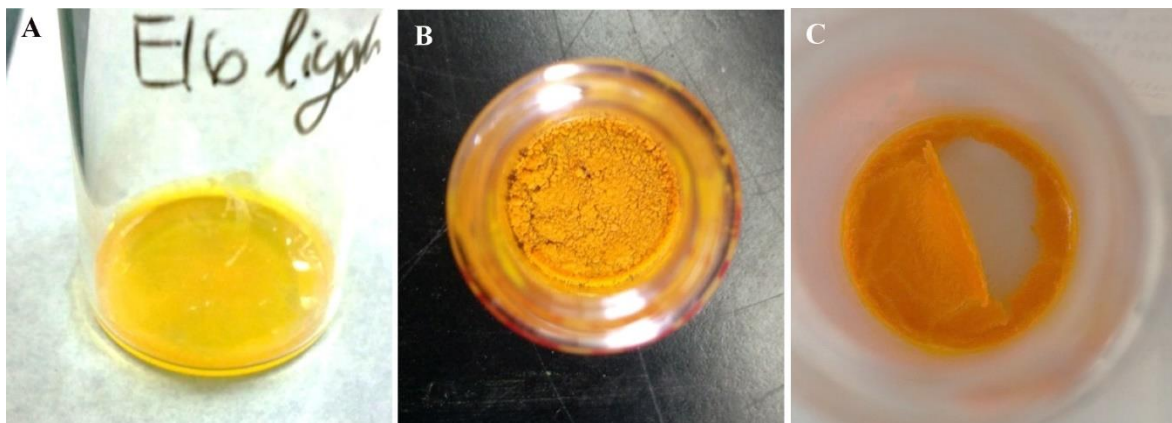


Figura 75. Aspecto de materiales de CdS con distintos surfactantes poliméricos, A) Copolímero estadístico (90% estireno – 10% ácido acrílico), B) Pluronic P-123 y C) PVP (Polivinilpirrolidona).

Los precursores de Sulfuro usados en los experimentos adicionales son tiourea y tiosulfato de sodio. El interés en usar distintas fuentes de este precursor es la posibilidad de controlar la liberación del ion S^{2-} al medio de reacción, y de este modo obtener nanocristales con mejores propiedades.^{123,124} Algunos estudios hacen uso de tiourea o de tiosulfato de sodio como fuente de sulfuro alternativa al sulfuro de sodio, mencionando que obtienen mejores propiedades en los nanocristales, en especial la ausencia de defectos cristalinos, respecto al uso del sulfuro de sodio.^{124,125}

En los experimentos realizados no se observó la formación de CdS con el uso de los precursores de tiourea o tiosulfato de sodio en el método de nanoemulsión usado en este trabajo. Se realizaron sonicaciones de hasta 30 minutos en sonda ultrasónica, pero al final de la reacción no hubo cambio de coloración, a diferencia del uso del sulfuro de sodio como precursor.

5.4.-Síntesis de $Cd_{1-x}Zn_xS$, por el método de nanoemulsión asistida por ultrasonido

5.4.1.-Análisis elemental

Se muestran los resultados obtenidos de la caracterización por espectroscopia de absorción atómica para las muestras sólidas de $Cd_{1-x}Zn_xS$ para determinar el contenido de cadmio y zinc, así como los cálculos del rendimiento de síntesis.

Determinación de contenido de cadmio – zinc

Se realizaron curvas de calibración de cadmio y de zinc para la espectroscopia de absorción atómica. Para contenido de zinc se prepararon las soluciones estándar de 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2, 3, 4, 10, 15 y 20 ppm de zinc y se midió la absorción a la longitud de onda de 213 nm. La Figura 76 muestra la curva de calibración para zinc, así como la ecuación obtenida por regresión lineal y el coeficiente de regresión lineal. El valor del coeficiente es mayor a 0.99 por lo cual tenemos la certeza de que dicho modelo lineal puede ser aplicado a valores de absorbancia intermedios para calcular el contenido de zinc de las muestras problema.

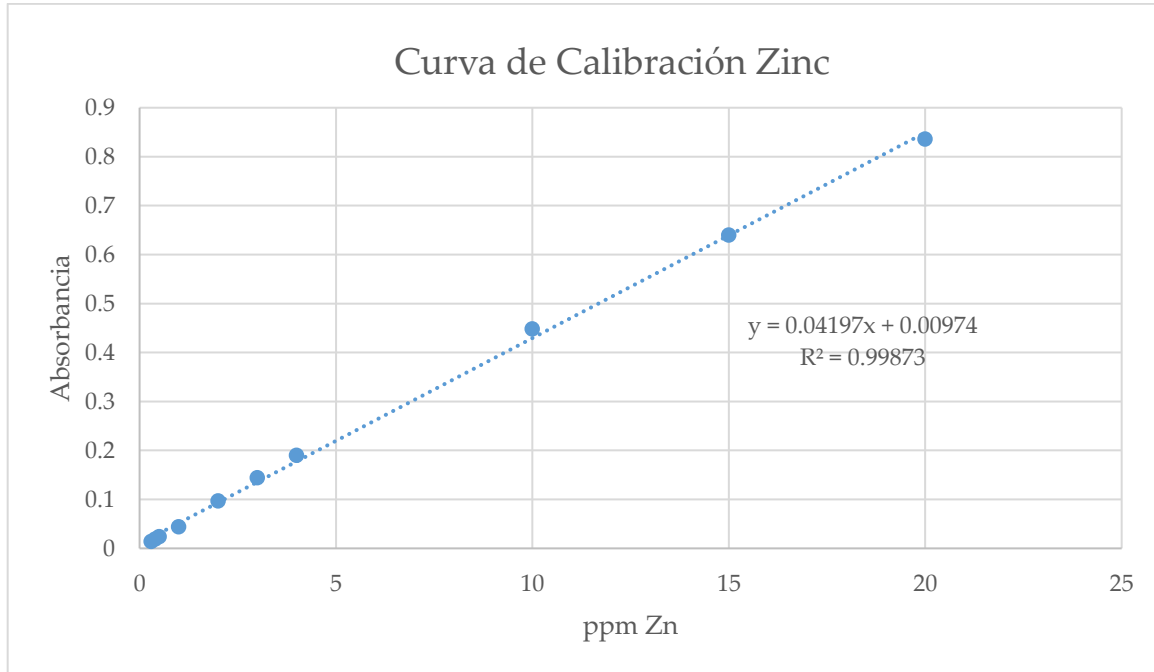


Figura 76. Curva de calibración de zinc para espectroscopia de absorción atómica.

Para determinar el contenido de cadmio se prepararon las soluciones estándar de 200, 300, 400, 500, 700, 900 y 1000 ppm de cadmio y se midió la absorción a la longitud de onda de 326 nm. La Figura 77 muestra la curva de calibración para cadmio, así como la ecuación obtenida por regresión lineal y el coeficiente de determinación. El valor del coeficiente de determinación es mayor a 0.99 por lo cual tenemos la certeza de que dicho modelo lineal puede ser aplicado a valores de absorbancia intermedios para calcular los ppm de Cadmio.

En la Tabla 12 se muestran las absorbancias medidas para Cd y Zn para las 5 muestras de $Cd_{1-x}Zn_xS$. Las muestras de Zinc se diluyeron al 20% para que los rangos de absorción estuvieran dentro del rango de la curva de calibración. Se realizaron tres mediciones por muestra problema, con una desviación ± 0.002 . Se usaron las ecuaciones obtenidas de las curvas de calibración para calcular las ppm de Cadmio y Zinc de las soluciones originales.

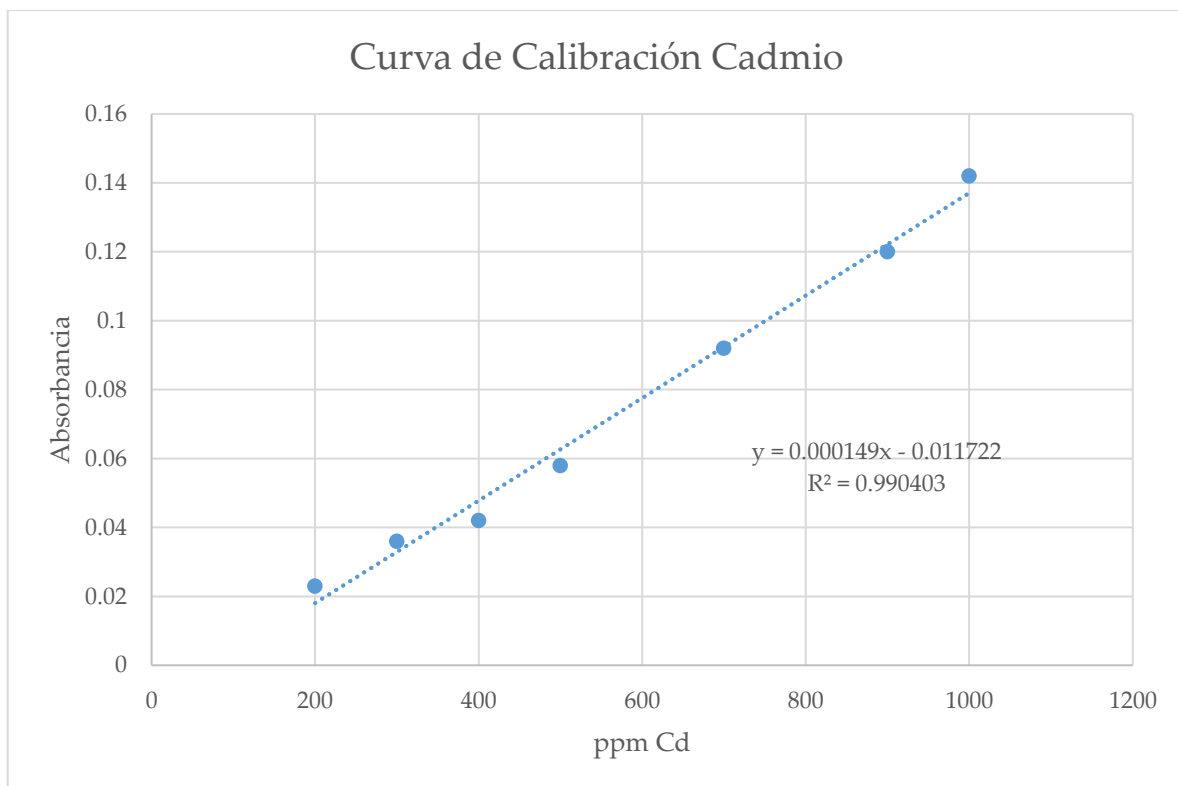


Figura 77. Curva de calibración de cadmio para espectroscopia de absorción atómica.

Tabla 12. Absorbancias medidas de Cd y Zn para las 5 muestras de Cd_{1-x}Zn_xS.

	Absorbancia Cd	Absorbancia Zn, Dilución 1:20	ppm Cd	ppm Zn
CdS	0.083	0	635.71	0
Cd _{0.75} Zn _{0.25} S	0.062	0.173	494.77	77.79
Cd _{0.50} Zn _{0.50} S	0.033	0.317	300.14	146.41
Cd _{0.25} Zn _{0.75} S	0.02	0.419	212.89	195.02
ZnS	0	0.593	0	277.94

Para determinar los moles de cadmio y zinc de solución inicial se hace uso de la siguiente ecuación.

$$\text{Moles Metal} = \frac{\text{ppm Metal} \cdot \text{Volumen inicial}}{\text{Peso Molecular Metal}} \quad (17)$$

El cálculo de la cantidad de moles de cadmio y zinc en una solución de 10 ml se realizó utilizando la ecuación 28; se conoce que ppm = mg/L, volumen inicial = 10 ml = 0.01L, $PM_{Cd}=112.411\text{g/mol}$ y $PM_{Zn}=65.409\text{g/mol}$

$$\text{Moles Cd} = \text{ppm Cd} \cdot \frac{1\text{ g}}{1000\text{ mg}} \cdot 0.010\text{L} \cdot \frac{1\text{ mol}}{112.411\text{ g}}$$

$$\text{Moles Zn} = \text{ppm Zn} \cdot \frac{1\text{ g}}{1000\text{ mg}} \cdot 0.010\text{L} \cdot \frac{1\text{ mol}}{65.409\text{ g}}$$

Con ambas ecuaciones se calcula la cantidad de moles de cadmio y zinc en una solución de 10 ml con 0.15 gramos de muestra sólida. A partir de los moles se puede determinar la relación molar cadmio – zinc. Estos resultados se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Moles de cadmio y zinc en una solución de 10 ml con 0.15 gramos de muestra sólida. Así como la relación molar experimental de cadmio – zinc.

Relación molar de preparación	Moles Cd	Moles Zn	% mol Cd	% mol Zn	Relación Molar Experimental
CdS	5.65×10^{-5}	0	1	0	CdS
$Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$	4.40×10^{-5}	1.18×10^{-5}	0.784	0.216	$Cd_{0.78}Zn_{0.22}S$
$Cd_{0.50}Zn_{0.50}S$	2.67×10^{-5}	2.23×10^{-5}	0.543	0.456	$Cd_{0.54}Zn_{0.46}S$
$Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$	1.89×10^{-5}	2.98×10^{-5}	0.388	0.611	$Cd_{0.39}Zn_{0.61}S$
ZnS	0	4.24×10^{-5}	0	1	ZnS

La relación molar de preparación de Cd:Zn difiere de la composición atómica medida, como se muestra en la Tabla 13. Las nanopartículas de $Cd_{1-x}Zn_xS$ preparadas por la precipitación simultánea de los iones de Cd^{2+} y Zn^{2+} , tienen un mayor contenido de cadmio en comparación al zinc. Este comportamiento puede explicarse si se consideran los productos de solubilidad del CdS y ZnS. Con, $K_{ps,CdS} = 1,4 \times 10^{-29}$, $K_{ps,ZnS} = 1 \times 10^{-23}$, ya que el producto de solubilidad del CdS es menor que el del ZnS, la concentración de iones residuales de Zn^{2+} es mayor que la de iones de Cd^{2+} , y por lo tanto, las partículas formadas se vuelven más ricas en Cd respecto a la composición de la alimentación.¹²⁶ Los distintos estudios realizados en la preparación de soluciones sólidas $Cd_{1-x}Zn_xS$ obtienen resultados

similares en que la composición de cadmio es mayor a la de alimentación, tanto en medio acuoso,^{16,17,127} como orgánico.²⁸⁻³⁰

5.4.2.-Rendimiento de síntesis

El rendimiento de la síntesis se puede calcular a partir de la ecuación 29:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{moles experimentales producto}}{\text{moles teóricos producto}} \times 100 \quad (29)$$

Los moles teóricos de producto son iguales al número de moles que se encuentran en 3.75 ml de una solución 0.1M, por lo tanto 0.000375 moles.

Para obtener los rendimientos de síntesis de los materiales se utiliza la cantidad de moles determinada experimentalmente en 10 ml de solución por la técnica de absorción atómica (Tabla 13). En la Tabla 14 se especifica la cantidad de fase sólida pesada para la preparación de los 10 ml de solución para la técnica de absorción atómica. También se muestra las cantidades pesadas de fase sólida total de la síntesis. Para determinar la cantidad de moles totales de cada muestra, se considera que la fase sólida es homogénea y por lo tanto los resultados para la masa total son proporcionales a los 0.15 gramos de muestra con los que se determinaron los moles experimentalmente. Estos resultados se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Valores para la determinación de los rendimientos de síntesis.

Material	Mol es en 10 ml	Peso Fase Sólida en 10 ml (gr)	Peso Fase Sólida Total (gr)	Moles Totales	Rendim ie-nto (%)	Concentrac io-nes Producto (mM)
CdS	5.65 $\times 10^{-5}$	0.14 98	0.76 88	2.90 $\times 10^{-4}$	77	11.5
Cd _{0.78} Zn _{0.22} S	5.59 $\times 10^{-5}$	0.14 84	0.75 62	2.84 $\times 10^{-4}$	76	11.4
Cd _{0.54} Zn _{0.46} S	4.90 $\times 10^{-5}$	0.14 59	0.71 35	2.40 $\times 10^{-4}$	64	9.6
Cd _{0.39} Zn _{0.61} S	4.87 $\times 10^{-5}$	0.14 89	0.72 73	2.38 $\times 10^{-4}$	63	9.5
ZnS	4.25 $\times 10^{-5}$	0.15 34	0.74 38	2.06 $\times 10^{-4}$	55	8.25

Los rendimientos obtenidos se consideran buenos respecto a lo que se obtendría en una síntesis del tipo de microemulsión, ya que se sintetiza de 12 a 8 veces más cantidad de producto respecto al mejor rendimiento reportado de microemulsión para síntesis de CdS, el cual es de 1mM de producto en solución final.¹²⁸ En cambio, si se consideran rendimientos más típicos en el método de microemulsión los cuales van de 0.1 a 0.8 mM,^{112,129-133} se puede decir que el método presentado en este trabajo produce de 24 a 16 veces más cantidad de producto respecto al método de microemulsión.

El rendimiento se basa en las nanopartículas que se encuentran dispersas en la fase orgánica. Como se menciona en el método de preparación, siempre se obtiene una fase ligera orgánica y una fase pesada acuosa, ambas fases contienen el compuesto inorgánico. De acuerdo a las propiedades observadas de la fase pesada, se hace la hipótesis que el material que se encuentra en dicha fase es de mayor tamaño al de la fase ligera y/o que no está debidamente estabilizado por las moléculas de surfactante.

Se observa un mayor rendimiento para los compuestos con un mayor contenido en cadmio, esta diferencia puede ser explicada en parte por los productos de solubilidad del cadmio y del zinc, de acuerdo a estos productos de solubilidad la formación de CdS es favorecida respecto a la formación de ZnS. Esto está relacionado con la velocidad de formación de los compuestos, donde la velocidad de formación de ZnS es menor a la de CdS. Esta diferencia en velocidades de crecimiento puede afectar la adsorción de las moléculas del surfactante y en última instancia el tamaño que alcance el nanocrystal formado. Esto puede afectar el tamaño de partículas obtenidas, con la posibilidad de que la formación de nanopartículas de ZnS se obtengan un número mayor de partículas de tamaños grandes.

Se realizaron las mediciones de pesos de las fases pesadas de las distintas muestras, donde se obtiene que el peso de la fase pesada seca es mayor para los compuestos con un mayor contenido de zinc, lo que parcialmente demostraría que hay un mayor contenido de material inorgánico en la fase pesada que contiene zinc. Para la confirmación de esta hipótesis es necesario realizar una caracterización, tanto de la fase ligera, como de la fase pesada, además de realizar las mediciones en una mayor cantidad de muestras para generar evidencia estadística.

5.5.-Estructura Cristalina y tamaño de cristalito

Los difractogramas de los polvos de $Cd_{1-x}Zn_xS$, así como las señales del Power Diffraction File del sulfuro de cadmio Hawleyita estructura cúbica (PDF-10-0454) y el del sulfuro de zinc esfalerita estructura cúbica (PDF-05-0566) se muestran en la Figura 78. Los difractogramas de las muestras se caracterizan por tres picos anchos bien definidos. Las posiciones de los picos de las muestras de CdS y ZnS coinciden con las posiciones de los patrones del PDF del CdS y ZnS con estructura cúbica. Los tres picos de difracción corresponden a los planos (111), (220) y (311) de la fase de zinc – blenda. La posición de los

picos de difracción va hacia ángulos de Bragg θ mayores con el incremento del contenido de Zinc. Dicho incremento en el ángulo de Bragg es evidencia de que átomos de Zinc se incorporan gradualmente en la red del CdS, llevando a la formación de una solución sólida de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, y una disminución del tamaño del parámetro de la red.³⁰ Razones adicionales de la formación de la solución sólida $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ son expuestas en la sección: Soluciones sólidas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$.

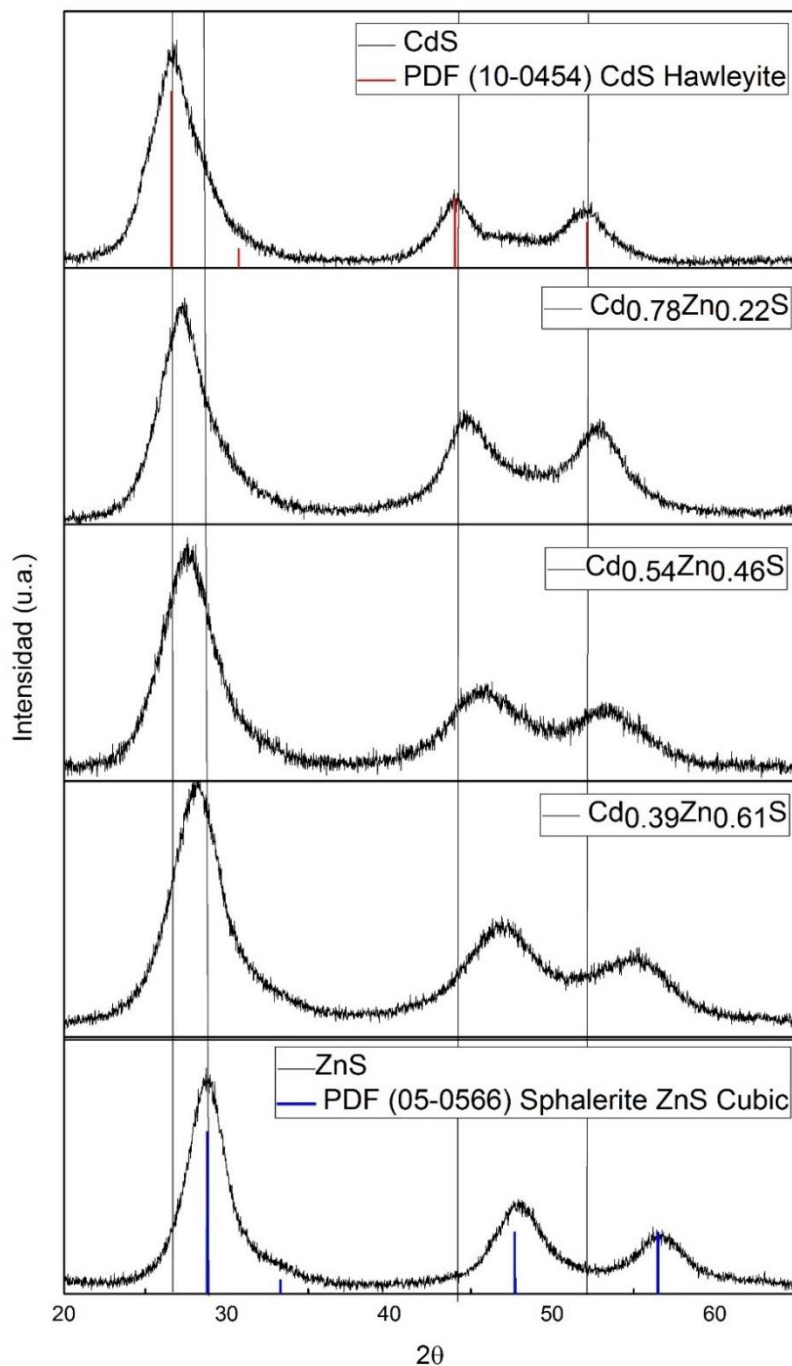


Figura 78. Difractogramas de las muestras de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$.

Un sólido policristalino está formado por agregados de pequeños cristales, llamados *granos* o *cristalitos*, unidos entre sí por delgadas capas de sólido amorfo. El ensanchamiento de los picos de difracción ocurre cuando el tamaño del grano o cristalito es menor a 100 nm. En una muestra se puede calcular el tamaño promedio de estos cristalitos a partir de la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (30)$$

Donde D es el tamaño medio de cristalito, β es la anchura total a la mitad del máximo (FWHM) de la difracción del pico (111) expresado en radianes, λ es la longitud de onda del rayo X, en este caso $K\alpha$ Cu (λ) = 1.54184 Å, θ es la posición de la difracción del pico (111) y K es un factor de forma adimensional, con un valor de 0.9 para nanopartículas esféricas. Los resultados del diámetro obtenido con la ecuación de Scherrer se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Diámetro calculado de cristalito de soluciones sólidas de Cd_{1-x}Zn_xS por la ecuación de Scherrer.

Muestra	Diámetro (nm)
CdS	4.2
Cd _{0.78} Zn _{0.22} S	4.2
Cd _{0.54} Zn _{0.46} S	4.0
Cd _{0.39} Zn _{0.61} S	4.2
ZnS	5.2

Como puede observarse en esta tabla, el tamaño de los cristalitos promedio calculado de las nanopartículas sintetizadas esta entre 4 y 5 nm por la fórmula Scherrer.

Es importante mencionar que la ecuación de Scherrer da información del tamaño mínimo de cristalito que hay en la muestra, pero este valor no es equivalente a un tamaño de nanopartícula, debido a que puede ser un material policristalino del orden de micras y que esté formado por un conjunto de cristalitos nanométricos que se encuentren aglomerados y/o sinterizados. Varias publicaciones usan erróneamente el dato obtenido de la ecuación de Scherrer como evidencia de la obtención de nanopartículas de cierto tamaño.¹³⁴⁻¹³⁶ Sin embargo, es necesaria la caracterización por imágenes de microscopía para la confirmación de la obtención de nanopartículas independientes y no pertenecientes a aglomerados o a un policristal.

Las micrografías deben hacerse a distintas escalas para demostrar que no existen partículas mayores a ciertos tamaños, por ejemplo, que se obtengan nanopartículas menores a 10 nm, pero que también se obtengan nanopartículas mayores a los 50, 100 o incluso 1000 nm. Esto es lo que usualmente ocurre para metodologías up – down, o en aquellas que no se usa un adecuado sistema de estabilización de las nanopartículas.¹³⁷

Para determinar si las nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ forman soluciones sólidas homogéneas se usa la ley de Vegard. Esta ley establece que para que exista una solución sólida homogénea se debe de cumplir una relación lineal entre el parámetro de red y la composición química de las aleaciones.⁸⁰

La Figura 79 muestra la relación entre el parámetro de red, a , de cada composición de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ calculado a partir del pico de difracción (111) (Figura 78) y la composición de zinc, x , determinado por espectroscopia de absorción atómica (Tabla 13). Las muestras de $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{S}$ y $\text{Cd}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{S}$ están en conformidad con la ley de Vegard, por lo que estas muestras forman una solución sólida homogénea. La muestra $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$ no está en conformidad con la ley de Vegard, el valor del parámetro de red, a , calculado es menor que el predicho por la ley de Vegard con el mismo contenido de Zinc. La desviación de la relación lineal de la ley de Vegard indica que la muestra $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$ no es una solución sólida homogénea, y en su lugar tienen una estructura heterogénea, posiblemente con un núcleo rico en cadmio y una corteza rica en zinc. Este tipo de estructuras fueron obtenidas en el trabajo de Ouyang,³⁰ donde los compuestos obtenidos también se alejan de lo predicho por la ley de Vegard.

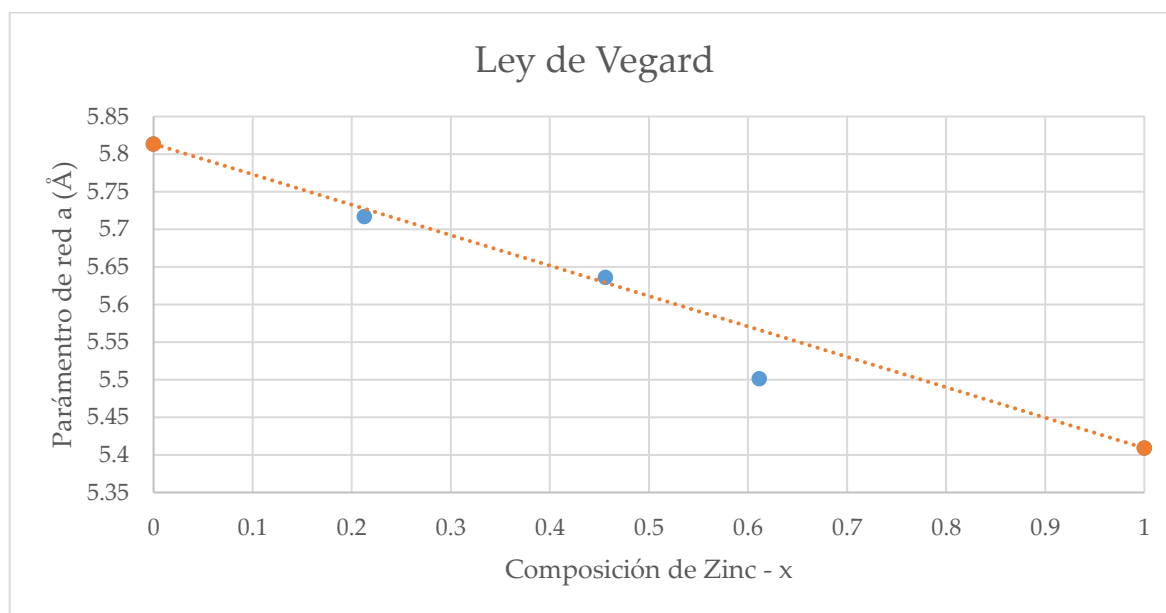


Figura 79. Parámetro de red a de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ contra composición molar de zinc determinada por espectroscopia de absorción atómica. La línea punteada representa la relación lineal predicha por la ley de Vegard

5.6.-Tamaño y morfología de nanopartículas

El tamaño y la morfología de las partículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ se determinaron mediante el uso de la microscopía electrónica de transmisión. Las microscopías de las partículas de CdS , $\text{Cd}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{S}$ y $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$ se muestran en la Figura 80. En todas las muestras se observan

aglomerados de nanopartículas embebidos en el surfactante, AOT, como se puede ver en las imágenes, no hay nanopartículas individuales con tamaños superiores a 10 nm, lo que sugiere una pequeña distribución de tamaño. Las micrografías de alta resolución muestran nanocristales individuales con un tamaño de diámetro entre 4 - 5 nm, se observan franjas del ordenamiento cristalino. Estos resultados están en acuerdo con el tamaño medio de cristalito calculado de los patrones de difracción de rayos X y la ecuación de Scherrer descritos anteriormente.

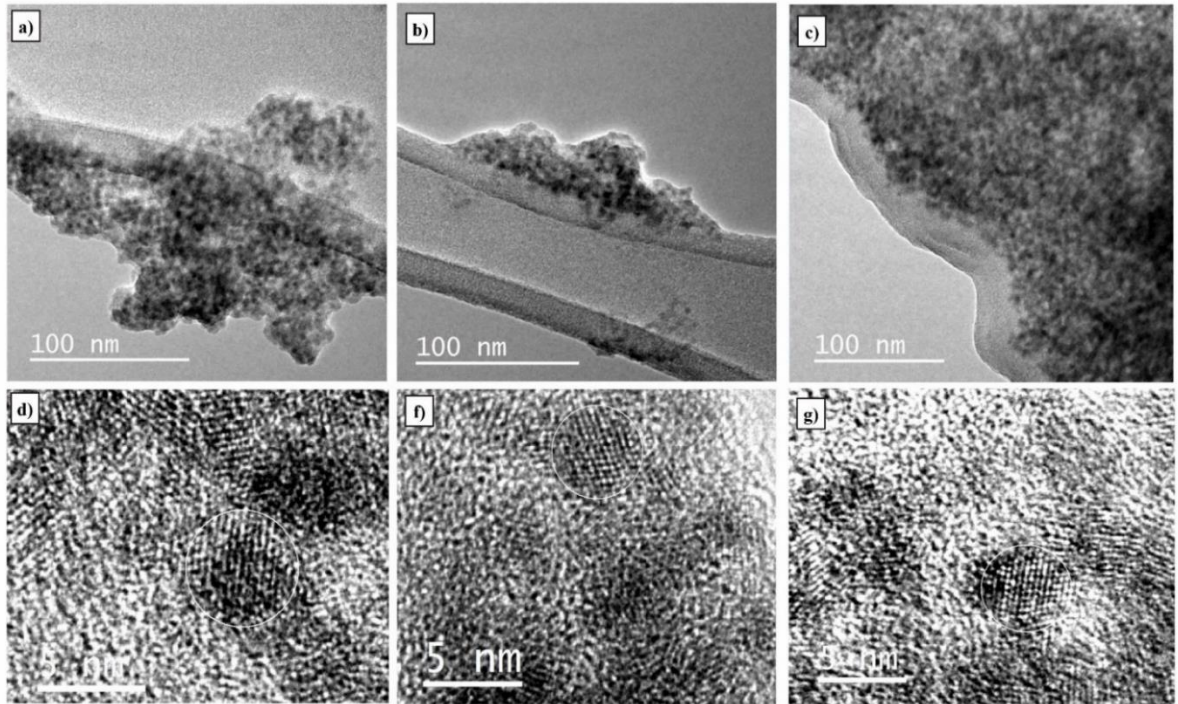


Figura 80. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de a) CdS, b) $\text{Cd}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{S}$ y c) $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$ y micrografías de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución d) CdS, f) $\text{Cd}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{S}$ y g) $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$

Los tamaños menores a 10 nm obtenidos para la familia de nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ por el método de nanoemulsión desarrollado en este trabajo no son usuales respecto a otras nanopartículas sintetizadas a partir de este método, ya que la mayor parte de los tamaños reportados para las nanopartículas oscila entre los 25 a 200 nm.¹³ Khrenov¹³⁸ realizó la síntesis de nanopartículas de ZnO, CdS, MgCO_3 , Ni, y Cu por método de nanoemulsión obteniendo tamaños medios de 29, 30, 12, 30 y 30 nm respectivamente. Khrenov utilizó un sistema de tolueno - agua y como surfactante usó una mezcla de un co-polímero estadístico o un co-polímero de bloque, como fuente de energía usó un sonificador brandson - 250 D a 20 kHz. Una de las conclusiones de este estudio es que la naturaleza química del surfactante, en este caso un co-polímero estadístico o uno de bloque, influye directamente en los tamaños de partícula obtenidos, donde mencionan que la rapidez de adsorción del surfactante a la superficie, así como la fuerza de interacción entre la molécula del surfactante y la superficie, son los factores que determinan el crecimiento de la nanopartícula.

Una posible explicación de los tamaños menores a 10 nm obtenidos en este trabajo se puede encontrar en los estudios realizados por Mehta.¹³⁹ En este estudio se afirma que la interacción entre las moléculas orgánicas de surfactante y la superficie de las nanopartículas afecta el crecimiento de éstas y por tanto el tamaño final de las nanopartículas. Para comprobar la afirmación se comparó la influencia que tenían distintos surfactantes catiónicos y aniónicos en el crecimiento y las propiedades de nanopartículas de ZnS sintetizadas por precipitación en medio acuoso. En este estudio se indica que es necesaria una gran cantidad de surfactante para estabilizar y controlar el crecimiento a tamaños nanométricos de las nanopartículas, así como bajas concentraciones de los reactivos en el medio, ambos factores evitarán la aglomeración y sinterizado de las partículas. En su caso las concentraciones finales de surfactante son 3mM por 0.7mM de ZnS. A partir de imágenes TEM se observa que la mayoría de las partículas tiene diámetros entre 6 – 15 nm, siendo mayores cuando se usan surfactantes catiónicos respecto a los aniónicos. Aunque no discuten los mecanismos de absorción de los surfactantes en las superficies de los nanocristales, si concluyen que tanto la naturaleza del tipo de surfactante y la concentración de este afectan directamente el proceso de crecimiento del cristal y por tanto la capacidad de detener o no el crecimiento.

En este trabajo se utilizó el AOT como surfactante, el cual es del tipo aniónico. La concentración del surfactante y del compuesto inorgánico en el sistema final fue de 60mM y de 20mM, esto considerando una distribución homogénea de las sustancias, la cual es una proporción similar a la usada en el estudio de Mehta. En el caso del sistema de nanoemulsión, las concentraciones serán distintas al de distribución homogénea, ya que el surfactante tiene tendencia a ubicarse en la interfase entre la fase orgánica y fase acuosa, por lo cual habrá una mayor concentración en esa zona. Por lo tanto, se esperan tamaños de partículas de escala nanométrica, debido a la interacción del surfactante tipo aniónico con la superficie de las nanopartículas y de la gran concentración del surfactante respecto a la concentración de la nanopartícula al momento de ser formada.

El radio del excitón de Bohr para CdS y ZnS es de 2.2 y 3 nm respectivamente. Con la evidencia de tener nanopartículas con un diámetro entre 4 – 5 nm, y por lo tanto con un radio entre 2 – 2.5 nm. Se esperan efectos cuánticos en estas nanopartículas debido al tamaño que poseen. El nombre que reciben las nanopartículas con tamaños cercanos o inferiores al radio del excitón de Bohr son llamados puntos cuánticos. En adelante se hará referencia a los materiales sintetizados como puntos cuánticos de $Cd_{1-x}Zn_xS$.

5.7.-Propiedades Ópticas de puntos cuánticos de $Cd_{1-x}Zn_xS$

Las mediciones de absorción y de emisión fueron realizadas en dispersiones de los puntos cuánticos en tolueno. Los espectros de absorción UV-Vis de las soluciones coloidales de puntos cuánticos de $Cd_{1-x}Zn_xS$ se muestran en la Figura 81. Los espectros se caracterizan por no absorber radiación hasta cierta longitud, después de la cual aparece un claro borde de absorción, y la muestra sigue absorbiendo a partir de dicha longitud. Este tipo de

espectro de absorción es típico de nanocristales en dispersión con distribuciones de tamaño medias a anchas, en donde el efecto de ensanchamiento no homogéneo ocurre por la distribución de tamaños y la capacidad de los nanocristales a absorber a distintos niveles energéticos. Por lo que las muestras siguen absorbiendo después del borde de absorción, el cual es consecuencia del band gap del material.⁵⁴ El borde de absorción medido es de 490 nm para CdS, 461 nm para Cd_{0.78}Zn_{0.22}S, 458 nm para Cd_{0.54}Zn_{0.46}S, 405 nm para Cd_{0.39}Zn_{0.61}S y 342 nm para ZnS. Los bordes de absorción de las soluciones sólidas tienen un cambio gradual a longitudes mayores con la creciente cantidad de Zn. Esto puede explicarse por la formación de soluciones sólidas de Cd_{1-x}Zn_xS a través de la combinación del band gap mayor del ZnS con el band gap menor del CdS.²⁹

A este respecto, Wang y colaboradores,⁸² obtuvieron los espectros de absorción UV-Vis por reflectancia difusa de soluciones sólidas Cd_{1-x}Zn_xS macroscópicas o de bulto. Los bordes de absorción que se midieron fueron de 586 nm para CdS, 514 nm para Cd_{0.44}Zn_{0.56}S y 372 nm para ZnS (Figura 34). Cuando se comparan los bordes de absorción de las soluciones sólidas en bulto contra los de los puntos cuánticos, se observa que el borde de absorción de los QDs tiene un corrimiento al azul. Este corrimiento indica un efecto de confinamiento cuántico, los cambios del borde de absorción a longitudes de onda inferiores ocurren con la disminución del tamaño de las partículas, este fenómeno es evidencia de la presencia de QDs.⁶

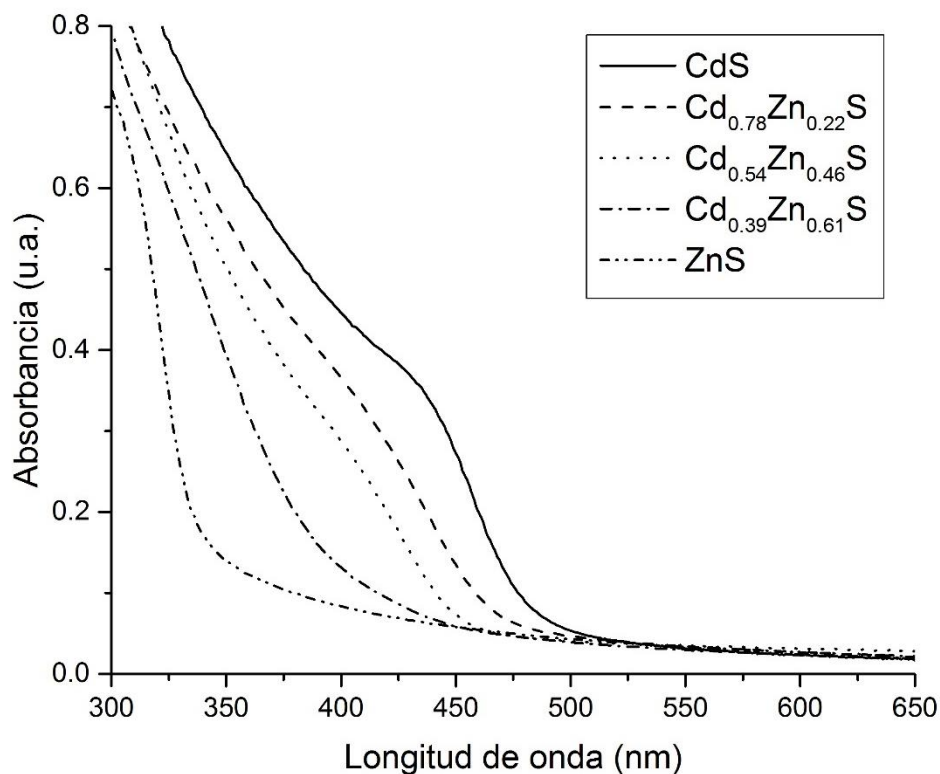


Figura 81. Espectros de absorción de puntos cuánticos de Cd_{1-x}Zn_xS

El band gap óptico, E_g , de los materiales se determina a partir de la relación de Tauc:¹⁴⁰

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^r \quad (18)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía de los fotones incidentes y r es el exponente que caracteriza la transición electrónica durante los procesos de absorción en el espacio K. Dependiendo del tipo de transición que ocurra en un semiconductor, r puede adquirir los siguientes valores, de $\frac{1}{2}$ para las transiciones directas permitidas, $\frac{3}{2}$ para transiciones directas prohibidas, 2 para las transiciones indirectas permitidas y 3 para las transiciones indirectas prohibidas. El parámetro C depende de la probabilidad de la transición de estados, para el rango de luz visible este parámetro es constante. El método usual para la determinación del band gap óptico, E_g , consiste en graficar $(\alpha h\nu)^{1/r}$ contra $(h\nu)$. El CdS, ZnS y las soluciones sólidas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ son semiconductores de banda directa, por lo que r toma el valor de $\frac{1}{2}$ y la relación de Tauc se convierte en la ecuación (19):

$$(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu - E_g \quad (19)$$

Los band gaps de las soluciones sólidas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ son determinados a partir de la gráfica de Tauc (Figura 82). Se obtienen los valores de 2.64 eV para CdS, 2.79 eV para $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{S}$, 2.90 eV para $\text{Cd}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{S}$, 3.26 eV para $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$ y finalmente 3.71 eV para ZnS. Los valores de band gap reportados para la fase cúbica de CdS es de 2.42 eV y para la fase cúbica de ZnS es de 3.54 eV. Se observa que hay un claro aumento en la energía de la banda prohibida de las muestras de QDs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ respecto a los valores reportados, lo cual es evidencia del confinamiento cuántico y de un cambio en la estructura electrónica del material.⁶

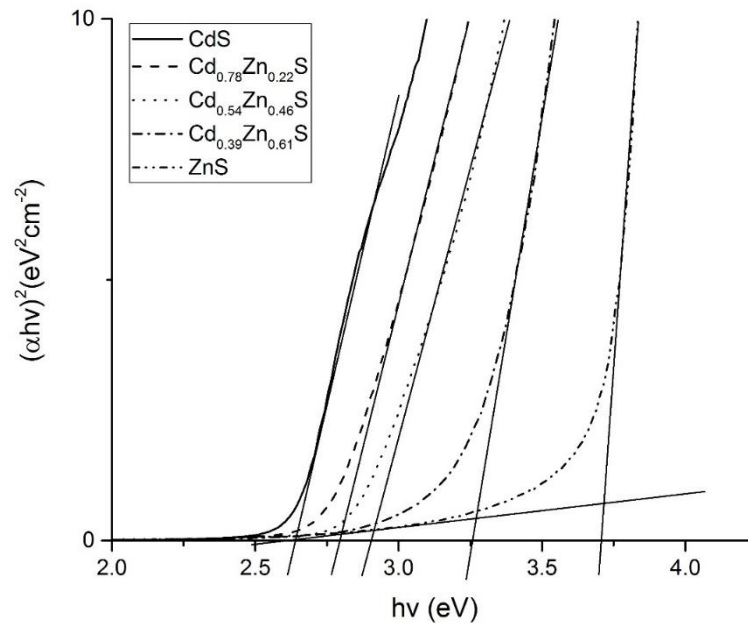


Figura 82. Gráfica de Tauc para la determinación del band gap óptico de los puntos cuánticos de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$.

5.8.-Fotoluminiscencia

La Figura 83 muestra los espectros de fotoluminiscencia de los puntos cuánticos de las soluciones sólidas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ excitados a una longitud de onda de 385 nm. Se observan dos picos en los espectros de emisión. El pico I corresponde a la emisión directa de banda, la cual se encuentra en el intervalo del azul (425-475 nm) con una estrecha distribución y el pico II corresponde a las emisiones de trampa en el intervalo de amarillo a rojo (550-650 nm) con una amplia distribución, las emisiones de trampa son debidas a las vacantes de azufre en la estructura cristalina.¹⁴¹ Estas vacancias de azufre se pueden observar en las imágenes MET de alta resolución (Figura 80, d, f y g). Las muestras de CdS y $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{S}$ tienen una intensidad del pico I, dos veces mayor a la intensidad del pico II, y poseen una intensidad de emisión media. Las muestras $\text{Cd}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{S}$ y $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$ tienen una intensidad del pico I, cuatro veces mayor a la intensidad del pico II. Estas muestras son las que tienen las mayores intensidades de emisión, que son de cinco a seis veces más intensas que las muestras de CdS y $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{S}$. La muestra de ZnS, muestra una emisión débil alrededor de 440 nm, esto puede deberse a la baja energía de excitación utilizada.

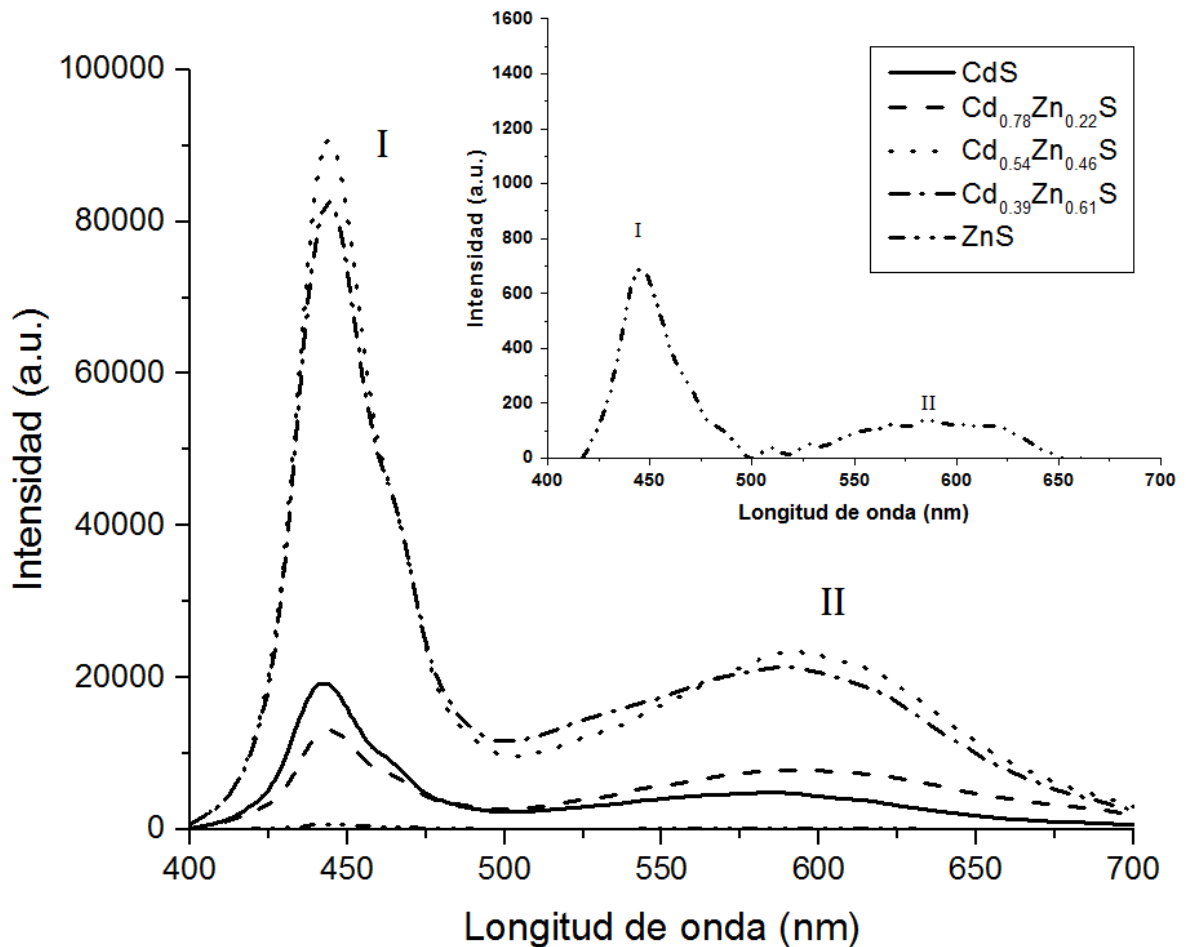


Figura 83. Espectros de fotoluminiscencia de los puntos cuánticos de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ en tolueno, con $\lambda_{\text{ext}}=385$ nm.

En la Figura 84 se muestran las imágenes de las dispersiones de los QDs $Cd_{1-x}Zn_xS$ bajo luz solar. Se observan soluciones transparentes con distintas coloraciones, que van del amarillo para el CdS a transparente para el ZnS. En la Figura 85 se muestran las imágenes de las dispersiones cuando se iluminan con una lámpara de luz negra, que tiene una longitud de emisión principal en 370 nm pero que pueden presentar otras bandas en el ultravioleta. Se observa que las muestras fluorescen con distintas intensidades y colores percibidos. Se observa una emisión marrón para el CdS, naranja para $Cd_{0.78}Zn_{0.22}S$ y $Cd_{0.54}Zn_{0.46}S$, blanco para $Cd_{0.39}Zn_{0.61}S$ y azul para ZnS. El color percibido es resultado de la combinación de los dos picos de emisión que poseen las muestras, las relaciones entre los picos de emisión y sus intensidades.

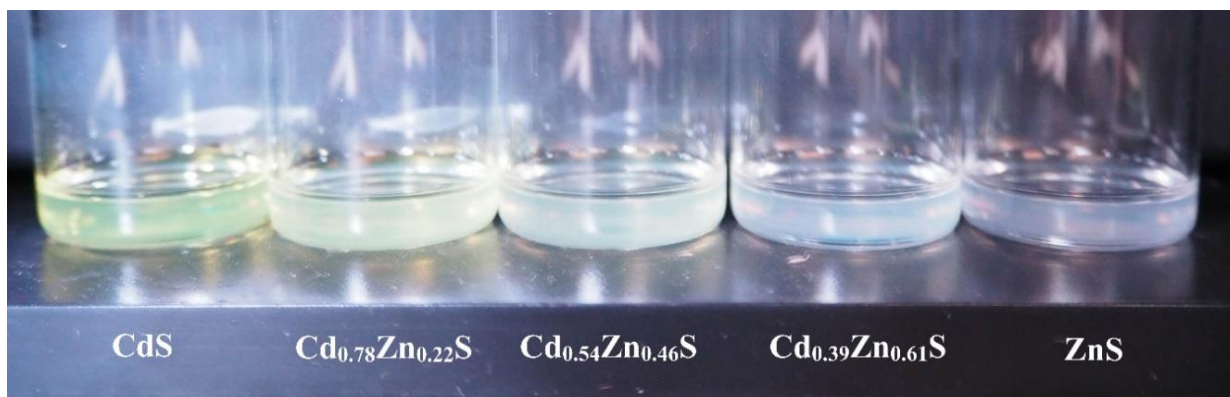


Figura 84. Imágenes de dispersiones de puntos cuánticos de $Cd_{1-x}Zn_xS$ bajo luz solar.

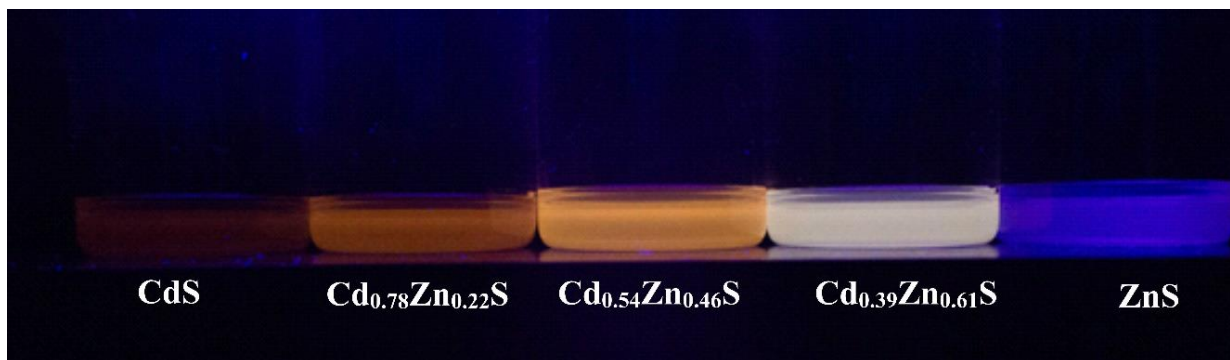


Figura 85. Imágenes de dispersiones de puntos cuánticos de $Cd_{1-x}Zn_xS$ bajo luz negra UV.

5.9.-Potencial zeta y estabilidad de las soluciones de puntos cuánticos

Los puntos cuánticos de $Cd_{1-x}Zn_xS$ forman dispersiones coloidales en tolueno. Dichas dispersiones son estables por varios meses y no se observa la precipitación de material durante dicho periodo.

El potencial zeta es un parámetro para determinar la estabilidad coloidal de un sistema.¹⁴² Una buena estabilidad de un sistema coloidal se observa para potenciales zeta mayores a 30 mV (Tabla 2). Se realizaron las mediciones de potencial zeta en soluciones coloides de 0.1 g/L de $Cd_{1-x}Zn_xS$ en tolueno para conocer la estabilidad coloidal de la sistema (Tabla 16).

Tabla 16. Potencial zeta para sistemas coloides de QDs de $Cd_{1-x}Zn_xS$.

Muestra	Potencial zeta (mV)
CdS	+43.5
$Cd_{0.78}Zn_{0.22}S$	+41.6
$Cd_{0.54}Zn_{0.46}S$	+42.5
$Cd_{0.39}Zn_{0.61}S$	+41.3
ZnS	+40.6

Todos los sistemas coloides tienen una potencial zeta mayor a 30 mV, por lo que se predice una estabilidad a largo tiempo. Después de varios meses de preparación los sistemas coloidales no mostraron materiales precipitados o agregados, lo que demuestra la predicción realizada por los valores del potencial zeta.

Como una prueba adicional se realizaron dispersiones 0.1 g/L de $Cd_{1-x}Zn_xS$ en agua para conocer la estabilidad coloidal del sistema. Las dispersiones en agua se observaban turbias, y al día comenzaba la aparición de aglomerados y material depositado en el fondo del recipiente, se realizaron mediciones de potencial zeta, pero no fue posible obtener una medición. El único sistema que presentó estabilidad fue el de los QDs de CdS, obteniéndose un valor de potencial zeta de -52.5 mV.

5.10.-Conclusiones del capítulo: Resultados y discusión

Los resultados obtenidos de la síntesis por co-precipitación asistida por ultrasonido, si bien, presentan la evidencia de obtener nanopartículas en la escala nanométrica por DRX. Estas nanopartículas tienden a aglomerarse, en cúmulos del orden micrométrico, como se observa en las micrografías MEB.

Se presentaron los resultados obtenidos para los 5 materiales obtenidos de QDs de la solución sólida de $Cd_{1-x}Zn_xS$, preparados con una relación molar de $x= 0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1, su caracterización, así como la discusión de los mismos resultados.

De acuerdo al análisis elemental por espectroscopia de absorción atómica se determinó que los materiales sintetizados poseen las relaciones molares: CdS, Cd_{0.78}Zn_{0.22}S, Cd_{0.54}Zn_{0.46}S, Cd_{0.39}Zn_{0.61}S y ZnS. El mayor contenido en cadmio se explica debido a que el producto de solubilidad del CdS es menor que el del ZnS, y la formación de CdS se ve favorecida. Se obtuvieron rendimientos de 55 a 77% de los QDs que se encuentran en la fase orgánica.

La estructura cristalina de los QDs de Cd_{1-x}Zn_xS fue determinada por difracción de rayos X. Los QDs poseen estructura cúbica, los difractogramas de los QDs de CdS y ZnS coinciden con los patrones de PDF para sus estructuras cúbicas. Se observa un incremento en el ángulo de Bragg con el incremento del contenido de Zinc. Dicho incremento en el ángulo de Bragg es evidencia de que átomos de Zinc se incorporan gradualmente en la red del CdS, llevando a la formación de una solución sólida de Cd_{1-x}Zn_xS. A partir de la ecuación de Scherrer se determina el tamaño de cristalito para los QDs, los cuales van de los 4.2 a 5.2 nm. Se hace uso de la ley de Vegard para confirmar la generación de soluciones sólidas homogéneas, de acuerdo a este análisis, las muestras de Cd_{0.78}Zn_{0.22}S y Cd_{0.54}Zn_{0.46}S forman una solución sólida homogénea, mientras que la muestra Cd_{0.39}Zn_{0.61}S forma una solución heterogénea, posiblemente con un núcleo rico en cadmio y una corteza rica en zinc.

El tamaño y la morfología de los QDs de Cd_{1-x}Zn_xS fueron determinados mediante el uso de la microscopía electrónica de transmisión. Las micrografías de alta resolución muestran nanocristales o cristalitos individuales con un tamaño de diámetro entre 4 - 5 nm, coincidiendo con los resultados obtenidos por DRX. También se observan franjas del ordenamiento cristalino. Estos resultados están en acuerdo con el tamaño medio de cristalito calculado de los patrones de difracción de rayos X por la ecuación de Scherrer.

Las propiedades ópticas, absorción UV-Vis y fotoluminiscencia fueron determinadas para los sistemas coloidales de QDs de Cd_{1-x}Zn_xS en tolueno. Los QDs presentan bordes de absorción con un corrimiento al azul respecto a los mismos materiales macroscópicos, este corrimiento indica un efecto de confinamiento cuántico el cual es evidencia de la presencia de QDs. Los QDs muestran una señal de fotoluminiscencia formada por dos picos de emisión, el pico I corresponde a la emisión directa de banda la cual se encuentra en el intervalo del azul (425-475 nm) con una estrecha distribución y el pico II corresponde a las emisiones de trampa en el intervalo de amarillo a rojo (550-650 nm) con una amplia distribución, las emisiones de trampa son debidas a las vacantes de azufre en la estructura cristalina. La relación de ambos picos y las intensidades de los mismos cambia de acuerdo a la composición del punto cuántico. La relación entre los picos y las intensidades resultan en distintos colores percibidos, de los cuales se observan naranja, blanco y azul.

Los QDs de Cd_{1-x}Zn_xS forman dispersiones coloidales estables en tolueno. Esto es confirmado por la observación de la estabilidad de las dispersiones meses después de su preparación con la ausencia de aglomerados o precipitados. Así como por la medición de potencial zeta, donde los sistemas tienen un valor mayor a 30 mV, lo que predice una estabilidad buena.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se logró la síntesis de puntos cuánticos de una serie de compuestos luminiscentes con fórmula general $Cd_{1-x}Zn_xS$ por el método de nanoemulsión asistida por una sonda de ultrasonido. Los puntos cuánticos de $Cd_{1-x}Zn_xS$ poseen una estructura cúbica y un diámetro entre 4 -5 nm. A la fecha no ha sido reportada la síntesis de puntos cuánticos de esta familia de materiales por el método de nanoemulsión, por lo que es una contribución novedosa al campo de síntesis de puntos cuánticos.

Investigaciones anteriores han reportado la síntesis de puntos cuánticos de $Cd_{1-x}Zn_xS$ por método de microemulsión y por métodos de inyección caliente. Respecto a las propiedades luminiscentes, los puntos cuánticos sintetizados por método de microemulsión muestran emisiones anchas en el rango del rojo-amarillo, mientras que los puntos cuánticos sintetizados por métodos de inyección caliente muestran emisiones angostas en el rango del azul.

Los puntos cuánticos sintetizados con el método de nanoemulsión muestran ambos picos de emisiones, la relación de sus picos y de las intensidades de los mismos cambia de acuerdo a la composición del punto cuántico. La relación entre los picos y las intensidades resultan en distintos colores percibidos, de los cuales se observan naranja, blanco y azul. Un aspecto importante a resaltar de estos resultados, es la posibilidad de modular el color de emisión por la composición de la disolución sólida $Cd_{1-x}Zn_xS$, de acuerdo al valor de x. Respecto al método de síntesis, los puntos cuánticos sintetizados por método de microemulsión requieren grandes cantidades de surfactante y de disolvente para su síntesis, además de producir pequeñas cantidades de material. **Nuestro método de nanoemulsión puede producir de 12 a 24 veces más cantidad de producto en el mismo volumen de síntesis respecto al método de microemulsión, por lo cual este método se presenta más adecuado para la producción a gran escala de puntos cuánticos respecto al método de microemulsión.**

Los puntos cuánticos sintetizados por método de inyección caliente son el método tradicional de síntesis, se considera que la cantidad de surfactante y de rendimientos son los típicos cuando se comparan con otros métodos. La desventaja de los métodos de inyección caliente son las condiciones especiales de síntesis como el trabajar en atmosferas inertes, y en especial el paso de inyectar rápidamente el precursor en un disolvente caliente, con la subsecuente baja de temperatura, este paso es difícil de controlar en un proceso a gran escala, lo que hace difícil de escalar el proceso. Los puntos cuánticos sintetizados por método de nanoemulsión usan cantidades de surfactante y tienen rendimientos similares al método de inyección caliente. A diferencia de éste se puede sintetizar a bajas temperaturas, y no existe un paso crítico para la inyección de la temperatura, por lo que cabe la posibilidad de escalar el método de nanoemulsión para la producción a gran escala.

La metodología de nanoemulsión asistida por sonda ultrasónica viene a ser un método alternativo para la síntesis de puntos cuánticos. Finalmente, en este trabajo se ha demostrado que la síntesis por el método de nanoemulsión da como resultado puntos cuánticos con propiedades ópticas distintas a los métodos reportados de microemulsión y de inyección caliente. Además de abrir una línea de investigación sobre síntesis de puntos cuánticos por método de nanoemulsión.

CAPÍTULO 7

PERSPECTIVAS

En este trabajo se realizó la síntesis de puntos cuánticos de una serie de compuestos luminiscentes con fórmula general $Cd_{1-x}Zn_xS$ por el método de nanoemulsión asistida por una sonda de ultrasonido. Como se mencionó en las conclusiones generales este trabajo tiene el potencial de abrir una línea de investigación sobre síntesis de puntos cuánticos por método de nanoemulsión.

Dentro del trabajo a futuro, este se puede dividir en tres puntos. El primer punto es profundizar en el conocimiento de los puntos cuánticos sintetizados por el método de nanoemulsión, para esto se proponen las siguientes acciones:

- Medición de eficiencias cuánticas de los QDs sintetizados de la familia $Cd_{1-x}Zn_xS$.
- Mejorar la técnica de preparación de las muestras para el microscopio electrónico de transmitancia. Esto para obtener microscopias que muestren a los puntos cuánticos más nítido.
- Estudio de la estructura superficial de los puntos cuánticos a partir de Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS), esto para conocer si la composición de Cd y Zn es homogénea, o existe un gradiente de concentraciones, como lo sugiere la ley de Vegard para la muestra de QDs $Cd_{0.39}Zn_{0.61}S$.

El segundo punto es optimizar la metodología de síntesis por el método de nanoemulsión, para esto se proponen las siguientes acciones:

- Investigar el efecto del tiempo de sonicado en las propiedades de los puntos cuánticos.
- Investigar el efecto de la potencia de sonicado en las propiedades de los puntos cuánticos.
- Investigar el efecto de la concentración inicial de sales precursoras en las propiedades de los puntos cuánticos.
- Investigar el efecto de dopado de zinc en el sulfuro cadmio

El tercer punto es el uso de los puntos cuánticos sintetizados en este trabajo para aplicaciones, haciendo uso de las propiedades ópticas únicas de los QD en dispositivos tales como marcadores biológicos, dispositivos emisores de luz (LED) y celdas solares.

- Las aplicaciones de bioimagen y bioanálisis incluyen diagnósticos in vitro, detección basada en transferencia de energía, imágenes de células e in vivo y administración de fármacos. Los puntos cuánticos son más fotostables bajo la excitación ultravioleta de moléculas orgánicas y su fluorescencia es más saturada.¹⁴³ La ventaja de los puntos cuánticos sintetizados en este trabajo es la capacidad de disminuir la cantidad de Cadmio del punto cuántico, el cual es un elemento tóxico, gran parte de los marcadores biológicos de puntos cuánticos actuales están basados en CdSe, el cual contiene cadmio y es tóxico.
- Los LEDs con una capa emisora de puntos cuánticos son potenciales dispositivos para desplazar a los LEDs tradicionales.¹⁴⁴ Los puntos cuánticos sintetizados en este trabajo muestran un espectro de emisión basado en dos picos. De especial interés sería el punto cuántico $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$ el cual presenta un color percibido blanco bajo luz ultravioleta. Este podría ser un material que compita ante el material tradicional usado para LEDs blancos, el YAG, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$.
- Se propone el uso de los puntos cuánticos para su uso como sensibilizadores para celdas solares.
-

7.1.-Trabajo Reciente

La metodología de síntesis de QDs por nanoemulsión desarrollada en este trabajo, se ha comenzado a utilizar dentro del equipo de trabajo en la síntesis de otra serie de materiales de la solución sólida $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$, obteniendo distintas emisiones. Esto demuestra cualitativamente que existe aún investigación que realizar en esta familia de materiales por medio del método desarrollada en este trabajo. Como se muestra en la Figura 86, se obtienen soluciones transparentes bajo la luz solar (A), y bajo luz UV estas muestran distintas emisiones de colores e intensidades (B). Para describir formalmente estos materiales es necesaria una completa caracterización de los mismos y la correspondiente interpretación de los resultados.

La metodología de nanoemulsión también puede ser utilizada para el dopado de nanocristales. En el grupo de trabajo recientemente se ha comenzado a investigar el uso de Cd como ion dopante en el ZnS. Se han realizado dopados al 0.5, 1 y 2% de Cadmio. En la Figura 87 se muestran las imágenes de las pastas obtenidas del ZnS sin dopar (A) y del ZnS dopado al 1% con Cd (B). En el ZnS se observa una tonalidad azul, pero de baja intensidad,

en el caso del ZnS: Cd, la intensidad aumenta y la tonalidad cambia a un azul claro. Estos son resultados preliminares interesantes y que deben seguir siendo investigados.

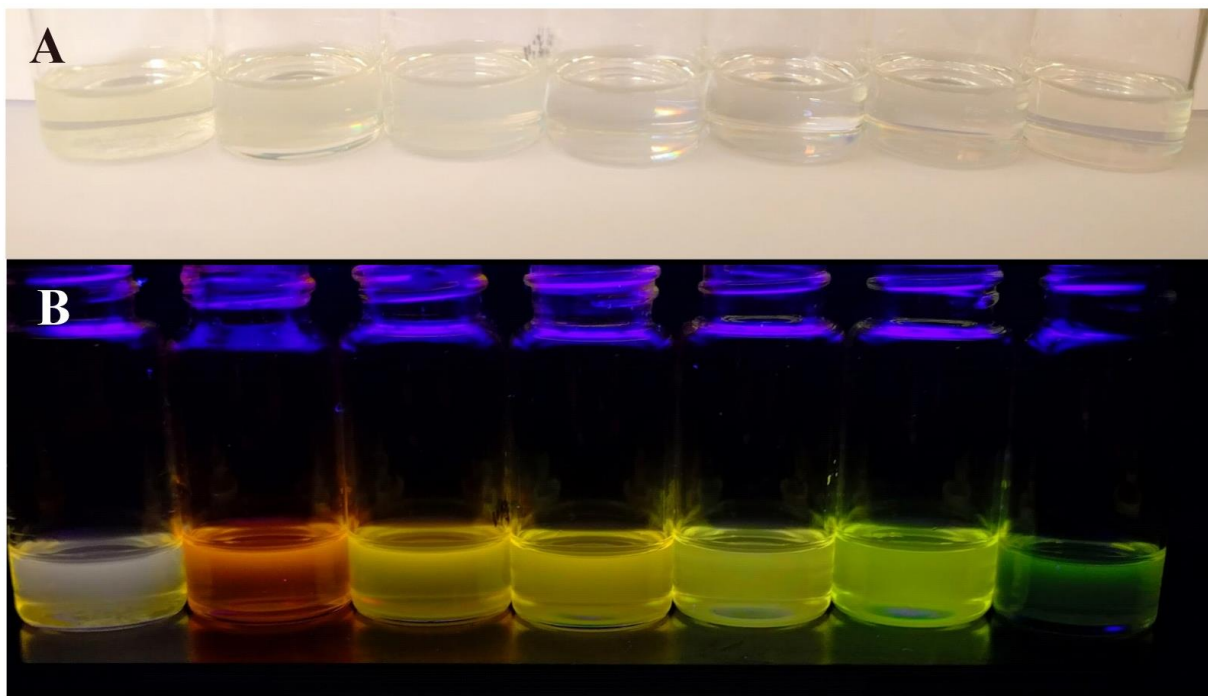


Figura 86. Imágenes de dispersiones de $Cd_{1-x}Zn_xS$ en tolueno baja luz solar (A) y bajo luz UV (B).

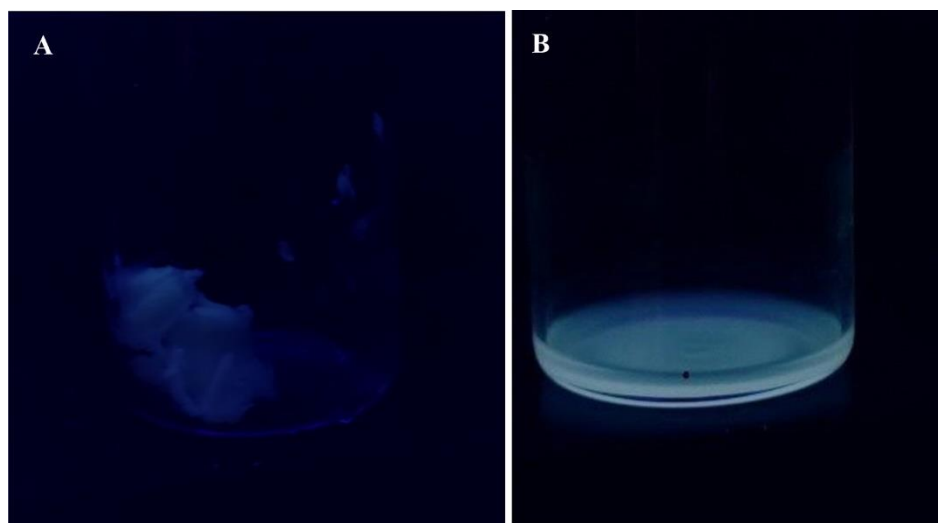


Figura 87. Imágenes de pastas de A) ZnS y B) ZnS: 1% Cd, bajo luz UV.

REFERENCIAS

1. Green, M. & O'Brien, P. *Semiconductor Quantum Dots: Organometallic and Inorganic Synthesis*. (Royal Society of Chemistry, 2014).
2. Rogach, A. L. *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*. (Springer Vienna, 2008). doi:10.1007/978-3-211-75237-1
3. Rossetti, R., Nakahara, S. & Brus, L. E. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution. *J. Chem. Phys.* **79**, 1086–1088 (1983).
4. Ramsden, J. J. & Gratzel, M. Photoluminescence of small cadmium sulphide particles. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **80**, 919 (1984).
5. Nozik, a J., Williams, F., Nenadovic, M. T., Rajh, T. & Micic, O. I. Size Quantization in Small Semiconductor Particles. *J. Phys. Chem.* **89**, 397–399 (1985).
6. Brus, L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
7. Vossmeier, T. *et al.* CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift. *J Phys Chem* **98**, 7665–7673 (1994).
8. Rajh, T., Micic, O. I. & Nozik, A. J. Synthesis and characterization of surface-modified colloidal cadmium telluride quantum dots. *J. Phys. Chem.* **97**, 11999–12003 (1993).
9. Murray, C. B., Norris, D. J. & Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706–8715 (1993).
10. McClements, D. J. & Rao, J. Food-grade nanoemulsions: formulation, fabrication, properties, performance, biological fate, and potential toxicity. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **51**, 285–330 (2011).
11. Solans, C., Izquierdo, P., Nolla, J., Azemar, N. & Garcíacelma, M. Nano-emulsions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **10**, 102–110 (2005).
12. Landfester, K., Bechthold, N., Tiarks, F. & Antonietti, M. Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions. *Macromolecules* **32**, 5222–5228 (1999).
13. Muñoz-Espí, R., Weiss, C. K. & Landfester, K. Inorganic nanoparticles prepared in miniemulsion. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **17**, 212–224 (2012).
14. Donegá, C. de M. *et al.* Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 1512–1546 (2011).

-
15. Michalet, X. Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics. *Science* (80-.). **307**, 538–544 (2005).
 16. Xing, C., Zhang, Y., Yan, W. & Guo, L. Band structure-controlled solid solution of Cd_{1-x}Zn_xS photocatalyst for hydrogen production by water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* **31**, 2018–2024 (2006).
 17. del Valle, F. *et al.* Influence of Zn concentration in the activity of Cd_{1-x}Zn_xS solid solutions for water splitting under visible light. *Catal. Today* **143**, 51–56 (2009).
 18. Schlamp, M. C., Peng, X. G. & Alivisatos, a P. Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer. *J. Appl. Phys.* **82**, 5837–5842 (1997).
 19. Sun, Q. *et al.* Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots. *Nat. Photonics* **1**, 717–722 (2007).
 20. Cerdán-Pasarán, A. *et al.* Photovoltaic properties of multilayered quantum dot/quantum rod-sensitized TiO₂ solar cells fabricated by SILAR and electrophoresis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 18590–18599 (2015).
 21. Jun, H. K., Careem, M. A. & Arof, A. K. Quantum dot-sensitized solar cells—perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **22**, 148–167 (2013).
 22. Kershaw, S. V, Susha, A. S. & Rogach, A. L. Narrow bandgap colloidal metal chalcogenide quantum dots: synthetic methods, heterostructures, assemblies, electronic and infrared optical properties. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3033–87 (2013).
 23. Valizadeh, A. & Mussa Farkhani, S. Review: three synthesis methods of CdX (X = Se, S or Te) quantum dots. *IET Nanobiotechnology* **8**, 59–76 (2014).
 24. Hullavarad, N. V, Hullavarad, S. S. & Karulkar, P. C. Cadmium sulphide (CdS) nanotechnology: synthesis and applications. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 3272–3299 (2008).
 25. Regulacio, M. D. & Han, M. Y. Composition-tunable alloyed semiconductor nanocrystals. *Acc. Chem. Res.* **43**, 621–630 (2010).
 26. Zhong, X., Han, M., Dong, Z., White, T. J. & Knoll, W. Composition-Tunable Zn x Cd 1 - x Se Nanocrystals with High Luminescence and Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8589–8594 (2003).
 27. Zheng, Y., Yang, Z. & Ying, J. Y. Aqueous Synthesis of Glutathione-Capped ZnSe and Zn_{1-x}Cd_xSe Alloyed Quantum Dots. *Adv. Mater.* **19**, 1475–1479 (2007).
 28. Zhong, X., Feng, Y., Knoll, W. & Han, M. Alloyed Zn x Cd 1 - x S Nanocrystals with Highly Narrow Luminescence Spectral Width. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13559–13563 (2003).

-
29. Zhong, X. H. *et al.* Synthesis of high-quality CdS, ZnS, and $Zn_xCd_{1-x}S$ nanocrystals using metal salts and elemental sulfur. *J. Mater. Chem.* **14**, 2790–2794 (2004).
 30. Ouyang, J. *et al.* Gradiently alloyed $Zn_xCd_{1-x}S$ colloidal photoluminescent quantum dots synthesized via a noninjection one-pot approach. *J. Phys. Chem. C* **112**, 4908–4919 (2008).
 31. Sun, H. *et al.* One-Step Synthesis of High-Quality Gradient CdHgTe Nanocrystals: A Prerequisite to Prepare CdHgTe–Polymer Bulk Composites with Intense Near-Infrared Photoluminescence. *Chem. Mater.* **20**, 6764–6769 (2008).
 32. Swafford, L. A. *et al.* Homogeneously Alloyed CdS_xSe_{1-x} Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Composition/Size-Dependent Band Gap. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12299–12306 (2006).
 33. Bailey, R. E. & Nie, S. Alloyed Semiconductor Quantum Dots: Tuning the Optical Properties without Changing the Particle Size. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7100–7106 (2003).
 34. Afzaal, M. & O'Brien, P. Recent developments in II-VI and III-VI semiconductors and their applications in solar cells. *J. Mater. Chem.* **16**, 1597–1602 (2006).
 35. Mason, T. G., Wilking, J. N., Meleson, K., Chang, C. B. & Graves, S. M. Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties. *J. Phys. Condens. Matter* **18**, R635–R666 (2006).
 36. Landfester, K. Miniemulsions for Nanoparticle Synthesis. 75–123 (2003). doi:10.1007/b10835
 37. Cao, G. & Wang, Y. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*. (World Scientific, 2011).
 38. Schmid, G. *Nanoparticles: From Theory to Application*. (Wiley, 2011).
 39. (MIT), M. I. of T. Introduction to Surface Tension. at <<http://web.mit.edu/nnf/education/wettability/intro.html>>
 40. Levine, I. N., Ureña, Á. G. & Gayo, A. R. *Físico-química*. (McGraw-Hill Interamericana, 2004).
 41. C. Nützenadel, A. Ziittel, D. Chartouni, G. Schmid, and L. S. Critical size and surface effect of the hydrogen interaction of palladium clusters. *Eur. Phys. J.* **245** (2000). doi:10.1007/s100530050033
 42. Adamson, A. W. & Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. (John Wiley & Sons, 1997).
 43. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. (Wiley, 2000).
 44. Zanello, P. & of Chemistry (Great Britain), R. S. *Inorganic Electrochemistry: Theory*,

-
- Practice and Applications*. (Royal Society of Chemistry, 2003).
45. Hunter, R. J., Ottewill, R. H. & Rowell, R. L. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. (Elsevier Science, 2013).
 46. O'Brien, R. W. *et al.* Electroacoustic studies of moderately concentrated colloidal suspensions. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **90**, 301 (1990).
 47. Napper, D. H. *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*. (Academic Press Incorporated, 1983).
 48. Russel, W. B., Saville, D. A. & Schowalter, W. R. *Colloidal Dispersions*. (Cambridge University Press, 1989).
 49. Askeland, D. R. & Phulé, P. P. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. (Thomson, 2004).
 50. West, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*. (Wiley, 2014).
 51. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. (Wiley India Pvt. Limited, 2007).
 52. Kittel, C. *Introduction to solid state physics*. (1971).
 53. Tilley, R. J. D. *Colour and the Optical Properties of Materials: An Exploration of the Relationship Between Light, the Optical Properties of Materials and Colour*. (Wiley, 2010).
 54. Gaponenko, S. V. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. (Cambridge University Press, 1998).
 55. Woggon, U. *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*. (Springer Berlin Heidelberg, 2014).
 56. Atkins, P. & de Paula, J. *Physical Chemistry*. (W. H. Freeman, 2007).
 57. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. & Crouch, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. (Cengage Learning, 2013).
 58. Hollas, J. M. *Modern Spectroscopy*. (Wiley, 2004).
 59. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. (Springer US, 2011).
 60. Brouwer, A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **83**, 2213–2228 (2011).
 61. Hong, J. *et al.* Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers. *Nat. Commun.* **6**, 6293 (2015).
 62. EFROS, A. L. & EFROS, A. L. INTERBAND ABSORPTION OF LIGHT IN A SEMICONDUCTOR SPHERE. *Sov. Phys. Semicond.* **16**, 772–775 (1982).
 63. Bányai, L. & Koch, S. W. *Semiconductor Quantum Dots*. (World Scientific, 1993).
 64. Ravindran, T. ., Arora, A. K., Balamurugan, B. & Mehta, B. . Inhomogeneous broadening in the photoluminescence spectrum of CdS nanoparticles. *Nanostructured*
-

-
- Mater.* **11**, 603–609 (1999).
65. Resch-Genger, U., Grabolle, M., Cavaliere-Jaricot, S., Nitschke, R. & Nann, T. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. *Nat. Methods* **5**, 763–775 (2008).
 66. Yen, W. M. & Weber, M. J. *Inorganic Phosphors: Compositions, Preparation and Optical Properties*. (CRC Press, 2004).
 67. China may not issue new 2011 rare earths export quota: report. *Reuters* (2010). at <<http://www.reuters.com/article/idUSTRE6BU04S20101231>>
 68. Kasap, S. & Capper, P. *Handbook of Electronic and Photonic Materials*. (Springer, 2007).
 69. Gao, M.-R., Xu, Y.-F., Jiang, J. & Yu, S.-H. Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2986 (2013).
 70. Lohse, S. E. & Murphy, C. J. Applications of colloidal inorganic nanoparticles: from medicine to energy. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 15607–20 (2012).
 71. Greenwood, N. N. & Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*. (Elsevier Science, 2012).
 72. Behboudnia, M. & Azizianekalandaragh, Y. Synthesis and characterization of CdSe semiconductor nanoparticles by ultrasonic irradiation. *Mater. Sci. Eng. B* **138**, 65–68 (2007).
 73. Association, I. I. C. Cadmium exposure and human health. at <<http://www.cadmium.org/environment/cadmium-exposure-and-human-health>>
 74. Itai-itai disease. at <<http://www.kanazawa-med.ac.jp/~pubhealt/cadmium2/itaiitai-e/itai01.html>>
 75. Auer, G. *et al.* in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009). doi:10.1002/14356007.n20_n01
 76. New ZnS optics for mid-IR lasers offer superior damage threshold. at <http://www.opli.net/magazine/eo/2012/news/reo_zns_optics.aspx>
 77. Zinc Sulfide, Material Safety Data Sheet. at <<http://www.espimetals.com/index.php/msds/310-zinc-sulfide>>
 78. Li, N., Zhang, L., Zhou, J., Jing, D. & Sun, Y. Localized nano-solid-solution induced by Cu doping in ZnS for efficient solar hydrogen generation. *Dalt. Trans.* **43**, 11533 (2014).
 79. Bhadeshia, H. K. D. H. Solid Solutions: The Hume-Rothery Rules. at <<http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2004/titanium/hume.rothery.html>>
 80. Denton, A. R. & Ashcroft, N. W. Vegards law. *Phys. Rev. A* **43**, 3161–3164 (1991).
-

-
81. King, H. W. Quantitative size-factors for metallic solid solutions. *J. Mater. Sci.* **1**, 79–90 (1966).
 82. Wang, X., Shih, K. & Li, X. Y. Photocatalytic hydrogen generation from water under visible light using core/shell nano-catalysts. *Water Sci. Technol.* **61**, 2303–2308 (2010).
 83. Tadros, T. F. *Emulsion Formation and Stability*. (2013).
 84. Tadros, T., Izquierdo, P., Esquena, J. & Solans, C. Formation and stability of nano-emulsions. **109**, 303–318 (2004).
 85. Griffin, W. C. Classification of Surface-Active Agents by “HLB.” *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1**, 311–26 (1949).
 86. Martínez, G. G. R. Proteínas atrapadas en micelas. (2015). at <<http://www.revista.unam.mx/vol.16/num1/art04/>>
 87. McClements, D. J. Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities. *Soft Matter* **8**, 1719 (2012).
 88. Phase Behavior of Surface-Active Solutes. *Particle Sciences - Technical Brief* (2012). at <<http://www.particlesciences.com/news/technical-briefs/2012/phase-behavior-of-surface-active-solutes.html>>
 89. Yu, Z.-J. & Neuman, R. D. Reversed Micellar Solution-to-Bicontinuous Microemulsion Transition in Sodium Bis(2-Ethylhexyl) Phosphate/n-Heptane/Water System. *Langmuir* **11**, 1081–1086 (1995).
 90. Pileni, M. P. Reverse micelles as microreactors. *J. Phys. Chem.* **97**, 6961–6973 (1993).
 91. Pileni, M.-P. The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals. *Nat. Mater.* **2**, 145–150 (2003).
 92. Shchukin, D. G. & Sukhorukov, G. B. Nanoparticle Synthesis in Engineered Organic Nanoscale Reactors. *Adv. Mater.* **16**, 671–682 (2004).
 93. Capek, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **110**, 49–74 (2004).
 94. Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L. & Connor, C. J. O. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **104**, 3893–3946 (2004).
 95. Landfester, K. Synthesis of Colloidal Particles in Miniemulsions. *Annu. Rev. Mater. Res.* **36**, 231–279 (2006).
 96. Hibbeler, R. C. *Mecánica de materiales*. (Pearson Educaci{ó}n, 2006).
 97. Taylor, G. I. The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **146**, 501–523 (1934).
 98. Delmas, T. *et al.* How to prepare and stabilize very small nanoemulsions. *Langmuir*

-
- 27, 1683–1692 (2011).
99. Walstra, P. Principles of emulsion formation. *Chem. Eng. Sci.* **48**, 333–349 (1993).
100. Leong, T. S. H., Wooster, T. J., Kentish, S. E. & Ashokkumar, M. Minimising oil droplet size using ultrasonic emulsification. *Ultrason. Sonochem.* **16**, 721–727 (2009).
101. Kentish, S. *et al.* The use of ultrasonics for nanoemulsion preparation. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **9**, 170–175 (2008).
102. Mahdi Jafari, S., He, Y. & Bhandari, B. Nano-Emulsion Production by Sonication and Microfluidization – A Comparison. *Int. J. Food Prop.* **9**, 475–485 (2006).
103. Wooster, T. J., Golding, M. & Sanguansri, P. Impact of oil type on nanoemulsion formation and ostwald ripening stability. *Langmuir* **24**, 12758–12765 (2008).
104. Fryd, M. M. & Mason, T. G. Advanced Nanoemulsions. (2012). doi:10.1146/annurev-physchem-032210-103436
105. Mason, T. J. & Lorimer, J. P. *Applied Sonochemistry*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002). doi:10.1002/352760054X
106. Li, M. K. & Fogler, H. S. Acoustic emulsification. Part 2. Breakup of the large primary oil droplets in a water medium. *J. Fluid Mech.* **88**, 513 (1978).
107. Suslick, K. S., Hammerton, D. A. & Cline, R. E. Sonochemical hot spot. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5641–5642 (1986).
108. IRCAM. Waveform Introduction. at <[http://support.ircam.fr/docs/AudioSculpt/3.0/co/Acoustic Notions.html](http://support.ircam.fr/docs/AudioSculpt/3.0/co/Acoustic%20Notions.html)>
109. Suslick, K. S. Sonochemistry. *Science* **247**, 1439–1445 (1990).
110. Mark Hodnett(NPL). High power ultrasound and acoustic cavitation – Introduction. (2012). at <<http://www.npl.co.uk/acoustics/ultrasonics/research/high-power-ultrasound-and-acoustic-cavitation-introduction>>
111. Qi, L., Ma, J., Cheng, H. & Zhao, Z. Synthesis and characterization of mixed CdS-ZnS nanoparticles in reverse micelles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **111**, 195–202 (1996).
112. Kim, J. U., Kim, Y. K. & Yang, H. Reverse micelle-derived Cu-doped Zn_{1-x}Cd_xS quantum dots and their core/shell structure. *J. Colloid Interface Sci.* **341**, 59–63 (2010).
113. Schiller, R., Weiss, C. K., Geserick, J., Hüsing, N. & Landfester, K. Synthesis of Mesoporous Silica Particles and Capsules by Miniemulsion Technique. *Chem. Mater.* **21**, 5088–5098 (2009).
114. Rossmannith, R. *et al.* Porous Anatase Nanoparticles with High Specific Surface Area Prepared by Miniemulsion Technique. *Chem. Mater.* **20**, 5768–5780 (2008).

-
115. Schiller, R. *et al.* Phase stability and photocatalytic activity of Zr-doped anatase synthesized in miniemulsion. *Nanotechnology* **21**, 405603 (2010).
 116. Nabih, N. *et al.* Mesoporous CeO₂ nanoparticles synthesized by an inverse miniemulsion technique and their catalytic properties in methane oxidation. *Nanotechnology* **22**, 135606 (2011).
 117. Nabih, N., Landfester, K. & Taden, A. Water-based inorganic/polymer hybrid particles prepared via a multiple miniemulsion process. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **49**, 5019–5029 (2011).
 118. Sonics. Manual Sonics VCX-500. at <<http://www.sonics.com/liquid-new-sheet/VCX500-750.pdf>>
 119. Villalobos, O. F. V. Obtención de Nanopartículas de Semiconductores para Generación de Hidrógeno por Fotoelectrólisis. (Universidad de Guanajuato, 2013).
 120. Landfester, K. The generation of nanoparticles in miniemulsions. *Adv. Mater.* **13**, 765–768 (2001).
 121. Gedanken, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrason. Sonochem.* **11**, 47–55 (2004).
 122. Aqil, a *et al.* Preparation of stable suspensions of gold nanoparticles in water by sonoelectrochemistry. *Ultrason. Sonochem.* **15**, 1055–61 (2008).
 123. Pandey, G. & Dixit, S. Growth mechanism and optical properties determination of CdS nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **115**, 17633–17642 (2011).
 124. Alehdaghi, H., Marandi, M., Molaei, M., Irajizad, A. & Taghavinia, N. Facile synthesis of gradient alloyed ZnxCd1-xS nanocrystals using a microwave-assisted method. *J. Alloys Compd.* **586**, 380–384 (2014).
 125. Wang, H., Zhu, J. J., Zhu, J. M. & Chen, H. Y. Sonochemical method for the preparation of bismuth sulfide nanorods. *J. Phys. Chem. B* **106**, 3848–3854 (2002).
 126. Sato, H., Hirai, T. & Komasaawa, I. Mechanism of formation of composite CdS-ZnS ultrafine particles in reverse micelles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 2493–2498 (1995).
 127. Wang, L. *et al.* Enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light over Cd1-xZnxS solid solution with cubic zinc blend phase. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 19–25 (2010).
 128. Lianos, P. & Thomas, J. K. Small CdS particles in inverted micelles. *J. Colloid Interface Sci.* **117**, 505–512 (1987).
 129. Motte, L., Petit, C., Boulanger, L., Lixon, P. & Pileni, M. P. Synthesis of cadmium sulfide in situ in cadmium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate reverse micelle: polydispersity and photochemical reaction. *Langmuir* **8**, 1049–1053 (1992).

-
130. Khomane, R. B., Manna, A., Mandale, A. B. & Kulkarni, B. D. Synthesis and Characterization of Dodecanethiol-Capped Cadmium Sulfide Nanoparticles in a Winsor II Microemulsion of Diethyl Ether/AOT/Water. *Langmuir* **18**, 8237–8240 (2002).
 131. Zhang, J., Sun, L., Liao, C. & Yan, C. Size control and photoluminescence enhancement of CdS nanoparticles prepared via reverse micelle method. *Solid State Commun.* **124**, 45–48 (2002).
 132. Caponetti, E., Pedone, L., Chillura Martino, D., Pantò, V. & Turco Liveri, V. Synthesis, size control, and passivation of CdS nanoparticles in water/AOT/n-heptane microemulsions. *Mater. Sci. Eng. C* **23**, 531–539 (2003).
 133. Harruff, B. a. & Bunker, C. E. Spectral properties of AOT-protected CdS nanoparticles: Quantum yield enhancement by photolysis. *Langmuir* **19**, 893–897 (2003).
 134. Wang, G. Z. Z. *et al.* Preparation and characterization of CdS nanoparticles by ultrasonic irradiation. *Inorg. Chem. Commun.* **4**, 208–210 (2001).
 135. Kristl, M., Ban, I., Danc, A., Danc, V. & Drofenik, M. A sonochemical method for the preparation of cadmium sulfide and cadmium selenide nanoparticles in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.* **17**, 916–22 (2010).
 136. Li, H. *et al.* A novel ultrasound-assisted approach to the synthesis of CdSe and CdS nanoparticles. *J. Solid State Chem.* **172**, 102–110 (2003).
 137. Krumpfer, J. W., Schuster, T., Klapper, M. & Müllen, K. Make it nano-Keep it nano. *Nano Today* **8**, 417–438 (2013).
 138. Khrenov, V., Schwager, F., Klapper, M., Koch, M. & Müllen, K. The formation of hydrophobic inorganic nanoparticles in the presence of amphiphilic copolymers. *Colloid Polym. Sci.* **284**, 927–934 (2006).
 139. Mehta, S. K., Kumar, S. & Gradzielski, M. Growth, stability, optical and photoluminescent properties of aqueous colloidal ZnS nanoparticles in relation to surfactant molecular structure. *J. Colloid Interface Sci.* **360**, 497–507 (2011).
 140. Tauc, J. *Amorphous and Liquid Semiconductors*. (Springer US, 2012).
 141. Resch, U., Eychmueller, A., Haase, M. & Weller, H. Absorption and fluorescence behavior of redispersible cadmium sulfide colloids in various organic solvents. *Langmuir* **8**, 2215–2218 (1992).
 142. Delgado, a. V., González-Caballero, F., Hunter, R. J., Koopal, L. K. & Lyklema, J. Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **77**, 1753–1805 (2005).
 143. Medintz, I. L., Uyeda, H. T., Goldman, E. R. & Mattoussi, H. Quantum dot

-
- bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nat. Mater.* **4**, 435–446 (2005).
144. Nurmikko, A. What future for quantum dot-based light emitters? *Nat. Nanotechnol.* **10**, 1001–1004 (2015).
145. Mason, T. G. New fundamental concepts in emulsion rheology. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **4**, 231–238 (1999).
146. Contamine, R. F., Wilhelm, A. M., Berlan, J. & Delmas, H. Power measurement in sonochemistry. *Ultrason. Sonochem.* **2**, S43–S47 (1995).
147. Ashokkumar, M. *Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems*. (Springer Netherlands, 2010).
148. Leighton, T. G. *The Acoustic Bubble*. (Academic Press, 1994).
149. Brennen, C. E. *Cavitation and Bubble Dynamics*. (Cambridge University Press, 2013).
150. Canselier, J. P., Delmas, H., Wilhelm, A. M. & Abismaïl, B. Ultrasound Emulsification—An Overview. *J. Dispers. Sci. Technol.* **23**, 333–349 (2002).
151. Mason, T. J. & Lorimer, J. P. in *Applied Sonochemistry* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002). doi:10.1002/352760054X

ANEXOS

9.1.-Fuerzas de corte y presión de Laplace

Las fuerzas de corte provocan lo que se llama esfuerzo de corte o cizallamiento sobre el cuerpo, que se simboliza con la letra tau, τ . Los esfuerzos de corte son fuerzas internas sobre área y surgen como reacción a las fuerzas de corte externas. Si el esfuerzo de corte es lo suficientemente grande, el cuerpo se deformará y en última instancia se separará en más partes.

El esfuerzo de corte en un fluido con viscosidad, η , está determinado por la siguiente ecuación:¹⁴⁵

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (20)$$

Donde $\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte o cizallamiento. A este tipo de esfuerzo de corte en fluidos también se le denomina esfuerzo viscoso.

Para dividir una gota se debe ejercer un esfuerzo de corte igual o mayor a la presión de Laplace.³⁵ Esta presión es la que experimentan las moléculas al interior de la gota debido a

la interface curvada que las rodea. La presión de Laplace para una gota elíptica de modo general está definida por la siguiente ecuación:¹⁴⁵

$$\Delta P_L = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (21)$$

Donde γ , es la tensión interfacial entre el líquido interior y líquido exterior, r_1 y r_2 son los radios principales de la gota elíptica (Figura 88). Para el caso de una gota esférica la presión de Laplace está definida por la siguiente ecuación:

$$\Delta P_L = \frac{2\gamma}{r} \quad (22)$$

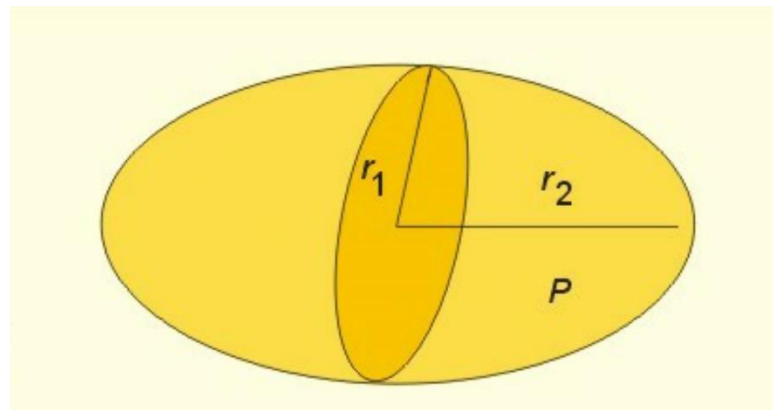


Figura 88. Gota elíptica con sus dos radios característicos, r_1 y r_2 .

Debido a la relación inversa de presión de Laplace respecto al radio de gota, cuando este radio disminuya la presión de Laplace aumentara. Por lo que se requieren mayores esfuerzos de corte para generar gotas de menor tamaño.

9.2.-Similitudes y diferencias entre microemulsiones y nanoemulsiones

Se han expuesto los conceptos que definen los sistemas de emulsiones, en especial de las microemulsiones y nanoemulsiones. Resumiendo, las microemulsiones son emulsiones termodinámicamente estables y que tienen un tamaño de gota entre 5-20nm, mientras que las nanoemulsiones son emulsiones cinéticamente estables con un tamaño de gota entre 20-100nm y que requieren altas fuerzas de cizallamiento para su formación.

Una de las desventajas prácticas del método de microemulsión es la gran cantidad de fase continua y de surfactantes que se requieren para formar la microemulsión, así como las bajas cantidades de productos formados. En cambio, las nanoemulsiones pueden ser formuladas usando menor cantidad de surfactante y fase continua que el requerido para las microemulsiones, así como mayores rendimientos de productos. También reconocer que el campo de estudio de las nanoemulsiones es reciente y menos investigado respecto al de las microemulsiones (Figura 89), por lo que es un área de conocimientos con gran potencial de desarrollo. Por último, la mayor parte de la investigación de nanoemulsiones está dirigida al campo de alimentos, cosmética y farmacéutica,^{10,35} y solo un pequeño porcentaje se ha dedicado a la síntesis de materiales inorgánicos, por lo que el desarrollo de esta área es aún más prometedora.

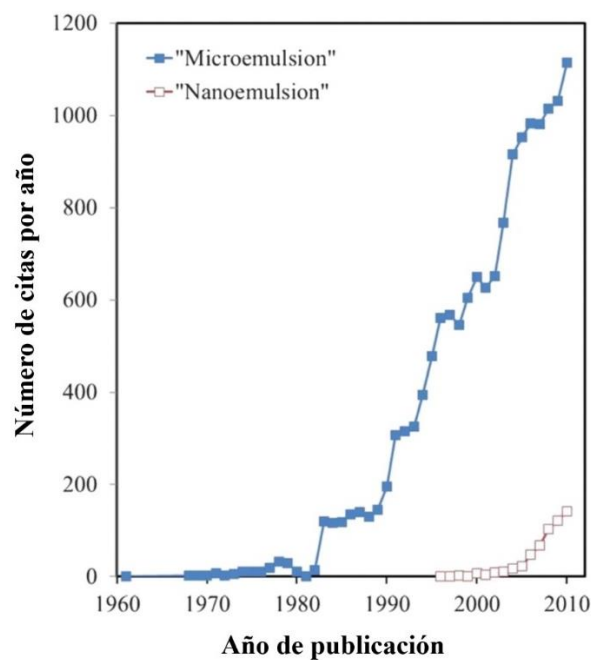


Figura 89. Número de citas por año que contenían el término microemulsión o nanoemulsión respecto al año de publicación, haciendo uso del servicio Web of Knowledge.⁸⁷

9.3.-Modelo físico de las ondas sonoras en medio elástico

Para comprender cuantitativamente el fenómeno de la cavitación, debemos describir el paso de una onda mecánica en un medio elástico, el fenómeno sónico, y los efectos sobre las moléculas del medio. En líquidos y gases la onda mecánica se transmite de manera longitudinal, es decir que las moléculas del medio oscilan en dirección paralela al sentido de propagación de la onda. A continuación, se presenta un modelo que describe el paso de las ondas sonoras en un medio elástico.¹⁰⁵

Las moléculas del medio oscilan respecto a una posición inicial de reposo, y su posición en cualquier momento se puede determinar por la siguiente ecuación:

$$x = x_0 \text{sen}(2\pi ft) \quad (23)$$

Donde, x_0 es el desplazamiento máximo de la molécula, f , frecuencia de oscilación y t , tiempo transcurrido en radianes. Para encontrar la velocidad de la molécula en cada momento, se deriva la ecuación pasada:

$$v = v_0 \text{cos}(2\pi ft) \quad (24)$$

Donde, v_0 es la velocidad máxima y está definida por $v_0 = 2x_0f$.

La presión acústica, P_a , existente al interior del medio se determina por:

$$P_a = P_A \text{sen}(2\pi ft) \quad (25)$$

Siendo P_A la amplitud máxima de presión, f , frecuencia de onda, t , tiempo en radianes.

La presión total, P_T , experimentada por las moléculas dentro del medio, será la presión hidrostática, P_h , más la presión generada por el paso de la onda sonora, P_a , es decir:

$$P_T = P_h + P_a \quad (26)$$

La intensidad de la onda sonora es una medida de la energía que transmite la onda sonora al medio, comúnmente esta se define como la cantidad de energía transmitida [J] por segundo [s] por unidad de área de la onda [cm^2]. Esta medida de intensidad de sonido se da en [W/cm^2], ya que [W]=[J·s].

Se puede derivar una ecuación que relacione la intensidad de la onda sonora, I , con la amplitud máxima de la presión acústica, P_A , la densidad del medio, ρ , y la velocidad del sonido en dicho medio, c , por medio de la siguiente ecuación:¹⁰⁵

$$I = \frac{P_A^2}{2\rho c} \quad (27)$$

En la práctica es complicado medir directamente P_A , o la intensidad suministrada al medio. En algunos casos el parámetro de intensidad suministrada es dada por el equipo sonicador. Otra solución es el uso de la calorimetría para determinar la intensidad total suministrada al medio.¹⁴⁶

Condición para la generación de cavitación y parámetros que la afectan

Como hemos mencionado anteriormente, generar el fenómeno de cavitación es importante para poder producir grandes fuerzas de corte que permitan la formación de las nanoemulsiones.

El límite de Blake, es la condición más utilizada para determinar un aproximado de la presión acústica necesaria para generar el fenómeno de cavitación, es decir la presión acústica que se requiere aplica para generar el crecimiento sucesivo de una cavidad para su posterior implosión al interior del medio líquido.^{105,147}

$$P_B = P_v - \frac{4\sigma}{3} \sqrt{\frac{2\sigma}{3\left(P_h + \frac{2\sigma}{R_e} - P_v\right)}} \quad (28)$$

Donde P_B , es presión de límite de cavitación o presión de Blake; P_v , presión de vapor al interior de la cavidad; P_h , presión hidrostática del medio líquido; σ , tensión interfacial del medio líquido y R_e , radio inicial de equilibrio de cavidad.

Cuando R_e es pequeño, generalmente menor a 100 μm , el término de tensión interfacial es mayor a la presión hidrostática del medio y presión de vapor, $P_h, P_v \ll \frac{2\sigma}{R_e}$. Entonces el límite de Blake puede ser expresado por la siguiente ecuación:¹⁴⁸

$$P_B \approx P_h + 0.77 \frac{\sigma}{R_e}$$

La presión de Blake estará en función de la presión hidrostática, la tensión interfacial del medio y el radio de equilibrio de la cavidad. Observamos que, si la presión hidrostática del medio aumenta, por ejemplo, en caso de aumentar la presión atmosférica del medio líquido, entonces se requerirá aplicar una mayor presión acústica para lograr el límite de cavitación.

Si el radio inicial de equilibrio de la cavidad, R_e , disminuye, entonces se requerirá de una mayor presión acústica para lograr el límite de cavitación. R_e depende de varios factores, principalmente de la existencia de puntos débiles al interior del medio líquido, que están relacionados con cuanto gas se encuentra en el líquido y las partículas suspendidas en el mismo, estos puntos débiles facilitan la formación de la cavidad y tienden a formar gotas de mayor tamaño. En general el radio inicial de equilibrio de la cavidad, R_e , se encuentra en el rango de los micrómetros, entre 1-100 μm .^{148,149}

En la práctica, presiones acústicas entre 5 a 10 atm son suficientes para provocar el fenómeno de cavitación en la mayor parte de los sistemas.¹⁰⁵ Las principales variables que afectan el límite de cavitación son: intensidad y frecuencia de sonicado aplicadas al sistema, la presencia de gas dentro del líquido, presencia de partículas, la temperatura y el solvente. A continuación, se presentan los efectos conocidos de las principales variables que intervienen en el fenómeno de cavitación:^{105,149,150}

Efecto de la intensidad

El efecto de la intensidad suministrada al sistema es el factor más importante para la generación del fenómeno de cavitación, debido a que está relacionada con la presión acústica que experimenta el sistema.¹⁴⁹ A partir de la ecuación (27), se puede despejar la presión acústica y obtener la ecuación:

$$P_A = \sqrt{2I\rho c} \quad (30)$$

En general, el aumentar la intensidad acústica suministrada al medio, el fenómeno de cavitación se generará en menor tiempo y los efectos de estos aumentaran.

Efecto de la frecuencia

Para que ocurra la ruptura de la cavidad en el medio, se requiere de una presión acústica mayor a la presión de Blake, pero también se requiere de un tiempo finito para que se formen las burbujas de cavitación dentro del ciclo de rarefacción. Cuando se eleva la frecuencia del ultrasonido, los periodos de los ciclos de compresión y rarefacción disminuyen, a periodos muy cortos, no habrá el tiempo suficiente para que las burbujas crezcan a un tamaño necesario para causar la ruptura del medio. En general cuando la frecuencia del ultrasonido es aumentada, la producción y la intensidad

de los efectos de la cavitación disminuye.

Efecto de la temperatura

Aumentar la temperatura del sistema permite lograr el límite de cavitación a menores intensidades acústicas. Esto es una consecuencia directa de la elevación de la presión de vapor de solvente con la temperatura. No obstante, los efectos de la cavitación disminuyen. Si se quieren obtener mejores efectos con el ultrasonido, se recomiendan bajas temperaturas y solventes con bajas presiones de vapor.

Efecto del disolvente

Las propiedades del solvente que afectan el límite de cavitación son la viscosidad, la tensión superficial y la presión de vapor. La viscosidad y la tensión superficial están directamente relacionadas con las fuerzas cohesivas del medio. Cuando estas sean mayores, se requerirá de una mayor presión acústica para genera las burbujas cavitatorias, no obstante, si estas son creadas, los efectos de la cavitación se verán aumentados, debido a que una mayor energía se liberara al momento del colapso.

Efecto del contenido de gas

El incremento de la concentración de gases disueltos al interior del medio, disminuye el límite de cavitación, así como la cantidad de energía liberada en el colapso de las burbujas. Esto debido a que el gas disminuye las fuerzas cohesivas del medio, por lo que se ve reducida la cantidad de presión acústica necesaria para obtener el fenómeno de cavitación. Así que, a mayor solubilidad del gas en el líquido, mayor la cantidad de gas que formara parte de las burbujas cavitatorias, provocando una menor intensidad en la energía liberada.

Equipos generadores de ultrasonido

Los equipos para generar ondas de ultrasonido tienen como elemento principal al transductor, un dispositivo que transforma un tipo de energía en otro. Los transductores ultrasónicos están diseñados para convertir energía del tipo mecánico u eléctrico en ondas de ultrasonidos. Los transductores más empleados son los electromecánicos, los cuales transforman una corriente eléctrica en vibraciones mecánicas que generan las ondas de ultrasonido. Este tipo de transductor puede ser basado en los piezoeléctricos o en el efecto de magnetostricción. Los del tipo piezoeléctricos son los mayormente utilizados en los baños de ultrasonido y las sondas.¹⁵¹

Los transductores piezoeléctricos deben su funcionamiento a la propiedad de ciertos cristales, que, al ser sometidos a una presión, generan una corriente eléctrica y viceversa, el ejemplo clásico de este tipo de cristal es el cuarzo. Cuando se aplica una corriente alternativa

a un cristal piezoeléctrico, este se expandirá y contraerá respecto al cambio de corriente, si el cambio de corriente es de una frecuencia mayor de 20Khz estas vibraciones del cristal serán del tipo ultrasónico y pueden ser transmitidas al medio en contacto con el piezoeléctrico. Sin embargo, cada cristal piezoeléctrico tiene una frecuencia óptima de funcionamiento, la cual está dada por el tipo de cristal y el diseño del mismo. Por esta razón los equipos convencionales de ultrasonido como los baños o sondas solo pueden trabajar a frecuencias fijas.¹⁵¹

El uso de diferentes tipos de piezoeléctricos permite crear generadores de ultrasonido de diferentes intensidades y frecuencias. El experimentador cuenta principalmente con dos tipos de equipo comercial: Los baños ultrasónicos y las sondas ultrasónicas.

Baños Ultrasónicos

Los baños ultrasónicos fueron concebidos para la limpieza de material de laboratorio y la esterilización de material médico. No obstante, encontraron rápidamente un lugar en el uso de investigaciones relacionadas con el ultrasonido, debido a que este equipo es accesible y de bajo costo.

La configuración general de un baño ultrasónico es sencilla, consiste de un recipiente de acero inoxidable, al cual se le adhieren a la base uno o varios transductores (Figura 90).

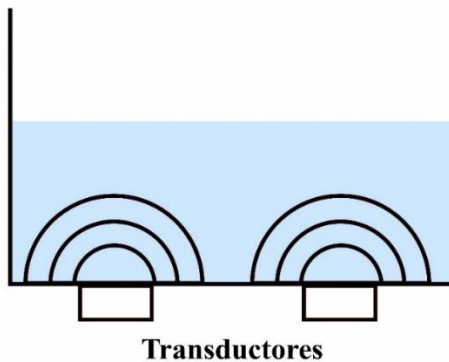


Figura 90. Representación de Baño Ultrasónico

De los parámetros importantes de operación del baño ultrasónico es la densidad de potencia transmitida, definida como la potencia eléctrica que pasa al transductor dividida por su área radiante. La gran parte de los baños ultrasónicos poseen transductores con una densidad de potencia entre 1 – 2 W/cm². La frecuencia y potencia del baño ultrasónico dependerá del tipo y cantidad de transductores utilizados en la construcción del baño (información que no está siempre especificada en todos los equipos).

El método común para el uso del baño ultrasónico es introducir el recipiente con las sustancias a reaccionar dentro del baño. La energía sonora debe poseer la intensidad

suficiente para penetrar las paredes del recipiente y provocar la cavitación al interior del recipiente. Es importante saber que no todos los baños de ultrasonido poseen la suficiente intensidad para generar la cavitación y por lo tanto no podrán ser usados en ciertas aplicaciones.

Reconociendo que el baño ultrasónico tiene las ventajas de accesibilidad al equipo y su facilidad de uso, debemos mencionar la serie de desventajas que presenta:¹⁵¹

- La Frecuencia y potencia del baño es fija.
- Baja intensidad comparado con un sistema de sonda ultrasónica.
- La posición del recipiente dentro del baño afecta la intensidad de sonicación en el mismo.
- Difícil cuantificar la cantidad de energía sónica suministrada al sistema de reacción

Sonda ultrasónica

La sonda ultrasónica funciona a partir de un transductor, el cual genera la vibración que es transmitida a la sonda que funciona como amplificador de la vibración mecánica (Figura 91). Estos equipos son el método más eficiente para generar cavitación al interior del medio y en ellos es posible variar la intensidad de la onda sónica. La mayor parte de los equipos comerciales puede usar entre 300 a 600 Watts de potencia eléctrica.¹⁰⁵

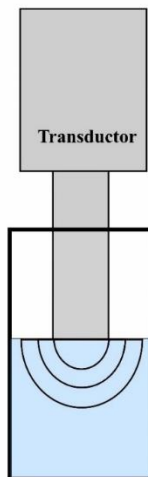


Figura 91. Representación de Sonda Ultrasónica

El diseño de la sonda determinara la ganancia de amplificación respecto a la transmitida por el transductor. El material usado para su fabricación debe tener una fuerza alta contra la fatiga dinámica, baja perdida acústica, químicamente inerte y resistente a la erosión por cavitación, el material más utilizado son las aleaciones de titanio.¹⁰⁹

Las ventajas de la sonda ultrasónica son:

- Se pueden alcanzar mayores intensidades, debido a que las pérdidas energéticas durante el paso de las paredes del recipiente y el medio del baño ultrasónico son eliminadas.

- Se puede cambiar el tipo de sonda, dependiendo del efecto deseado

No obstante, la sonda ultrasónica posee las siguientes desventajas:

- Las sondas poseen una frecuencia fija

- Dificultad en el control de temperatura

No obstante, las sondas modernas poseen la opción para la programación de pulsos, el cual tiene un tiempo de operación y apagado automático. El periodo de apagado, permite al sistema enfriarse de nueva cuenta y evitar cambios drásticos de temperatura.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin

Full Length Article

Luminescent $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ quantum dots synthesized by a nanoemulsion method, assisted by an ultrasonic probe



C. Rosiles-Perez^a, J. Lambert^b, A. Alatorre-Ordaz^{a,*}, J.A. Gutierrez^a, T. López-Luke^c,
R. Ramirez-Fuentes^a, T. Kobayashi^d

^a Universidad de Guanajuato, Departamento de Química, Unidad Pueblito de Rocha, Campus Guanajuato, Cerro de la Venada s/n, Col. Pueblito de Rocha, CP 36040 Guanajuato, Mexico

^b CIATEC, A.C. Omega no. 201 Colonia: Industrial Delta, C.P. 37545 León, Guanajuato, Mexico

^c Centro de Investigaciones en Óptica, A.P. 1-948, León, Gto. 37160, Mexico

^d Department of Materials Science and Technology, Nagaoka University of Technology, Kamitomioka, Nagaoka 940-2188, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 September 2016

Received in revised form

3 December 2016

Accepted 7 December 2016

Available online 21 December 2016

Keywords:

 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$

Photoluminescence

Quantum dots

Quantum size effect

White color

ABSTRACT

A series of colloidal quantum dots (QDs) of CdS, ZnS, and the ternary chalcogenide $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ were synthesized by a nanoemulsion method, using a sonication probe as shearing power source. Quantum dots with diameters between 4 and 5 nm and cubic crystal structure were obtained and measured by HRTEM and XRD. In all cases, homogeneous solid solutions were obtained, as revealed by Vegard's Law, except with $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$. Optical properties of colloidal QDs were measured; the absorption edge is blue shifted, as the content of Zn increases, and showed a quantum confinement. Different emitted colors under UV light was observed, from dark brown with CdS to deep blue with ZnS. QDs of $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$ show a white photoluminescence. Photoluminescence of the colloidal QDs is due to the combination of the direct band emissions and the trap emissions.

© 2016 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

QDs of metal chalcogenides are one of the most important semiconducting nanoparticles due to their optical properties and applications in different fields, such as catalysis for hydrogen production [1,2], light emitting diodes (LEDs) [3,4], biosensors [5] and as photovoltaic materials for quantum dots sensitized solar cells [6]. Semiconductor QDs with sizes in the range < 10 nm provide light emission from UV to IR regions [7] and offer several attractive optical properties, such as the ability to tune the spectral position of both absorption and emission spectra (the so-called quantum size effect). The broad absorption band of QDs allows the selection of the excitation wavelength and thus straightforward separation of excitation and emission [8]. Indeed, the width of the emission peaks can be tuned, in particular by the QDs size distribution and/or, by the molar ratio when different metal chalcogenides are mixed. Also, the molar absorption coefficients in the first absorption band of QDs are generally larger than that of organic dyes [9].

For applications as LEDs, QDs materials from groups 1–6, 5–6, 3–6 (periodic table) and others, with sizes ranging from 2 to

10 nm, provide light emission in the wide IR to UV spectral regions [7]. For the white light emitting LEDs, a combination of blue LED and yellow phosphor packed with organic or ceramic resins, associated with $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (Ce:YAG) is used; the function of the Ce:YAG phosphor material is to absorb the blue light emitted from the blue LED and transform it to white light [10].

Most of the reported research with metal chalcogenides QDs involves the synthesis of CdSe, CdS, and CdTe [11–13]; in this regard, extensive research has been performed with CdS as a photoconductive, photocatalytic and photoluminescent material [13]. CdS nanoparticles have been prepared by different methodologies, such as microemulsion [14–21], hot injection [22,23], and aqueous media with thiols [24], among others.

In contrast, research on band gap engineering via control of nanocrystal composition in ternary alloyed QDs have been much less studied [25], with some examples of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ [26,27], $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ [28,29], $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [30], $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ [31], and $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ [32]. The interest in these nanomaterials is primarily due to the unique properties that emerge from the alloy of two semiconductors, and these properties are not dependent on the size and distribution of the QDs, but on their composition [25].

There are few examples of the synthesis of colloidal QDs of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, and these have been synthesized mainly by hot injection or microemulsion methods. Hot injection method produces semiconductor nanoparticles with narrow photoluminescence (PL)

* Corresponding author.

E-mail address: alatorre@ugto.mx (A. Alatorre-Ordaz).

band-edge emission peaks, which are in the violet-blue spectral region (400–495 nm) and a moderate to high quantum yield (QY). Zhong et al. in 2003 [28], have synthesized hexagonal structured $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ nanoparticles with radii sizes in the range of 2.4–4 nm. The PL obtained from these materials was noted by the presence of very narrow peaks with a full width at half maximum (fwhm) between 14–18 nm. According to the increase of the Zn content, their PL spectra present a blue-shift from 474 to 391 nm, with QY from 25% to 50%.

Zhong et al. in 2004 [23], synthesized cubic structured $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ nanoparticles by a hot injection method with hexadecylamine as the solvent and dodecylamine as a capping agent. The nanoparticles have a diameter size in the range of 3.7–4.4 nm. The PL exhibited by these composite materials is revealed by the presence of narrow peaks (fwhm: 29–38 nm) that increase with the Zn content; their PL spectra was blue-shifted from 453 to 421 nm, with QY from 25% to 45%. Ouyang et al. in 2008 [29] synthesized cubic structured $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ nanoparticles by a non-injection one-pot approach; the nanoparticles have a diameter size in the range of 3.7–4.4 nm. They obtained narrow peaks (fwhm: 19–21 nm); the maximum peak emission of the obtained materials was centered between 413 and 452 nm, with a maximum QY of 23%. Qi et al. [15] first reported the synthesis of solid solution $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ by using the microemulsion method. Nevertheless, PL and yield of the synthesized composite material were low. Recent experiments by microemulsion methods were performed by Kim et al. [21], concerning the synthesis of CdS, ZnS, and $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ QDs; the binary metal compound presents the advantage of a lower Cd content, a well-known toxic element [33], and their findings show the capacity to change the absorption and emission band according to the composition.

The nanoemulsion method is another interesting way to produce QDs. A nanoemulsion is a thermodynamically unstable colloidal system of two immiscible liquid phases, in which the dispersed liquid phase forms droplets of radius less than 100 nm. The nanoemulsions are formed by the application of a high shear force, namely ultrasound or high-pressure homogenizer, in the presence of a surfactant [34].

The nanoemulsion method can be confused with the microemulsion method. Nevertheless, these methods have important differences [35]. From the point of view of big scale synthesis, nanoemulsions use less surfactant and allow us to obtain more product than the microemulsion or reverse micelle method [34–36]. Therefore, the nanoemulsion method is a very attractive option for confining the reaction volume of sol-gel and precipitation reactions [36]. Examples of inorganic nanoparticles that have been synthesized by this method include ZnO [37], porous nanoparticles of TiO_2 , SiO_2 , CeO_2 , and metallic Ag nanoparticles [38].

One key parameter in the reported studies dealing with microemulsions and/or reverse micelles is the molar relation $W = [\text{water}]/[\text{surfactant}]$; this parameter controls the size of the micelle and thus a high control of the nanocrystal size is obtained [39,40]. This control of the particle size is achieved only for the relatively small water-in-oil droplets (varying from 0.6 to 6 nm), [40] then low values of W should be used.

For example, Lianos et al. in 1987 [14], used a microemulsion system water-AOT-heptane with $W=5$ to obtain stable CdS nanocrystals. The luminescence in these nanocrystals is only observed by introducing an excess of cadmium ions into the original solution, and only trap emission is observed. They also used $W=32$ in which there is extensive CdS formation and the colloidal solution slowly settles out creating a CdS sediment, this material has bulk CdS properties.

There are several other studies reported for synthesizing nanocrystals of CdS in different microemulsion systems [14–21], nevertheless; all these examples have in common low values of

the W parameter (usually less than 10), and spontaneous formation of the system.

In our case, (see experimental section) the parameter W is 178, higher if we compare with the mentioned studies. With this method, we synthesized metal chalcogenide nanocrystals in the size range of 4–5 nm, with very homogeneous distribution diameter size. PL on different wavelength was observed, varying the Cd/Zn ratio of the solid solution.

To the best of our knowledge, there are no reports on the synthesis of colloidal QDs of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ by the nanoemulsion method. In this work we present the successful synthesis of a series of stable colloidal QDs of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ by this approach, using ultrasound as a shearing force.

2. Experimental section

2.1. Materials and methods

The metal precursors: cadmium acetate dihydrate ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and zinc acetate dihydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) were obtained from Sigma-Aldrich, ACS grade. The sulfur precursor was sodium sulfide nonahydrate ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, ACS grade). Toluene (Nacalai Tesque Inc., 99.5%) and deionized water were used for organic and aqueous phase preparation, respectively. The surfactant used was dioctyl sulfosuccinate sodium (AOT, Sigma-Aldrich, 98%).

Fig. 1 shows the nanoemulsion methodology procedure to prepare the different $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ nanoparticles by varying “ x ”. The general procedure was as follows:

Two nanoemulsions were prepared, one with the metal precursor (path I), and another with the sulfur precursor (path II) with the same aqueous volume/organic volume ratio, $\phi=0.2$. In both cases (I and II), an organic solution was prepared with AOT (4 wt%) in Toluene. In this case, $W=178$. These proportions were obtained after several experiments. In the case of the metal precursors (Cd and Zn), different amounts of $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ and $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ were dissolved in water (I step 1), considering theoretical ratios for $1-x[\text{Cd}]:(x)[\text{Zn}]$ where $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$, and 1. The total concentration of both cations in the aqueous media was 0.1 M for all the experiments. A solution of 0.1 M Na_2S was prepared and used as a sulfur source (II, step 1). In both cases (I and II), the aqueous solutions were mixed with organic solutions AOT-toluene, (step 2), and subsequently, an ultrasonic probe (SONICS 500 W, 20 kHz) was used to provide a shearing force, (step 3). The ultrasound probe was operated at 30% of their maximal potency (150 W) in pulsed mode (10 s ON and 5 s OFF) for 4 min in order to avoid rising to a high temperature; the reaction vessel was immersed in a controlled water bath at 20–22 °C. Afterward, the sulfide nanoemulsion was added to the metal nanoemulsion (step 4), and again, ultrasound pulses (under the same conditions as step 3) were applied for another 4 minutes. The ultrasound probe was rinsed with ethanol and water between steps 3 and 4.

The sample was stored at room temperature for 24 h (step 5), in which a two-phase separation was obtained. The superior was a yellow and clear organic solution (light, organic phase) and the lower an opaque aqueous suspension (heavy, aqueous phase). Each phase was separated manually with a micropipette, and then, the organic phase was placed in an oven at 50 °C for 24 h (step 6) in order to evaporate the solvent and collect the solid material. This material was characterized structurally and optically.

2.2. Characterization procedure

2.2.1. Elemental analysis

In the first instance, in order to determine the real value of “ x ”,

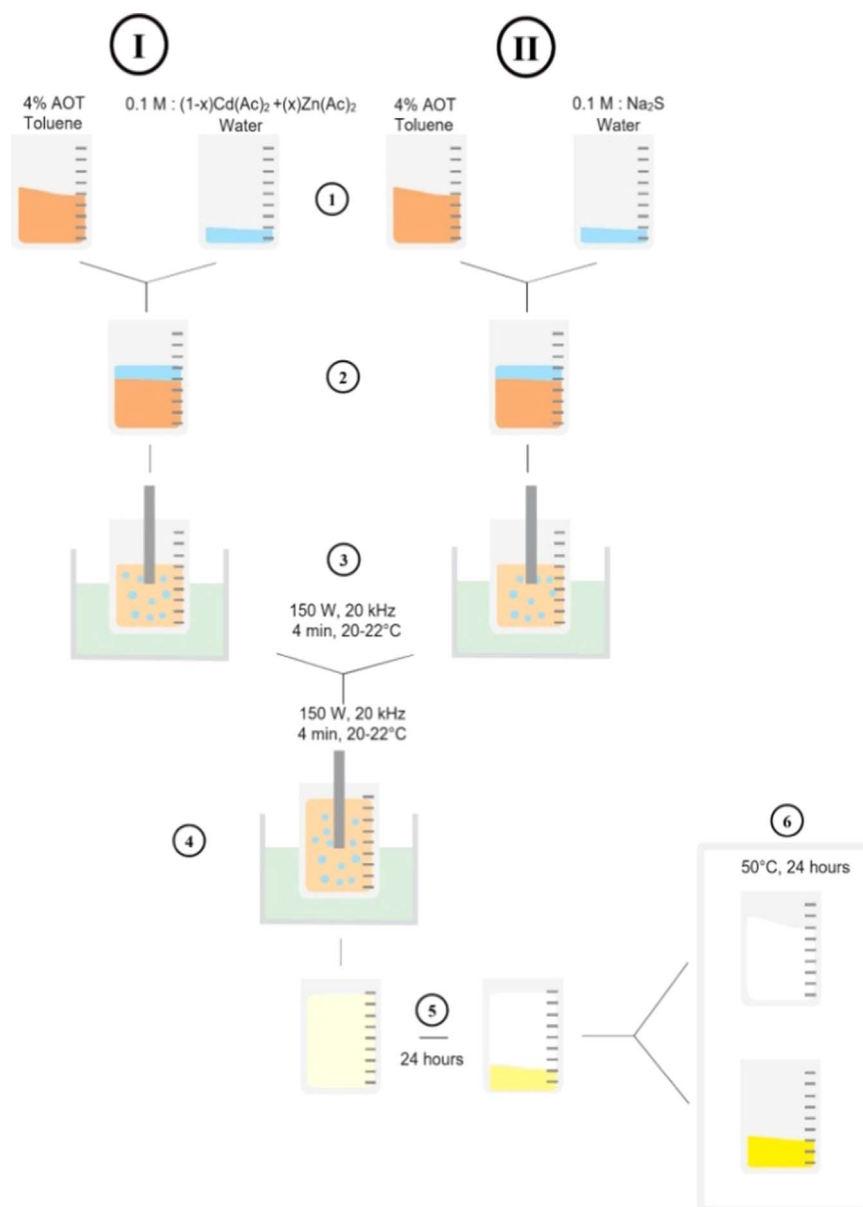


Fig. 1. Nanoemulsion preparation methodology.

atomic absorption spectroscopy (AAS) analyses were performed on a Perkin-Elmer AAnalyst 200 atomic absorption spectrometer, the solid samples were digested by a standard nitric acid procedure.

2.2.2. Crystalline structure

The crystalline structures were determined by X-ray diffraction analyses using the Cu $K\alpha$ wavelength (λ)=1.54184 Å on a D2 phaser (Bruker) diffractometer. The samples were rinsed several times with ethanol and water in order to remove the toluene-AOT phase, and then dried at 60 °C for 24 h; this treatment yields the powders of the QDs that were analyzed by RX.

2.2.3. Structural measurements

The size and morphology of QDs were determined with a transmission electronic microscope (TEM Technai F30 FEI type GEG 300 keV). The samples were prepared to disperse the QDs by sonication in toluene ($\sim 0.1 \text{ g L}^{-1}$). A drop of the dispersion was deposited on a Brand Lacey Carbon Coated, (400 Mesh) copper

grids, 3 mm.

2.2.4. Optical characterization

UV–vis absorbance of the synthesized nanoparticles was measured with a Varian Cary 500 Scan UV–vis spectrophotometer. PL spectra were obtained by using a spectrofluorometer with a 450 W xenon lamp (Newport 6279NS) and a monochromator (Newport model 74125) in quartz cells at room temperature (25 °C). The solid QDs are able to be readily dispersed in organic solvents. For UV–vis absorbance measurements 2 gL^{-1} solutions were prepared in toluene, and for PL measurements, a concentration of 5 gL^{-1} in the same solvent was used.

2.2.5. Zeta potential

Zeta potential of the synthesized QDs was measured with a Zetasizer Nano ZS in quartz cells at 25 °C. The solid QDs can be readily dispersed in organic solvents. For Z potential measurements 0.1 gL^{-1} solutions were prepared in toluene.

3. Results and discussion

3.1. Elemental analyses

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ within proportions for $x=0, 0.25, 0.5, 0.75,$ and $1,$ were prepared by the relations of the metal salt precursors. From the AAS analysis, the real atomic composition of these samples was calculated. The results obtained are shown in Table 1, and these formulas are used forward to indicate the atomic ratio of the QDs.

The prepared molar feed ratio of Cd:Zn differs from the measured atomic composition, as presented in Table 1. These results show that the nanoparticles of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ prepared by the simultaneous precipitation of Cd^{2+} and Zn^{2+} were richer in Cd as compared to the feed ratio of the Cd^{2+} and Zn^{2+} ions. This can be explained by considering the solubility products of CdS and ZnS, $K_{\text{sp,CdS}}=1.4 \times 10^{-29}$, $K_{\text{sp,ZnS}}=1 \times 10^{-23}$. Since the solubility product of CdS is less than that of ZnS, the concentration of the residual Zn^{2+} ion in the solution is bigger than that of the Cd^{2+} ion case, therefore, the formed particles become richer in Cd than the precursor solution [41,42]. Yields were 77.4%, 76%, 64%, 63.5%, and 54.9%, following the order of appearance in Table 1.

3.2. Structural characterization

The powder XRD patterns of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ QDs and the standard diffraction patterns of the Sphalerite, cubic phase ZnS PDF (05-0566) and the Hawleyite, cubic phase CdS PDF (10-0454) are depicted in Fig. 2.

The XRD patterns show well defined broad peaks, which confirm the nanocrystalline nature of the QDs, the position of the CdS and ZnS samples peaks corresponds with the standard diffractions patterns of their cubic crystal structures. Three diffraction peaks are detected in all samples, corresponding to the (111), (220), (311) planes of zinc-blende phase. The diffraction peaks shift to the direction of a larger Bragg angle with an increase of the Zn content in the samples. Such an increase in the Bragg angle indicates that Zn atoms are gradually incorporated into the CdS lattice leading to the formation of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ with a decrease in their lattice parameters [29]. The average sizes of the nanocrystals were estimated by using the Scherrer equation [43]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where D is the average crystallite size, β is the full width at half maximum (FWHM) of the peak diffraction (111) expressed in radian; λ is the diffraction peak position, and K is a dimensionless shape factor, with a value of 0.9 for spherical nanoparticles. Table 2 presents a summary of the obtained results. By this approach, the calculated average crystallite size of the synthesized nanoparticles was between 4 and 5 nm.

Vegard's law can be used to determine if the $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ QDs form homogeneous ternary solid solutions. Since linear behavior has been observed, our results follow Vegard's law [44].

Indeed, Fig. 3 shows the relationship between the lattice parameter "a" calculated from the (111) diffraction and the Zn composition x determined by Atomic absorption spectroscopy. The samples $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{S}$ and $\text{Cd}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{S}$ are in accordance with Vegard's law, so they form a homogeneous ternary solid solution. The sample $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$ is not in accordance with Vegard's law, the calculated "a" value is smaller than that from Vegard's law with the same Zn content. The deviation from the linear relationship of Vegard's law indicates that the obtained $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$ alloyed QDs are not homogeneous in structure, and instead, they have possibly a gradient structure with a Cd rich-core and Zn-rich outer shells

Table 1

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ feed molar ratios and their atomic composition.

Feed Molar Ratio	Atomic Composition
1Cd–1S	CdS
3Cd–1Zn–4S	$\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{S}$
1Cd–1Zn–2S	$\text{Cd}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{S}$
1Cd–3Zn–4S	$\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$
1Zn–1S	ZnS

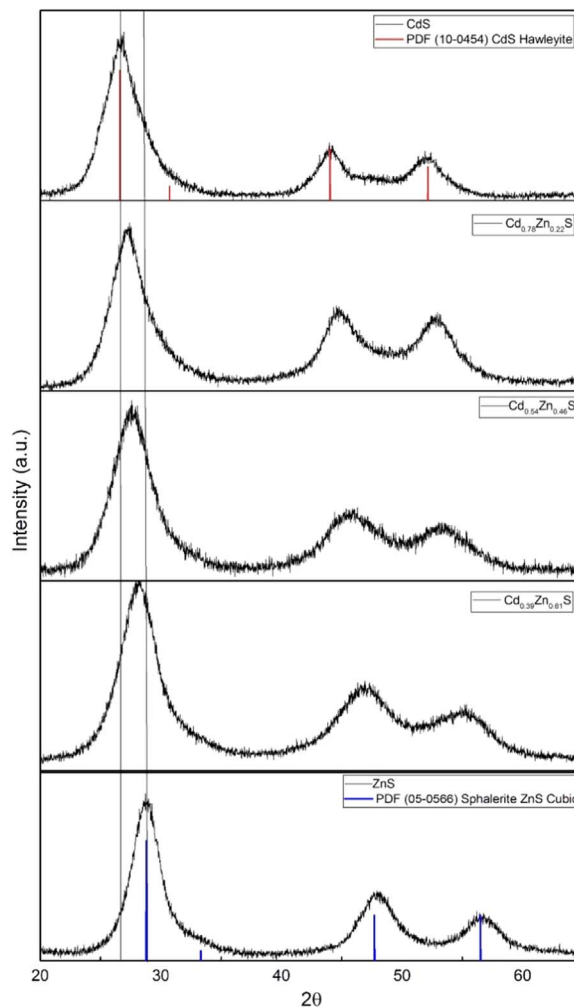


Fig. 2. XRD patterns of CdS, $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$ and ZnS.

Table 2

Crystallite size calculated with the Scherrer equation.

Material	Size (nm)
CdS	4.2
$\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{S}$	4.2
$\text{Cd}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{S}$	4.0
$\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$	4.2
ZnS	5.2

[29,42]. As will be seen below, this material presents an interesting photoluminescence property, resulting in a white color emission.

3.3. Size and morphology

The size and morphology of the colloidal QDs $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ were

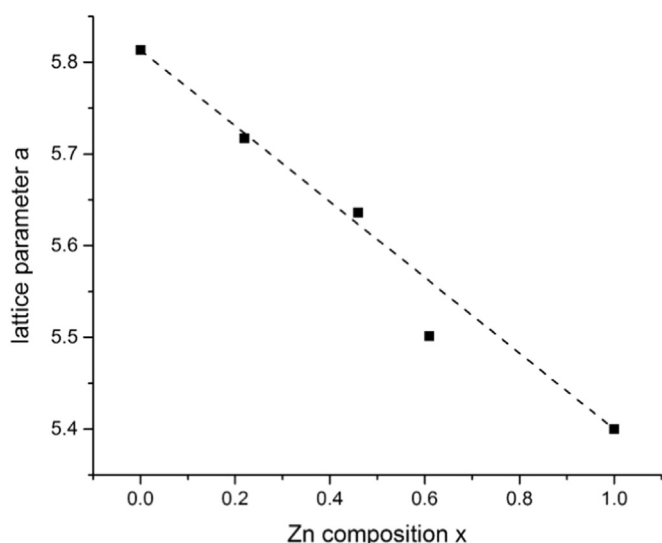


Fig. 3. Lattice parameter a (Å) of the synthesized $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ nanocrystals vs. the Zn molar composition x determined by Atomic absorption spectroscopy. The dashed line represents Vegard's law.

determined by using HRTEM technique. HRTEM images of the colloidal QDs CdS, $\text{Cd}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{S}$, and $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$ samples are shown in Fig. 4. All samples show QDs embedded in the surfactant; as can be seen in the images, (Fig. 4a–c) there are no individual nanoparticles with sizes above 10 nm, which suggest a monomodal size distribution. These HRTEM images show individual nanocrystals with a diameter size between 4 and 5 nm. These results match well with the average crystallite size derived from the XRD patterns and Scherrer equation described above.

3.4. Optical characterization

The UV–vis absorption spectra of colloidal solutions of nanoparticles are shown in Fig. 5. The absorption onset for all the samples as 490 nm for CdS, 461 nm for $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{S}$, 458 nm for $\text{Cd}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{S}$, 405 nm for $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$ and 342 nm for ZnS was measured. The absorption onsets of the solid solutions gradually blue shift with the increasing amount of Zn. This can be explained by the formation of alloyed $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ QDs via intermixing of wider-bandgap ZnS with narrower-bandgap CdS [16]. Wang et al. [45] measured the UV–vis diffuse reflectance spectra of bulk solid solutions $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, in which they report the onset of CdS – 586 nm, $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{S}$ – 514 nm and ZnS – 372 nm. When compared the onsets of the bulk solid solutions with the colloidal QDs $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, a blue-shifted absorption onset is observed. This indicates a quantum size effect, the absorption edge shifts to lower

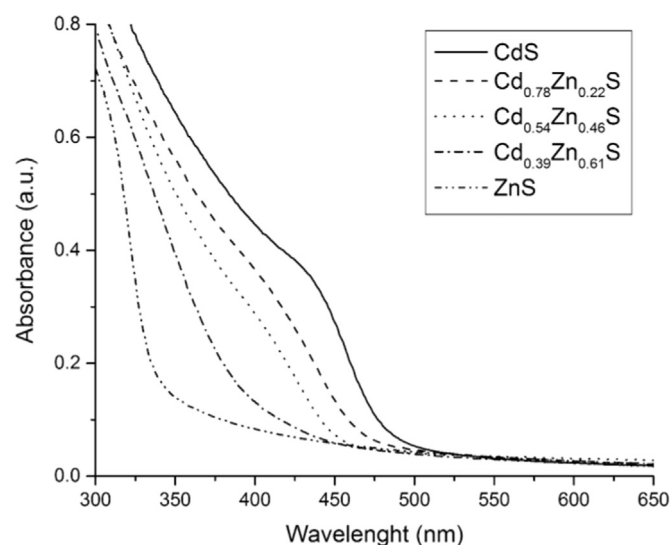


Fig. 5. UV–vis absorbance spectra of the colloidal QDs $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ with AOT in toluene.

wavelengths with a decrease in the particle size. This phenomenon is generally considered to be evidence of the presence of QDs [46].

The energy band gaps (E_g) of the samples were determined following Tauc relation (Eq. (2)) [47]:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^r \quad (2)$$

where α is the absorption coefficient, $h\nu$ is the energy of incident photons and r is the power, which characterizes the electronic transition during absorption processes in the K-space. Especially, r is $1/2$, $3/2$, 2 and 3 for direct allowed, direct forbidden, indirect allowed and indirect forbidden transitions, respectively. The parameter C depends on the transition probability that can be considered to be constant within the optical frequency range. The usual method for the determination of E_g involves plotting $(\alpha h\nu)^{1/r}$ against $(h\nu)$. The Tauc relation with $r=1/2$ for the direct bandgap corresponding to the visual $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ becomes Eq. (3):

$$(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu - E_g \quad (3)$$

The $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ band-gap energy (E_g) was calculated by the Tauc plot (Fig. 6) for CdS $E_g=2.64$ eV, 2.79 eV for $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{S}$, 2.90 eV for $\text{Cd}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{S}$, 3.26 eV for $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$, and 3.71 eV for ZnS. In comparison, the band gap of the bulk cubic phase of CdS $E_g=2.42$ eV and the bulk cubic phase of ZnS=3.54 eV, we can note a clear increase in the band gap energy, evidence of the quantum confinement effect.

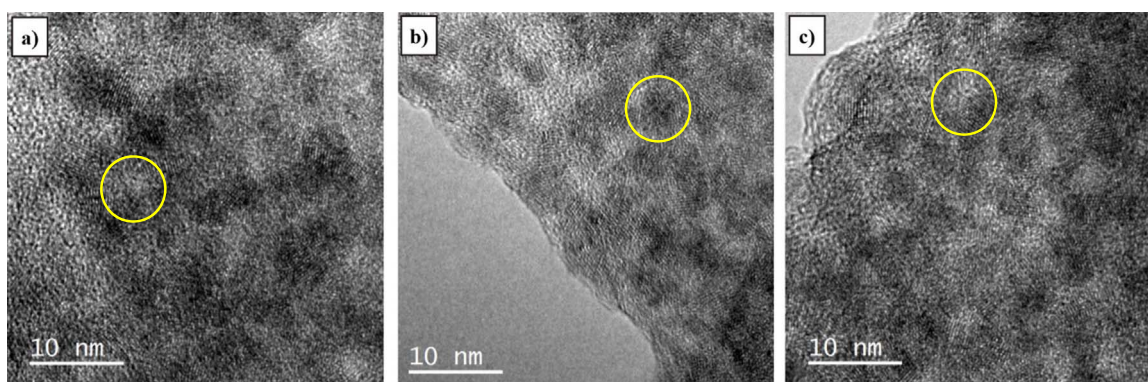


Fig. 4. HRTEM images of (a) CdS, (b) $\text{Cd}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{S}$ and (c) $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$.

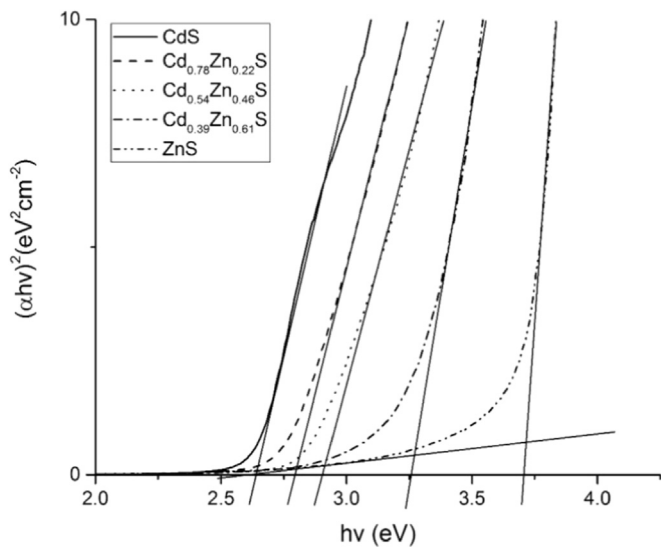


Fig. 6. Determination of the optical bandgap for the $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ nanoparticles from Tauc plot, $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$.

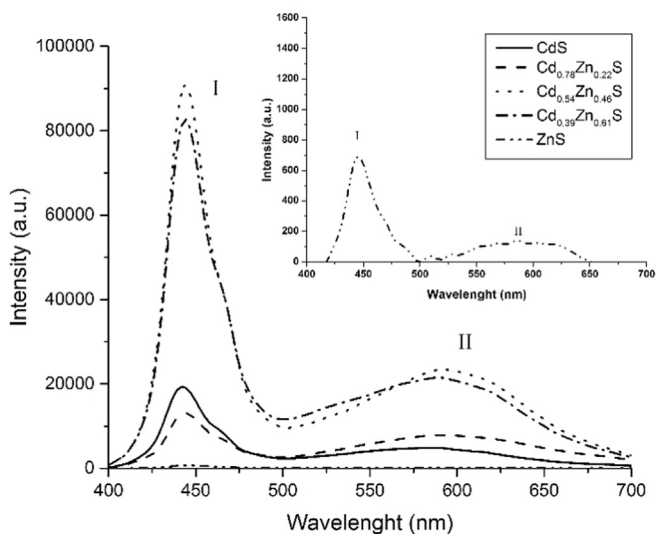


Fig. 7. Photoluminescence spectra of the colloidal QDs $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ with AOT in toluene, with $\lambda_{\text{ext}}=385$ nm.

3.5. Photoluminescence

Fig. 7 shows the photoluminescence spectrum of the colloidal QDs $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ excited at a wavelength of 385 nm. Note the presence of two clearly defined peaks in all samples. Peak I corresponds to the direct band emission in the blue range (425–475 nm) with a narrow distribution. On the other hand, peak II corresponds to trap emissions in the range of yellow to red (550–650 nm) with a broad distribution: These traps are due to possible sulfur vacancies in the crystalline structure [48]. The sample CdS show a peak I to peak II relation of 3.98, while for ZnS, the value is 2.45; note that the high direct band emission peak, is more intense than the trap emission, compared with ternary systems. Indeed, The samples $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{S}$, and $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$, present values of this peak I/peak II ratio of 2.45, 3.88 and 3.85, respectively. Noticeably, the value of this ratio increases as the content of Zn increases in the ternary material, except the last one. These values are important in order to understand the different observed colorations (both in sunlight and UV light), when QDs of these materials are dispersed in toluene; considering the structural difference of this "particular" ternary material compared to the rest (see Section 3.2), this difference in peak ratio could be the source of the white photoluminescence, presented in Fig. 8.

In fact, the colloidal QDs $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ form transparent dispersions, that faded from yellow to complete transparent (Fig. 8a). By illuminating the different solutions with a source of UV light, (Fig. 8b) fluorescence can be observed in different wavelengths, from brown (CdS "pure") to "violet" (ZnS "pure"). The perceived luminescent colors of the QDs are due to the combination of the two emissions peaks that the samples show (Fig. 7), the ratio between the two peaks and the total intensities gives this difference in color emission. It is noteworthy that perceived white color is obtained with the sample $\text{Cd}_{0.39}\text{Zn}_{0.61}\text{S}$. As mentioned in the introduction, in the case of LED applications, this white color is very difficult to obtain with a single material, since the combination of more than three materials is required for this purpose. From this point of view, this is one of the main attributes of our material, opening the possibility of exploring this application in optoelectronics.

3.6. Stability

Zeta potential measurements of the QDs of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ in toluene were made in order to predict the colloidal stability of the

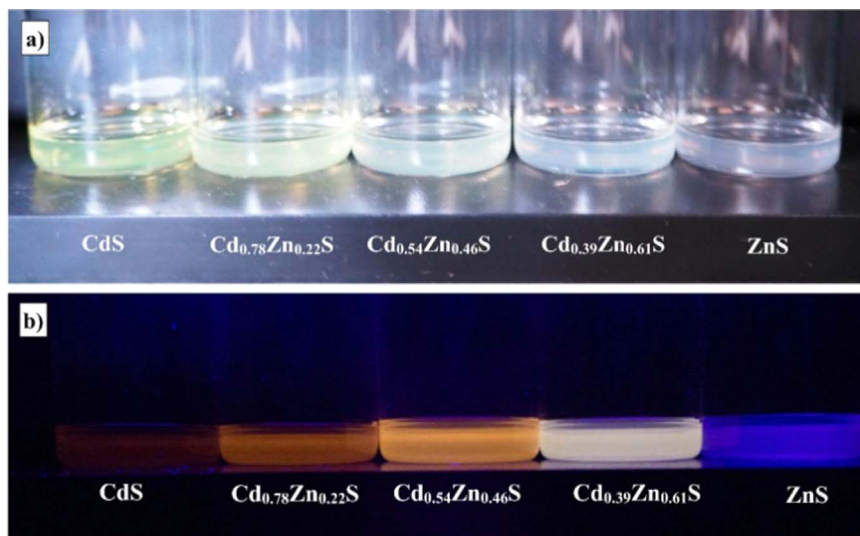


Fig. 8. Images of colloidal QDs of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, illuminated under (a) solar light and (b) UV light.

system [49]. The Zeta potential values for the samples were +43.5 mV for CdS, +41.6 mV for Cd_{0.78}Zn_{0.22}S, +42.5 mV for Cd_{0.54}Zn_{0.46}S, +41.3 mV for Cd_{0.39}Zn_{0.61}S and +40.6 mV for ZnS. Long-time colloidal stability is typically observed for zeta potentials larger than 30 mV [50] after several months of preparation, the colloidal systems show a high stability, without evidence of precipitated material or aggregates, and then confirming the long stability predicted by zeta potential. It is important to mention that the QDs form stable colloidal solutions in aqueous media, for at least 3 months. Further investigation should be made for the optimization of the nanoemulsion methodology and the possibility for tuning the size of the nanoparticles.

4. Conclusions

The developed nanoemulsion methodology allowed the synthesis of colloidal quantum dots of the ternary chalcogenide Cd_{1-x}Zn_xS with a diameter between 4 and 5 nm. To the best of our knowledge, this methodology has not been reported for the syntheses of this family of QDs. This method is advantageous over the microemulsion or the reverse micelle method due to the use of a lesser amount of surfactant and a superior yield towards products. The QDs have a cubic crystal structure. Homogeneous solid solutions are obtained for the QDs Cd_{0.78}Zn_{0.22}S and Cd_{0.54}Zn_{0.46}S as revealed by Vegard's Law. On the other hand, the Cd_{0.39}Zn_{0.61}S QDs are not homogeneous in structure, and shows a possible gradient structure, with a Cd rich-core and Zn-rich outer shells. The colloidal QDs has shown interesting optical properties, illuminated with UV light. The absorption edge was blue shifted as the content of Zn increases and showed a quantum confinement as compared to bulk Cd_{1-x}Zn_xS solid solutions. Photoluminescence of the colloidal QDs is the result of the combination of the direct band emissions and the trap emissions, whose relationship between peak I and peak II increases with the content of Zn. Particularly, QDs of Cd_{0.39}Zn_{0.61}S showed white photoluminescence, with a single material, unlike bibliographic reports (relating to applications for LEDs), where at least three different materials are required for this purpose.

Acknowledgement

We acknowledge financial support from Proyecto CIO-UGTO 2014–2016. C. Rosiles acknowledge the scholarship from CONACYT. We also thank Javier Antonio Orozco Arcibar for his valuable comments, and DAIP-UG for the revision of the manuscript. We thank Dr. Erasto Armando Zaragoza Contreras for his supervision to C. Rosiles during his academic stay in the Nagaoka University of Technology. Finally Pilar Herrasti and Dolores Reyman from the UAM-Madrid, for their contributions to this work.

References

- [1] C. Xing, Y. Zhang, W. Yan, L. Guo, *Int. J. Hydrog. Energy* 31 (2006) 2018–2024.
- [2] F. del Valle, A. Ishikawa, K. Domen, J.A. Villoria de la Mano, M.C.C. Sánchez-Sánchez, I.D.D. González, S. Herreras, N. Mota, M.E.E. Rivas, M.C.C. Álvarez Galván, *Catal. Today* 143 (2009) 51–56.

- [3] M.C. Schlamp, X.G. Peng, A.P. Alivisatos, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 5837–5842.
- [4] Q. Sun, Y.A. Wang, L.S. Li, D. Wang, T. Zhu, J. Xu, C. Yang, Y. Li, *Nat. Photonics* 1 (2007) 717–722.
- [5] X. Michalet, *Science*. 307 (2005) 538–544.
- [6] A. Cerdán-Pasarán, T. López-Luke, D. Esparza, I. Zarazúa, E. De la Rosa, R. Fuentes-Ramírez, A. Alatorre-Ordaz, A. Sánchez-Solís, A. Torres-Castro, J. Z. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 18590–18599.
- [7] R.S. Mane, C.D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 1–31.
- [8] U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, R. Nitschke, T. Nann, *Nat. Methods* 5 (2008) 763–775.
- [9] W.W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chem. Mater.* 125 (2003) 2854–2860.
- [10] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto, *Opt. Mater.* 33 (2011) 688–691.
- [11] S.V. Kershaw, A.S. Susha, A.L. Rogach, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3033–3087.
- [12] A. Valizadeh, S. Mussa Farkhani, *IET Nanobiotechnol.* 8 (2014) 59–76.
- [13] N.V. Hullavarad, S.S. Hullavarad, P.C. Karulkar, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 3272–3299.
- [14] P. Lianos, J.K. Thomas, *J. Colloid Interface Sci.* 117 (1987) 505–512.
- [15] L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 111 (1996) 195–202.
- [16] L. Motte, C. Petit, L. Boulanger, P. Lixon, M.P. Pileni, *Langmuir* 8 (1992) 1049–1053.
- [17] R.B. Khomane, A. Manna, A.B. Mandale, B.D. Kulkarni, *Langmuir* 18 (2002) 8237–8240.
- [18] J. Zhang, L. Sun, C. Liao, C. Yan, *Solid State Commun.* 124 (2002) 45–48.
- [19] E. Caponetti, L. Pedone, D. Chillura Martino, V. Pantò, V. Turco Liveri, *Mater. Sci. Eng. C* 23 (2003) 531–539.
- [20] B.A. Harruff, C.E. Bunker, *Langmuir* 19 (2003) 893–897.
- [21] J.U. Kim, Y.K. Kim, H. Yang, *J. Colloid Interface Sci.* 341 (2010) 59–63.
- [22] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 8706–8715.
- [23] X.H. Zhong, S.H. Liu, Z.H. Zhang, L. Li, Z. Wei, W. Knoll, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2790–2794.
- [24] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I.G. Popvie, H. Weller, A. Eychmuller, K. Diesner, A. Chemseddine, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 7665–7673.
- [25] M.D. Regulacio, M.Y. Han, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 621–630.
- [26] X. Zhong, M. Han, Z. Dong, T.J. White, W. Knoll, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 8589–8594.
- [27] Y. Zheng, Z. Yang, J.Y. Ying, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1475–1479.
- [28] X. Zhong, Y. Feng, W. Knoll, M. Han, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 13559–13563.
- [29] J. Ouyang, C.I. Ratcliffe, D. Kingston, B. Wilkinson, J. Kuijper, X. Wu, J. A. Ripmeester, K. Yu, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 4908–4919.
- [30] H. Sun, H. Zhang, J. Ju, J. Zhang, G. Qian, C. Wang, B. Yang, Z.Y. Wang, *Chem. Mater.* 20 (2008) 6764–6769.
- [31] L.A. Swafford, L.A. Weigand, M.J. Bowers, J.R. McBride, J.L. Rapaport, T.L. Watt, S.K. Dixit, L.C. Feldman, S.J. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 12299–12306.
- [32] R.E. Bailey, S. Nie, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 7100–7106.
- [33] J.A. Dahl, B.L.S. Maddux, J.E. Hutchison, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2228–2269.
- [34] T.G. Mason, J.N. Wilking, K. Meleson, C.B. Chang, S.M. Graves, *J. Phys. Condens. Matter* 18 (2006) R635–R666.
- [35] D.J. McClements, *Soft Matter* 8 (2012) 1719.
- [36] K. Landfester, *Adv. Mater.* 13 (2001) 765–768.
- [37] P. Dolcet, F. Latini, M. Casarin, A. Speghini, E. Tondello, C. Foss, S. Diodati, L. Verin, A. Motta, S. Gross, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013 (2013) 2291–2300.
- [38] R. Muñoz-Espí, C.K. Weiss, K. Landfester, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 17 (2012) 212–224.
- [39] M.P. Pileni, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 6961–6973.
- [40] M.P. Pileni, *Nat. Mater.* 2 (2003) 145–150.
- [41] H. Sato, T. Hirai, I. Komasa, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 2493–2498.
- [42] X. Liu, Y. Jiang, F. Fu, W. Guo, W. Huang, L. Li, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 1723–1729.
- [43] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction: Pearson New International Edition*, Pearson Education, Limited, 2013.
- [44] A.R. Denton, N.W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* 43 (1991) 3161–3164.
- [45] L. Wang, W. Wang, M. Shang, W. Yin, S. Sun, L. Zhang, *Int. J. Hydrog. Energy* 35 (2010) 19–25.
- [46] L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 4403.
- [47] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Springer, US, 2012.
- [48] U. Resch, A. Eychmuller, M. Haase, H. Weller, *Langmuir* 8 (1992) 2215–2218.
- [49] A. V. Delgado, F. González-Caballero, R.J. Hunter, L.K. Koopal, J. Lyklema, *Pure Appl. Chem.* 77 (2005) 1753–1805.
- [50] S.K. Mehta, S. Kumar, M. Gradziński, *J. Colloid Interface Sci.* 360 (2011) 497–507.