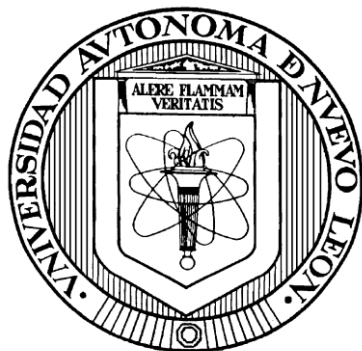


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



DISEÑO DE NANOESTRUCTURAS MEDIANTE
DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA

Por

ALEJANDRO VÁZQUEZ DIMAS

Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS con Orientación en
Química de los Materiales

Julio, 2011

RESUMEN

Alejandro Vázquez Dimas

Fecha de graduación: junio, 2011

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: DISEÑO DE NANOESTRUCTURAS MEDIANTE
DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA

Número de páginas: 88

Candidato para el Grado de Doctor en
Ciencias con Orientación en Química
de los Materiales

Área de estudio: Nanoquímica

Propósito y Método del Estudio: Los semiconductores son materiales ampliamente utilizados en dispositivos optoelectrónicos, tal es el caso de CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, TiO₂ entre otros. Dependiendo la aplicación deseada, muchas veces es necesario realizar películas delgadas de los materiales sintetizados. Para ello existen diversos métodos, sin embargo, un método simple y que permite obtener arreglos de buena calidad es el método de deposición electroforética (DEF). En el presente trabajo se realizó el estudio de la deposición electroforética de nanopartículas de semiconductores, con el fin de conocer los parámetros experimentales de mayor importancia en la formación de los depósitos obtenidos. Se utilizaron 3 sistemas diferentes de nanopartículas de materiales semiconductores: ZnS, CdS y TiO₂. Los primeros 2 materiales fueron sintetizados vía microondas y para el TiO₂ se empleó Degussa P25 comercial.

Contribuciones y Conclusiones: Los resultados permiten confirmar la obtención de nanopartículas de CdS con diámetro promedio de 5 nm y partículas de ZnS con tamaños cercanos a los 20 nm de diámetro. Se caracterizó el TiO₂ Degussa P25, y se estimó el tamaño promedio de cristal de la fase anatasa en 25 nm, sin embargo mediante TEM se observaron tamaños de partícula en el orden de micrómetros. Se logró demostrar la utilidad de la DEF como técnica de diseño de nanoestructuras obteniendo cambios morfológicos en los diferentes depósitos. Las diferentes morfologías obtenidas son nanoestructuras unidimensionales, películas delgadas con diferentes niveles de rugosidad formadas por nanoestructuras con morfología esférica y estructuras tipo astillas. La luminiscencia de los depósitos de CdS y ZnS se ve modificada mediante cambios en el campo eléctrico aplicado durante la DEF. La posibilidad de modificar las propiedades ópticas de los depósitos obtenidos mediante DEF, hace de ella una técnica viable para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

Firma del asesor: _____

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
RESUMEN	i
AGRADECIMIENTOS	ii
TABLA DE CONTENIDO.	iii
LISTA DE TABLAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
NOMENCLATURA	xi
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Nanotecnología	1
1.1.1 Nanotecnología en la Historia	2
1.1.2 Nanotecnología en la Actualidad	3
1.2.1 Futuro de la Nanotecnología	4
1.2 Nanoestructuras	5
1.2.1 Pozos, Alambres y Puntos Cuánticos	5
1.2.2 Otras Nanoestructuras	6
1.3 Semiconductores	6
1.3.1 Propiedades de los Semiconductores	7
1.3.2 Aplicaciones de los Semiconductores	11
1.4 Electroforesis y Otros Fenómenos Electrocínéticos	12
1.4.1 Fenómenos Electrocínéticos	12
1.4.2 Electroforesis	13
1.4.3 Potencial Zeta	15
2. ANTECEDENTES	21
2.1 Hipótesis	25
2.2 Objetivo General	26
2.3 Objetivos Específicos	26

Capítulo	Página
3. MATERIALES Y MÉTODOS	27
3.1 Síntesis de Nanopartículas de CdS y ZnS	27
3.2 Caracterización de las Nanopartículas de CdS, ZnS y TiO ₂	28
3.3 Deposición Electroforética de Nanopartículas de CdS, ZnS y TiO ₂	29
3.4 Caracterización de los Depósitos Obtenidos	30
4. RESULTADOS	31
4.1 Caracterización de Nanopartículas de CdS	31
4.1.1 Espectrofotometría UV-Vis	31
4.1.2 Espectrofotometría Luminiscencia	32
4.1.3 Espectroscopia FT-IR	32
4.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión	34
4.2 Caracterización de Nanopartículas de ZnS	34
4.2.1 Espectrofotometría UV-Vis	34
4.2.2 Espectrofotometría Luminiscencia	35
4.2.3 Espectroscopia FT-IR	35
4.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión	37
4.2.5 Difracción de Rayos X	37
4.3 Caracterización de Nanopartículas de TiO ₂	38
4.3.1 Difracción de Rayos X	38
4.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión	38
4.4 Deposición Electroforética de CdS	39
4.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido	39
4.4.2 Microscopía de Fuerza Atómica.	41
4.5 Deposición Electroforética de ZnS	43
4.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido	43
4.5.2 Microscopía de Fuerza Atómica.	44
4.6 Deposición Electroforética de TiO ₂	46
4.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido	46
4.7 Espectrofotometría de Luminiscencia de los depósitos de CdS y ZnS	47
5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	49
5.1 Caracterización de Nanopartículas de CdS	49
5.1.1 Espectrofotometría UV-Vis	49
5.1.2 Espectrofotometría Luminiscencia	51
5.1.3 Espectroscopia FT-IR	51
5.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión	52
5.2 Caracterización de Nanopartículas de ZnS	55
5.2.1 Espectrofotometría UV-Vis	55
5.2.2 Espectrofotometría Luminiscencia	55
5.2.3 Espectroscopia FT-IR	56
5.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión	58
5.2.5 Difracción de Rayos X	59

Capítulo	Página
5.3 Caracterización de Nanopartículas de TiO ₂	59
5.3.1 Difracción de Rayos X	59
5.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión	60
5.4 Deposición Electroforética de CdS	61
5.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido	61
5.4.2 Microscopía de Fuerza Atómica.	62
5.5 Deposición Electroforética de ZnS	63
5.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido	63
5.5.2 Microscopía de Fuerza Atómica.	64
5.6 Deposición Electroforética de TiO ₂	67
5.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido	67
5.7 Espectrofotometría de Luminiscencia de los depósitos de CdS y ZnS	68
 6. CONCLUSIONES	 71
 REFERENCIAS	 74
 APÉNDICE: LEY DE STOKES	 80

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Distancias interplanares calculadas a partir de la difracción de electrones y asignación de los índices de Miller para CdS . . .	54
II. Valores de diámetro de cristal del TiO ₂ calculados a partir de la ecuación de Scherrer	60

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Número de productos basados en nanotecnología registrados por año. Fecha de actualización: 25 de febrero de 2011.	3
2. Distribución de los productos basados en nanotecnología por sector (gráfico circular) y sub-división de productos de salud y cuidado personal (gráfico de barras). Fecha de actualización: 25 de febrero de 2011.	4
3. Representación de la estructura de bandas para un material conductor, semiconductor y aislante.	7
4. Representación esquemática de un electrón y un hueco separados por el radio de Bohr del excitón.	9
5. Representación esquemática de la superficie de un sólido disperso en agua.	15
6. a) Representación esquemática de la doble capa eléctrica según el modelo de Stern. b) Representación esquemática del perfil de potencial eléctrico.	19
7. a) Esquema del dispositivo utilizado para realizar la deposición y b) diagrama de la celda electroforética.	30
8. Espectro UV-Vis de nanopartículas de CdS.	31
9. Espectro de emisión de las nanopartículas de CdS excitadas con luz monocromática ($\lambda_{exc} = 390$ nm).	32
10. Espectros de FT-IR de a) citrato de sodio y b) nanopartículas de CdS.	33
11. a) Imagen de TEM de las nanopartículas de CdS, b) difracción de electrones y c) planos atómicos correspondientes a la estructura cristalina.	33
12. Espectros UV-Vis de nanopartículas de ZnS.	34

Figura	Página
13. Espectro de emisión de las nanopartículas de ZnS excitadas con luz monocromática ($\lambda_{exc} = 250 \text{ nm}$).	35
14. Espectros de FT-IR de citrato de sodio, Na_2SO_4 y nanopartículas de ZnS sintetizadas a diferentes concentraciones de Na_2SO_4	36
15. Imagen de TEM de las nanopartículas de ZnS sintetizadas con Na_2SO_4 30 mM.	36
16. a) Difracción de rayos X de las nanopartículas de ZnS sintetizadas con Na_2SO_4 30 mM. b) difracciones reportadas para ZnS (JCPDS 75-1534).	37
17. Difracción de rayos X de las partículas de TiO_2	38
18. Imagen de TEM de las partículas de TiO_2	39
19. Imágenes de SEM del depósito de CdS formado bajo una diferencia de potencial de 300 mV. Imágenes capturadas a a) 10 000 y b) 25 000 aumentos.	40
20. Imágenes de SEM del depósito de CdS formado bajo una diferencia de potencial de 600 mV. Imágenes capturadas a a) 10 000 y b) 25 000 aumentos.	40
21. Imágenes de SEM del depósito de CdS formado bajo una diferencia de potencial de 900 mV. Imágenes capturadas a a) 10 000 y b) 25 000 aumentos.	40
22. Topografía del depósito de CdS obtenido bajo una diferencia de potencial de 300 mV.	41
23. Topografía del depósito de CdS obtenido bajo una diferencia de potencial de 600 mV.	42
24. Topografía del depósito de CdS obtenido bajo una diferencia de potencial de 900 mV.	42
25. Imágenes de SEM del depósito de ZnS formado bajo una diferencia de potencial de 300 mV. Imágenes capturadas a a) 1 000 y b) 25 000 aumentos.	43
26. Imágenes de SEM del depósito de ZnS formado bajo una diferencia de potencial de 600 mV. Imágenes capturadas a a) 10 000 y b) 25 000 aumentos.	43

Figura	Página
27. Imágenes de SEM del depósito de ZnS formado bajo una diferencia de potencial de 900 mV. Imágenes capturadas a a) 1 500 y b) 10 000 aumentos.	44
28. Topografía del depósito de ZnS obtenido bajo una diferencia de potencial de 600 mV.	45
29. Topografía del depósito de ZnS obtenido bajo una diferencia de potencial de 900 mV.	45
30. Imágenes de SEM del depósito de TiO ₂ formado bajo una diferencia de potencial de 300 mV. Imágenes capturadas a a) 1 000 y b) 10 000 aumentos.	46
31. Imágenes de SEM del depósito de TiO ₂ formado bajo una diferencia de potencial de 600 mV. Imágenes capturadas a a) 3 000 y b) 10 000 aumentos.	47
32. Imágenes de SEM del depósito de TiO ₂ formado bajo una diferencia de potencial de 900 mV. Imágenes capturadas a a) 3 000 y b) 6 000 aumentos.	47
33. Espectros de luminiscencia de los depósitos obtenidos de CdS.	48
34. Espectros de luminiscencia de los depósitos obtenidos de ZnS.	48
35. E _g nanopartículas de CdS.	50
36. Esquema de la difracción de electrones.	52
37. E _g de las Nanopartículas de ZnS.	56
38. a) Banda correspondiente al alargamiento asimétrico del grupo carboxilato. Deconvolución de dicha banda para las nanopartículas de ZnS sintetizadas con b) 15 mM de Na ₂ SO ₄ y c) 45 mM de Na ₂ SO ₄	57
39. Análisis de bandas de absorción del grupo sulfato.	58
40. Rugosidad promedio de los depósitos de CdS.	62
41. Depósitos de nanopartículas de a) CdS sintetizadas con Na ₂ SO ₄ y b) ZnS sintetizadas sin Na ₂ SO ₄	66
42. Mecanismo propuesto para la formación de nanoestructuras unidimensionales.	66

Figura	Página
43. Espectros de emisión de los depósitos obtenidos con nanopartículas de a) CdS y b) ZnS bajo una diferencia de potencial de 600 mV.	69
44. Fuerzas normal y tangencial manifestadas sobre la esfera inmersa en el fluido.	83
45. Diferencial de área superficial de una esfera.	84

NOMENCLATURA

<i>A</i>	Área superficial de la esfera (m^2)
<i>c</i>	Velocidad de la luz en el vacío (m s^{-1})
<i>d</i>	Distancia interplanar (m ó Å)
<i>D</i>	Diámetro promedio de la partícula (m ó nm)
DEF	Deposición Electroforética
<i>e</i>	Carga eléctrica de un electrón (C)
<i>E</i>	Energía del fotón (J ó eV)
E	Vector campo eléctrico (N C^{-1} ó mV cm^{-1})
<i>E_g</i>	Energía de banda prohibida (J ó eV)
<i>F</i>	Fuerza total (N)
F	Vector fuerza responsable de la deformación (N)
<i>F_n</i>	Fuerza normal (N)
<i>F_t</i>	Fuerza tangencial (N)
<i>F_s</i>	Fuerza en reposo (N)
<i>F_k</i>	Fuerza por el movimiento (N)
<i>g</i>	Aceleración de la gravedad (m s^{-2})
<i>h</i>	Constante de Planck (J s)
<i>ħ</i>	Constante reducida de Planck (J s)
IR	Infrarrojo

JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
l	Arco horizontal sobre la esfera (m)
L	Distancia entre la muestra y la placa en difracción de electrones (m ó cm)
m_0	Masa del electrón libre (kg)
m_e	Masa efectiva del electrón (kg)
m_h	Masa efectiva del hueco (kg)
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
n	Factor entero Número de datos
P_0	Presión en el plano xy (Pa)
P_z	Presión en z (Pa)
pH	Menos uno por el logaritmo base 10 de la concentración molar de iones hidronio
P/V	Relación peso-volumen
q	Carga superficial de la partícula (C)
R	Radio de la partícula (m ó nm) Radio de los círculos de difracción (m ó cm)
r_B	Radio de Bohr el excitón (m ó nm)
s	Arco vertical de la esfera (m)
U	Velocidad uniforme del fluido ($m\ s^{-1}$)
U	Vector velocidad con la que se desplaza la partícula ($m\ s^{-1}$)
UV-Vis	Ultravioleta-visible

V	Voltaje aplicado para acelerar los electrones (V ó kV)
ε	Constante dieléctrica del semiconductor ($F m^{-1}$)
ζ	Potencial zeta (V)
η	Viscosidad del medio dispersante (Pa s)
θ	Ángulo de difracción (grado sexagesimal)
κ^{-1}	Longitud de Debye (m^{-1} ó nm^{-1})
λ	Longitud de onda del fotón (m ó nm) Longitud de onda de de Broglie (m ó nm) Longitud de onda de absorción del primer excitón (m ó nm)
ν	Frecuencia de oscilación (s^{-1})
v_r	Velocidad en r ($m s^{-1}$)
v_φ	Velocidad en φ ($m s^{-1}$)
ρ	Densidad ($kg m^{-3}$)
τ_z	Componente del tensor esfuerzo en coordenadas esféricas (Pa)
$\tau_{r\varphi}$	Componente del tensor esfuerzo que actúa en φ (Pa)
ψ_d	Potencial en el plano de Stern (V)
ψ_s	Potencial superficial (V)

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Nanotecnología

La nanotecnología se define como el control y entendimiento de la materia a escalas comprendidas entre 1 y 100 nanómetros. A dicha escala los materiales experimentan fenómenos que propician cambios en sus propiedades físicas, químicas, eléctricas y ópticas, lo que permite dar nuevas aplicaciones a los materiales convencionales.

Richard Feynman, premio nobel de física de 1965, sentó las bases de la nanotecnología como disciplina científica el 29 de diciembre de 1959 durante su plática titulada *"There's Plenty of Room at the Bottom"* (Hay espacio de sobra en el fondo). Feynman propuso la manipulación de átomos y moléculas individualmente, lo que despertó el interés en el desarrollo de técnicas y procedimientos encaminados hacia el control y el entendimiento de la materia a escala de una mil millonésima parte del metro. Posteriormente Eric Drexler popularizó el tema de la nanotecnología en las décadas de los 70's y 80's a través de su libro *"Engines of Creation"* (Motores de la Creación).

1.1.1 Nanotecnología en la Historia

Aunque la nanotecnología suele asociarse al desarrollo tecnológico actual, el uso de materiales a escala nanométrica se remonta a miles de años antes de nuestros tiempos. Uno de los primeros usos reportados de materiales nanoestructurados es el caso del famoso pigmento azul maya, el cual consta de moléculas de pigmento orgánico ocluidas en cavidades nanométricas de algunas arcillas [1]. Dicho arreglo le confiere una estabilidad superior al pigmento, lo que permite que pinturas como los murales de Bonampak, en el estado de Chiapas, conserven sus colores en la actualidad.

Algunos objetos de cerámica y vidrio fabricados en distintas épocas y lugares del mundo, desde el siglo IX hasta el XVII, también cuentan con nanopartículas en su composición. Dichos objetos fueron fabricados añadiendo cantidades de oro, plata y cobre creando nanopartículas de estos metales, las cuales les confieren coloraciones muy brillantes [2]. Uno de los objetos más famosos es la Copa de Licurgo que se encuentra en el museo británico de Londres. En el vidrio de dicha copa, se encuentran embebidas partículas de oro y plata de 50 a 70 nm, las cuales le confieren una coloración muy particular cuando se somete a luz reflejada o transmitida [3].

Recientemente se ha encontrado que las legendarias espadas de Damasco, utilizadas en las cruzadas en el siglo XVII, cuentan con nanotubos de carbono y nanoalambres de cementita entre su estructura lo cual les confiere el filo y dureza características [4].

1.1.2 Nanotecnología en la Actualidad

En el mercado actual existen más de 1000 productos de uso común cuya fabricación se basa en nanopartículas o nanotecnología [5]. Este número se ha incrementado de manera lineal en los últimos años, la Figura 1 muestra el crecimiento de la cantidad de productos basados en nanotecnología a partir del año 2005.

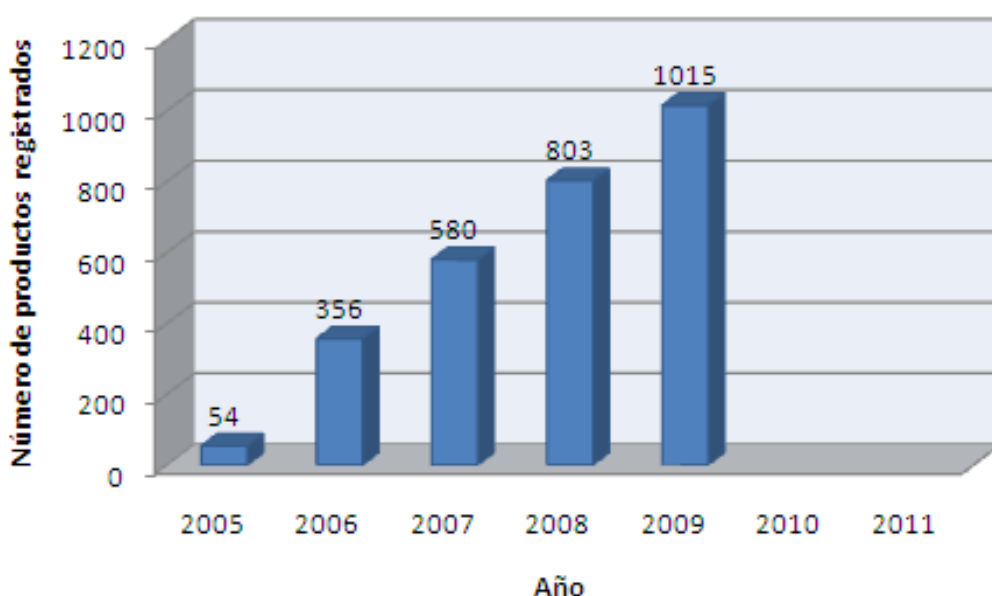


Figura 1. Número de productos basados en nanotecnología registrados por año. Fecha de actualización: 25 de febrero de 2011.

Los productos basados en nanotecnología se encuentran distribuidos en distintas áreas del mercado según su aplicación. Contrariamente a lo que pudiera pensarse, no es el sector de electrónica y computación el grupo con mayor número de productos registrados, ya que el sector de salud y cuidado personal cuenta con el mayor número de productos basados en nanotecnología con más de 600 productos. Esto representa el 55% de los productos registrados, mientras que electrónica y computación, cuenta con

apenas el 5% de los productos. Dentro del sector salud y cuidado personal, las sub-divisiones de cosméticos, así como vestido y cuidado personal representan casi el 75% de los productos. La Figura 2 muestra la distribución de los productos basados en nanotecnología en el mercado mundial actual, así como la sub-division de productos del sector de salud y cuidado personal.

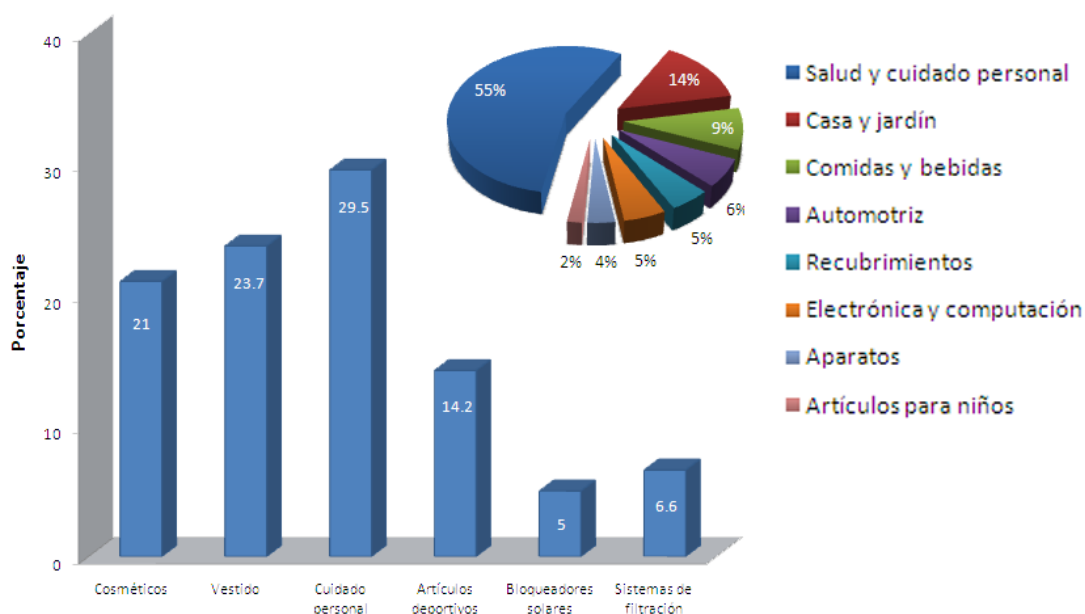


Figura 2. Distribución de los productos basados en nanotecnología por sector (gráfico circular) y sub-division de productos de salud y cuidado personal (gráfico de barras). Fecha de actualización: 25 de febrero de 2011.

1.1.3 Futuro de la Nanotecnología

La nanotecnología ha permitido avances significativos en áreas como la medicina [6], combustibles [7], energías limpias [8], ciencia medioambiental [9], biotecnología [10], óptica no lineal [11], electrónica [12], entre otras. Dichos avances permitirán desarrollar nuevas tecnologías que simplificarán la vida de la sociedad. Sin embargo, es claro que ante una tendencia de producción de artículos de consumo o uso cotidiano, es necesaria una

legislación y una mayor investigación en cuanto a riesgos y peligros de la nanotecnología hacía la salud o incluso hacia el medio ambiente.

Existen diversos esfuerzos por los gobiernos de países desarrollados para estudiar el impacto de la nanotecnología en la sociedad. En 2001 el gobierno de Estados Unidos de América creó la Iniciativa Nacional de Nanotecnología (NNI *National Nanotechnology Initiative*) un programa con el fin de proveer una visión a largo plazo de las oportunidades y beneficios de la nanotecnología. En febrero de 2011 se publicó el plan estratégico a seguir por el país a través de la NNI en donde destaca el desarrollo responsable de la nanotecnología como una de sus 4 metas principales [13].

Sin lugar a dudas la nanotecnología seguirá siendo uno de los temas más explorados por la comunidad científica, sin embargo, diversas legislaciones harán de la nanotecnología una herramienta más amigable y productiva.

1.2 Nanoestructuras

Una nanoestructura es una entidad con al menos una dimensión por debajo de los 100 nm o entidades de tamaños superiores constituidas por bloques nanométricos [14].

1.2.1 Pozos, Alambres y Puntos Cuánticos

De acuerdo al número de dimensiones reducidas a la escala nanométrica los materiales pueden clasificarse como pozos cuánticos, alambres o hilos cuánticos y puntos cuánticos.

Un material en el cual se reducen sus tres dimensiones a la escala nanométrica constituye un punto cuántico y sus electrones se encuentran confinados en las 3 dimensiones [15]. Por otro lado, un material en el cual se reducen 2 dimensiones a la escala nanométrica es conocido como alambre o hilo cuántico y sus electrones se encuentran confinados en una sola dimensión [16]. De igual manera, un material con sólo una dimensión por debajo de los 100 nm constituye un pozo cuántico, cuyos electrones están confinados en 2 dimensiones [17].

1.2.2 Otras Nanoestructuras

Diversas nanoestructuras con morfologías más complejas han sido sintetizadas por distintos grupos de investigación, lo cual ha permitido avanzar en el entendimiento teórico sobre procesos de nucleación y crecimiento, además de permitir nuevas aplicaciones tecnológicas.

A manera de ejemplo se pueden mencionar reportes de síntesis de nanopartículas de oro con morfología icosaédrica [18], además, prismas triangulares de plata han sido ampliamente reportados y estudiados en los últimos años [19, 20]. Estructuras tipo listones o cinturones [21], agujas o punzones [22], sierras [23] y polípodos [24], también han sido obtenidas a partir de CdS y ZnS, entre otros.

1.3 Semiconductores

Los materiales se pueden clasificar en tres grupos básicos de acuerdo a su conductividad eléctrica: conductores, aislantes y semiconductores. La

diferencia entre estos materiales se encuentra en la brecha energética existente entre sus bandas de valencia y de conducción.

En un material conductor las bandas de valencia y conducción se encuentran traslapadas lo que permite una transferencia de electrones de una banda a otra. En un material aislante la diferencia energética entre ambas bandas es muy grande lo que impide que los electrones puedan pasar de un nivel energético a otro. Por otro lado, en un material semiconductor la diferencia energética es lo suficientemente grande para que el proceso no se realice de manera espontánea, pero bajo la acción de un estímulo energético, dicho proceso puede llevarse a cabo. A esta brecha energética entre una banda y otra se le llama energía de banda prohibida (E_g) y depende de la naturaleza del material [25]. Los materiales semiconductores poseen una E_g del orden de 1 a 4 eV. La Figura 3 muestra esquemáticamente la estructura de bandas de los materiales.

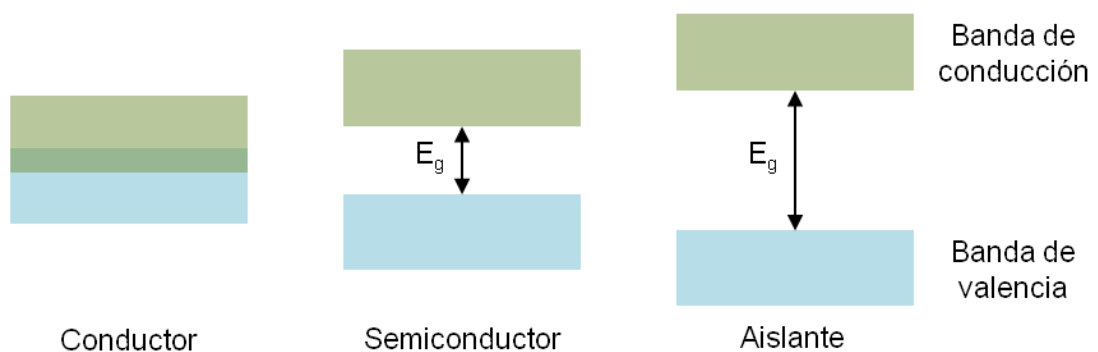


Figura 3. Representación de la estructura de bandas para un material conductor, semiconductor y aislante.

1.3.1 Propiedades de los Semiconductores

Cuando un electrón pasa de la banda de valencia a la banda de conducción deja un hueco en la banda de valencia que actúa como carga

positiva y un electrón cercano puede transmitirse hacia el hueco y llenarlo dejando otro hueco, así el hueco migra a través del semiconductor. Por lo tanto, en un semiconductor existen portadores de carga positivos y negativos [26].

Cuando se añaden impurezas a los semiconductores su estructura de bandas se modifica, esto se conoce como dopamiento. Cuando un átomo con cinco electrones de valencia se añade a un semiconductor, cuatro electrones participan en enlaces covalentes con los átomos vecinos, el electrón restante queda casi libre y justo por debajo de la banda de conducción; debido a esto se requiere de la aplicación de una cantidad pequeña de energía térmica para que el movimiento de electrones comience hacia la banda de conducción, este tipo de semiconductores que poseen electrones libres se les conoce como semiconductores tipo “n” (negativo). Por el contrario, si el semiconductor está dopado con átomos con tres electrones de valencia, los tres electrones forman enlaces covalentes con los átomos vecinos y dejan una deficiencia de un electrón o hueco justo arriba de la banda de valencia. Los electrones de la banda de valencia tienen suficiente energía térmica a temperatura ambiente para llenar estos niveles de impureza dejando huecos en la banda de valencia, a este tipo de semiconductores se les conoce como semiconductores tipo “p” (positivo).

Aunque los valores de E_g de cada semiconductor son dependientes de la naturaleza del material, con el desarrollo de la nanotecnología se demostró que dichos valores también dependen del tamaño de partícula del material. Se encontró que a tamaños nanométricos se presentan fenómenos de

confinamiento cuántico, es decir, los electrones se encuentran confinados en un espacio muy reducido, lo que aumenta sus interacciones. Por lo tanto, la energía necesaria para llevar a un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción se incrementa conforme se disminuye el tamaño de partícula [27].

Cuando el tamaño de partícula del semiconductor es comparable con el valor del radio efectivo de Bohr se presenta un confinamiento del par electrón-hueco. Dicho par, también llamado excitón, presenta efectos de confinamiento cuántico no sólo debido al tamaño de partícula, sino también debido a la morfología de la partícula [28].

El radio de Bohr del excitón (r_B) es equivalente a la suma de los radios de la órbita de mayor probabilidad de localización del electrón y del hueco [29]. La Figura 4 muestra una representación esquemática de un electrón y un hueco orbitando alrededor del centro de masa del material voluminoso.

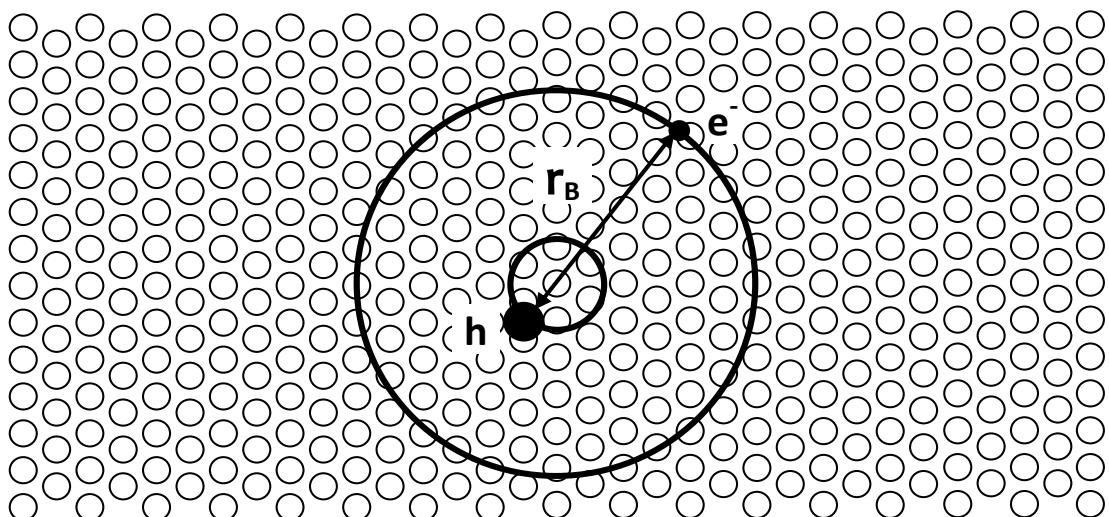


Figura 4. Representación esquemática de un electrón y un hueco separados por el radio de Bohr del excitón.

El confinamiento cuántico resulta en un incremento de la E_g al disminuir el tamaño de la partícula. El excitón formado en un material semiconductor se comporta como un átomo de hidrógeno, excepto que un hueco, y no un protón, forma el núcleo.

En el caso del átomo de hidrógeno, se utilizan las soluciones de la ecuación de onda de Schrödinger para determinar la distribución espacial probabilística del electrón respecto al protón. La masa efectiva de un hueco es mucho menor que la masa del protón, esto afecta las soluciones de la ecuación de onda de Schrödinger. Si m_e y m_h son las masas efectivas del electrón y del hueco, respectivamente; el r_B puede expresarse como:

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

Donde ε , \hbar y e son la constante dieléctrica del semiconductor, la constante reducida de Planck y la carga eléctrica de un electrón, respectivamente.

El modelo matemático anterior se deriva de la teoría de Mott-Wannier del excitón, esta teoría se basa en que la distancia entre el electrón y el hueco es superior a la longitud de una celda unitaria de la red cristalina [30].

Si el radio, R , de una partícula se aproxima a su r_B la movilidad de los electrones y huecos se confina espacialmente y; además de incrementar la energía de transición excitónica, se observa un desplazamiento hacia el azul (efecto hipsocrómico) de la longitud de onda de su luminiscencia [31].

En base a esto se han desarrollado mejores semiconductores ampliando el intervalo energético para su activación. También se han desarrollado sistemas de semiconductores recubiertos con otro semiconductor diferente, lo cual produce una sinergia entre las propiedades de ambos materiales [32].

Además del aumento de la E_g , un tamaño de partícula nanométrico incrementa la eficiencia de los procesos de conducción y, en el caso de los catalizadores, se incrementa el área superficial hasta valores de cientos de metros cuadrados por gramo [33].

1.3.2 Aplicaciones de Semiconductores

Los materiales semiconductores han sido ampliamente estudiados debido a su potencial aplicación en diversas áreas tales como la medicina, ingeniería ambiental, producción y almacenamiento de energías, dispositivos optoelectrónicos, entre otras.

El silicio es el material más utilizado en la fabricación de celdas solares [34], chips y dispositivos electrónicos, sin embargo, existen reportes sobre la utilización de otros materiales semiconductores tales como CdS [35] y TiO_2 [36] para la fabricación de celdas solares. Por otro lado, materiales como el ZnS [37] y CdS [38] han sido aplicados para la fabricación de diversos dispositivos optoelectrónicos. Además, existen reportes de la utilización de dichos materiales para la fabricación de láseres [39].

Materiales nanométricos como ZnO [40] y ZnS [41] han sido aplicados para la fabricación de sensores. Además, se ha realizado la degradación de

diversos contaminantes mediante procesos fotocatalíticos mediante el uso de TiO_2 [42, 43], CdS [44] y ZnS [45].

Con el fin de poder dar una aplicación a las partículas de semiconductores, es necesario, en muchos casos, obtener depósitos de las partículas. Para la formación de depósitos o películas delgadas existen muchos métodos tales como la deposición por inmersión, deposición por giro, spray pirolisis, electrodeposición, evaporación térmica, deposición química de vapor, entre muchas otras. Sin embargo un método económico, fácil de implementar y con facilidad de ser escalable a nivel industrial, debido a su sencillez y costo de operación, es la deposición electroforética.

1.4 Electroforesis y Otros Fenómenos Electroforéticos

El término electrocinético implica la combinación de los efectos causados por fenómenos eléctricos y por el movimiento de alguna fase. Dichos fenómenos pueden originarse por el movimiento relativo de una partícula con respecto a una fase continua, o bien por el movimiento de una fase continua con respecto a paredes estacionarias [46].

1.4.1 Fenómenos Electrocinéticos

Existen cuatro fenómenos que normalmente son agrupados dentro del término fenómenos electrocinéticos [46].

- **Electroforesis:** Se refiere al movimiento relativo de una partícula (y cualquier material adherido o adsorbido sobre su superficie) con respecto a un líquido estacionario bajo la influencia de un campo eléctrico.

- Electroósmosis: En este caso, el líquido (una solución electrolítica) fluye a través de una superficie cargada bajo la influencia de un campo eléctrico. La electroósmosis es un fenómeno complementario a la electroforesis. La presión requerida para balancear el flujo electroosmótico se conoce como presión electroosmótica.
- Potencial de flujo: Este fenómeno es consecuencia del campo eléctrico creado cuando un líquido (una solución electrolítica) es forzado a fluir a través de una superficie cargada. Este fenómeno es opuesto a la electroósmosis.
- Potencial de sedimentación: Dicho fenómeno se debe al campo eléctrico creado por partículas cargadas que sedimentan en un líquido. Este fenómeno es opuesto a la electroforesis.

1.4.2 Electroforesis

Con el fin de interpretar matemáticamente el fenómeno electroforético, es necesario iniciar imaginando un ion aislado, perturbado por un campo eléctrico externo. Dicho ion experimentará una fuerza F_E hacia el electrodo de carga opuesta a su carga. Esta fuerza está expresada como el producto de la carga del ion q por el campo eléctrico aplicado E .

$$F_E = qE \quad (2)$$

Esta ecuación se limita a la situación en la cual la fuerza experimentada por el ion es debida únicamente al campo eléctrico externo, y no por la proximidad de otros iones, es decir bajo condiciones de dilución infinita.

El ion en cuestión experimentará una aceleración hacia el electrodo, sin embargo, su velocidad no se incrementará sin límite. Una fuerza de reacción debida a la viscosidad del medio se generará conforme la velocidad de la partícula se incrementa. Dicha fuerza es directamente proporcional a la velocidad de la partícula v . La constante de proporcionalidad f se conoce como factor de fricción.

$$F_{vis} = fv \quad (3)$$

Rápidamente se establece un estado estacionario en el cual ambas fuerza se igualan. Despejando la velocidad se obtiene:

$$v = \frac{qE}{f} \quad (4)$$

De acuerdo con la ley de Stokes el factor de fricción f es igual a $6\pi\eta R$ donde η es la viscosidad del medio y R es el radio del ion. Sustituyendo dicha expresión en la ecuación anterior se obtiene:

$$v = \frac{qE}{6\pi\eta R} \quad (5)$$

Dicha ecuación relaciona la velocidad del ion con el campo eléctrico aplicado, sin embargo, hay que considerar sus limitaciones: está definida para iones con carga constante, bajo condiciones de dilución infinita y el factor de fricción es válido para partículas con morfología esférica no deformables [47].

1.4.3 Potencial Zeta

Si consideramos el caso de una deposición electroforética de partículas coloidales, hay que comenzar examinando la superficie de las partículas coloidales. Una partícula coloidal dispersa en un líquido se rodea de iones, con el fin de estabilizarse, generando una superficie cargada. Dicha superficie ejerce una atracción hacia contra-iones presentes en el seno del líquido, formando lo que se conoce como doble capa eléctrica. En el modelo más simple, se puede entender esta doble capa, llamada de Stern, como un capacitor.

El modelo de Stern-Gouy-Chapman considera, además de la doble capa de Stern, la presencia de una capa difusa de iones. Además, considera que los iones que no están en contacto directo con la superficie se encuentran solvatados y por lo tanto la interacción no se da de manera directa [47]. La Figura 5 muestra la representación esquemática de la superficie de una partícula coloidal.

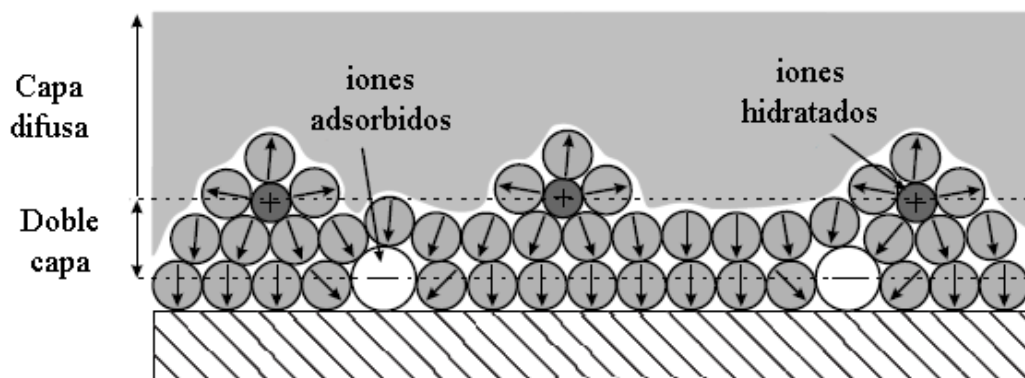


Figura 5. Representación esquemática de la superficie de un sólido disperso en agua.

Considerando este modelo es claro que una distribución de potencial es establecida alrededor de la partícula. Considerando la distribución de potencial de Poisson-Boltzmann para una simetría esférica, se tiene la ecuación:

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} = \frac{c_0 e}{\varepsilon} \left(\exp^{\frac{e\psi(r)}{k_B T}} - \exp^{-\frac{e\psi(r)}{k_B T}} \right) \quad (6)$$

Donde: ψ es el potencial establecido, r es la coordenada radio, e es la carga del electrón, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y ε es la permitividad del medio. La cual es el producto de la permitividad relativa por la permitividad en el vacío.

Para potenciales bajos, las funciones exponenciales pueden descomponerse en series. Despreciando los términos subsecuentes al primer término se obtiene:

$$\frac{c_0 e}{\varepsilon} \left(1 + \frac{e\psi(r)}{k_B T} - 1 + \frac{e\psi(r)}{k_B T} \pm \dots \right) \approx \frac{2c_0 e^2}{\varepsilon k_B T} \psi \quad (7)$$

Definiendo κ como

$$\kappa = \sqrt{\frac{2c_0 e^2}{\varepsilon k_B T}} \quad (8)$$

Se obtiene

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} = \kappa^2 \psi \quad (9)$$

Realizando las siguientes sustituciones:

$$x = r\psi \quad (10)$$

$$\frac{d\psi}{dr} = \frac{1}{r} \frac{dx}{dr} - \frac{x}{r^2} \quad (11)$$

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} = \frac{1}{r} \frac{d^2x}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \frac{dx}{dr} + \frac{2x}{r^3} \quad (12)$$

Se obtiene:

$$\frac{d^2x}{dr^2} = \kappa^2 x \quad (13)$$

Dicha ecuación diferencial tiene como solución general

$$x = A \exp(-\kappa r) + B \exp(\kappa r) \quad (14)$$

Regresando a la variable ψ

$$\psi = \frac{A \exp(-\kappa r)}{r} + \frac{B \exp(\kappa r)}{r} \quad (15)$$

Dado que el potencial tiende a cero conforme r tiende a infinito, entonces $B=0$. Ahora bien, cuando κ tiende a cero, es decir, bajo condiciones de dilución infinita, el potencial alrededor de la partícula está dado por la expresión del potencial de una carga aislada. Esto es:

$$\psi = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q}{r} \quad (16)$$

Cuando κ tiende a cero, las ecuaciones (15) y (16) deben convergir, es decir

$$\psi = \frac{q}{4\pi\epsilon r} \exp(-\kappa r) \quad (17)$$

Considerando nuevamente la partícula coloidal que viaja hacia uno de los electrodos, y teniendo en cuenta la formación de capas de iones y moléculas del solvente adsorbidas sobre la superficie de la partícula, así como la capa difusa de iones solvatados, podemos establecer que existen capas de iones y solvente que están adheridas a la partícula y por lo tanto se desplazan junto con ella. Dichas capas se mueven a la misma velocidad que la partícula, sin embargo, no es sencillo establecer a qué distancia de la superficie, el líquido no se desplaza junto con la partícula y por lo tanto la velocidad relativa entre estas capas y la partícula es diferente de cero. La capa en la cual la velocidad relativa deja de ser igual a cero se conoce como superficie de corte. El potencial establecido en dicha capa, se conoce como potencial zeta ζ . El valor de dicho potencial debe ser cercano al potencial de Stern ψ_d y definitivamente debe ser menor que el potencial de superficie ψ_s . La Figura 6 (página 19) muestra esquemáticamente las magnitudes relativas de los diferentes potenciales.

Las distancias a lo largo de la doble capa, se consideran grandes o pequeñas en función del valor de κ^{-1} . En soluciones diluidas, en las cuales κ^{-1} es grande, la superficie de corte se encuentra cercana a la superficie de la partícula. En dichos casos el potencial zeta se establece como:

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon R} \exp(-\kappa R) \quad (18)$$

Donde R es el radio de la partícula. Expandiendo el exponencial se obtiene:

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon R} \frac{1}{\exp(\kappa R)} \approx \frac{q}{4\pi\epsilon R} \frac{1}{(1 + \kappa R)} \quad (19)$$

O bien:

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon R} \frac{\kappa^{-1}}{(R + \kappa^{-1})} \quad (20)$$

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon R} - \frac{q}{4\pi\epsilon(R + \kappa^{-1})} \quad (21)$$

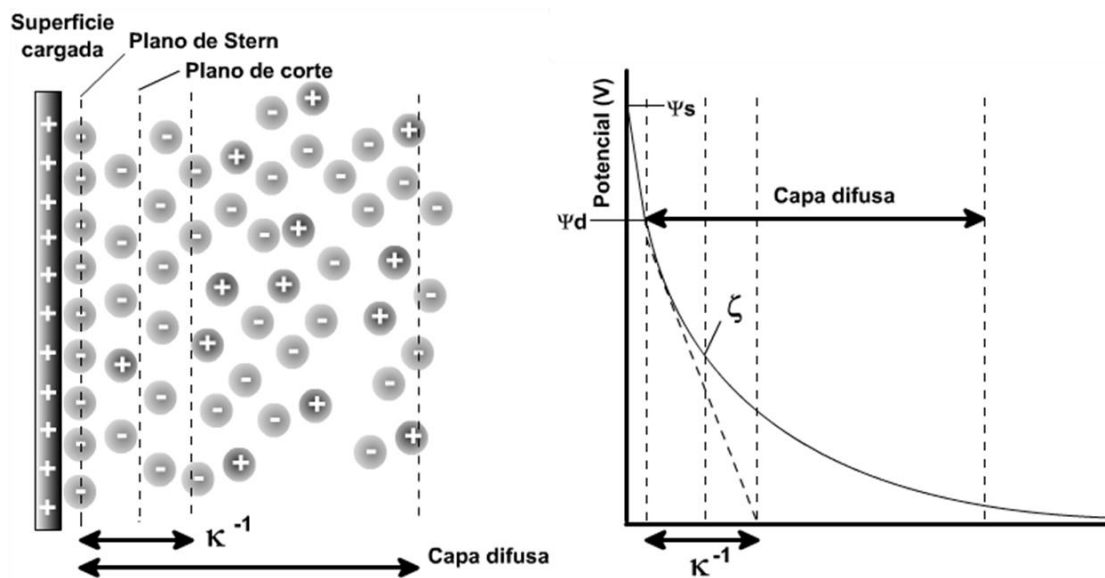


Figura 6. a) Representación esquemática de la doble capa eléctrica según el modelo de Stern. b) Representación esquemática del perfil de potencial eléctrico.

Este resultado puede interpretarse como la suma de dos potenciales superpuestos: uno comenzando de la carga q sobre la superficie de la partícula de radio R , y otro originado de la carga $-q$ en una esfera de radio $(R + \kappa^{-1})$. Esto es, un potencial neto entre 2 esferas concéntricas de igual magnitud de carga pero de signos opuestos y con diferencia de radio igual a κ^{-1} , lo cual asemeja un capacitor de esferas concéntricas. Sin embargo,

como ya se mencionó en el caso en que κ^{-1} posee un valor grande, entonces ζ se expresa como:

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon R} \quad (22)$$

Despejando q y sustituyendo en la ecuación de Stokes se obtiene:

$$v = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} E \quad (23)$$

La movilidad electroforética (u) se define como la velocidad por unidad de campo eléctrico, lo que nos lleva a la ecuación de Hückel para una deposición electroforética de una partícula esférica de carga variable [46].

$$u = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} \quad (24)$$

Dicha ecuación describe el movimiento de una partícula esférica de carga variable, por lo que su aplicación puede extenderse al entendimiento de la deposición electroforética de partículas coloidales de manera más correcta que la ecuación de Stokes. Lo importante es que la velocidad de una partícula es directamente proporcional a la carga e inversamente proporcional a r (ambos contenidos en el término ζ).

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

En el presente capítulo se abordan los principales trabajos que sirvieron como base para el diseño y desarrollo de la presente investigación.

Existen numerosos reportes referentes a la síntesis de nanopartículas de semiconductores. Sin embargo, la síntesis vía microondas ofrece un buen control sobre el tamaño de partícula y la distribución de tamaños de partícula, además de requerir tiempos de reacción muy cortos. A continuación se presentan algunos trabajos que sirvieron de base tanto para la síntesis como para la caracterización de nanopartículas.

En 2009 Serrano y col. [48] reportaron una metodología rápida y sencilla para sinterizar nanopartículas de CdS en dispersión acuosa. La síntesis fue asistida por microondas, utilizando CdCl_2 y tioacetamida como precursores. Las partículas obtenidas después de 60 s de irradiación de microondas fueron estabilizadas con iones citrato. Para la síntesis se empleó un horno de microondas convencional de 2.45 GHz y 1300 W de potencia nominal. El radio promedio de las nanopartículas obtenidas fue de 2.9 nm, de acuerdo al análisis realizado mediante espectrofotometría UV-Vis para determinar el valor de E_g , el cual se relacionó con el tamaño promedio de cristal mediante ecuaciones basadas en física cuántica.

En 2009 Vázquez y col. [49] reportaron la síntesis de nanopartículas de ZnS con radio promedio de 7 nm aproximadamente. Las partículas fueron sintetizadas mediante una síntesis asistida por microondas, utilizando acetato de zinc y sulfato de zinc como precursores, además de tioacetamida como fuente de sulfuro. Las nanopartículas fueron estabilizadas utilizando citrato de sodio y se determinó que los precursores afectan las propiedades ópticas de las nanopartículas obtenidas, siendo las partículas sintetizadas con sulfato de zinc las que presentaban mayor luminiscencia. Además, mediante análisis de espectroscopia de infrarrojo se determinó la presencia de los iones citrato adsorbidos sobre las partículas. Estos trabajos sirvieron de base para realizar la síntesis de nanopartículas de CdS y ZnS empleadas en el presente trabajo.

Hosokawa y col. [50] en 1996 y posteriormente Fujiwara y col. [51] en 1998, estudiaron las especies presentes en la superficie solvatada de nanopartículas de ZnS por medio de absorción de rayos X (EXAFS), espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear, demostrando la presencia de N,N-dimetilformamida la cual actúa como estabilizante de las partículas. Además, se estudió el efecto de los contra-iones (tales como ClO_4^- , SO_4^{2-} y CH_3COO^-) presentes en la superficie de las partículas, encontrando que dichos iones tienen un efecto sobre las propiedades ópticas de las partículas, produciendo desplazamientos hacia el rojo en los espectros obtenidos por espectroscopia UV-Vis. En base a estos trabajos se estudió y determinó la presencia de iones citrato y sulfato sobre la superficie de las nanopartículas sintetizadas.

La deposición electroforética se ha convertido en los últimos años en una técnica de deposición muy útil para producir nano y microestructuras con diferentes grados de complejidad. A continuación se mencionan algunos de los trabajos claves en la concepción y realización de la presente investigación.

Uno de los primeros reportes acerca de diferentes arreglos obtenidos mediante deposición electroforética fue reportado en 1993 por Michael Giersig y col. [52]. Ellos reportaron la obtención de monocapas ordenadas de partículas coloidales, por medio de deposición electroforética. Los resultados demostraron que en los arreglos de nanopartículas de oro, estabilizadas por medio de citrato y alcanotioles, tales como octadecanotiol, dodecanotiol y octanotiol, la distancia entre partícula y partícula depende de la molécula utilizada como estabilizador. Los arreglos bidimensionales presentaron empaquetamiento hexagonal, y se determinó que bajo campos eléctricos menores a 1 Vcm^{-1} las moléculas de estabilizante adheridas a la superficie de la partícula no son removidas. Se concluye que la deposición electroforética es un método interesante para la preparación de arreglos bidimensionales de nanopartículas.

Boccaccini y col. [53] reportaron en 2006 un artículo de revisión sobre la deposición electroforética de materiales a escala nanométrica, resaltando las ventajas de la técnica para la obtención de estructuras complejas en 2 y 3 dimensiones. Los autores destacan la facilidad de la técnica y sus posibilidades de ser escalable a nivel industrial, debido al uso de equipo sencillo y el bajo costo de operación que requiere. Hacen referencia a

diversos artículos sobre la deposición de nanotubos de carbono y nanopartículas de materiales cerámicos, metálicos y algunos óxidos metálicos; sin embargo, cabe señalar que las investigaciones con respecto a la deposición electroforética de nanopartículas de semiconductores II-VI no son mencionadas. Más recientemente Corni y col. [54] reportaron en 2008 otro artículo de revisión acerca de la deposición electroforética realizada los dos años anteriores. En dicho reporte las menciones sobre la deposición electroforética de semiconductores son escasas, lo cual nos habla de la necesidad de generar conocimiento científico en dicha área.

Jia y col. [55] en 2008 realizaron un estudio de la DEF de Np's de CdSe de diferentes tamaños de partícula (2.3, 3.2 y 5.0 nm) y de algunas mezclas de ellas, encontrando que los depósitos obtenidos en ambos electrodos son de igual espesor, aun cuando las concentraciones de partículas cargadas positiva y negativamente no lo son. En dicho trabajo se enfatiza sobre la importancia de la carga de la partícula y la influencia de los estabilizantes (trioctilfosfina –TOP– y óxido de trioctilfosfina –TOPO–) en la misma. Concluyen que los ligandos que actúan como estabilizantes juegan un rol muy importante en las propiedades físicas de las partículas y por lo tanto, ajustando la química de los ligandos se tendrá un mayor control sobre la carga de los nanocristales permitiendo la optimización de la DEF. Sin embargo, cabe señalar que en dicho trabajo no se muestran resultados de análisis morfológicos sobre los depósitos, ni de los posibles arreglos obtenidos.

Por último se hace mención a algunos de los trabajos enfocados a la aplicación de los depósitos obtenidos mediante deposición electroforética.

Brown y col. [56] en 2008 reportaron la obtención de películas mediante la deposición de cúmulos de CdSe-C₆₀ mediante procesos electroforéticos. En dicho trabajo se realza la importancia de los semiconductores en la fabricación de celdas solares, y la utilidad de la DEF como técnica de deposición. En dicho trabajo el C₆₀ cumple la función de la transportación electrónica permitiendo la obtención de celdas solares de mayor eficiencia que aquellas donde se utiliza únicamente CdSe.

Con base en la revisión bibliográfica presentada anteriormente, en este trabajo se estudió la deposición electroforética de tres semiconductores con propiedades diferentes. Dos de ellos sintetizados vía microondas (CdS y ZnS) y uno utilizado de manera comercial (TiO₂ degussa P25). Se realizó un estudio del efecto de las condiciones experimentales sobre la morfología de las nanoestructuras obtenidas con el fin de diseñar y establecer estrategias de deposición para la formación de diferentes nanoestructuras.

2.1 Hipótesis

El control de las condiciones experimentales durante la deposición electroforética de nanopartículas de CdS, ZnS y TiO₂ permite el diseño y la obtención de nanoestructuras con potencial aplicación en sistemas optoelectrónicos.

2.2 Objetivo General

Estudiar la deposición electroforética de nanopartículas de CdS, ZnS y TiO₂ para obtener distintas morfologías de los depósitos en función de las condiciones experimentales, así como diseñar y obtener nanoestructuras con potencial aplicación en sistemas optoelectrónicos.

2.3 Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de ZnS en suspensión coloidal mediante irradiación de microondas.
- Caracterizar las nanopartículas de ZnS obtenidas.
- Sintetizar nanopartículas de CdS en suspensión coloidal mediante irradiación de microondas.
- Caracterizar las nanopartículas de CdS obtenidas.
- Caracterizar partículas de TiO₂ degussa P-25.
- Obtener distintas morfologías de los depósitos en función de las condiciones experimentales, para cada uno de los 3 sistemas.
- Seleccionar el mejor depósito en función de la morfología presentada y evaluar su potencial aplicación en sistemas optoelectrónicos.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo se describe el procedimiento empleado para la síntesis de nanopartículas de CdS y ZnS mediante irradiación de microondas, así como las técnicas de análisis empleadas para la caracterización de dichas partículas y para el TiO₂ degussa P25. Además, se describen los métodos empleados para la deposición electroforética de cada uno de los materiales utilizados y la caracterización de las nanoestructuras formadas bajo las distintas condiciones de deposición. Todo residuo o desecho generado durante la presente investigación se dispuso mediante los estándares establecidos en la Facultad de Ciencias Químicas.

3.1 Síntesis de Nanopartículas de CdS y ZnS

Para la síntesis de nanopartículas de CdS y ZnS se emplearon métodos similares a los reportados por el grupo de investigación [48, 49]. Se preparó una solución 30 mM de tioacetamida como fuente de sulfuro y una solución 30 mM de CdCl₂ o Zn(CH₃COO)₂ como fuente del ion metálico. Además, en el caso de las nanopartículas de ZnS, se añadió una tercera solución de Na₂SO₄ (concentraciones 15 mM, 30 mM y 45 mM) la cual permite la modificación de las propiedades luminiscentes de las partículas. Se mezclaron 2 mL de cada una de las soluciones y se diluyó a 50 mL con agua

destilada. Se agregó citrato de sodio para obtener una solución 2 mM de dicha sal y se agregó KOH hasta alcanzar un pH de 8. La mezcla se introdujo en un horno de microondas LG intellowave, de 2.45 GHz y 1500 W de potencia nominal, donde se irradió la muestra durante 60 segundos.

3.2 Caracterización de las Nanopartículas de CdS, ZnS y TiO₂

Las dispersiones obtenidas de CdS y ZnS fueron caracterizadas por medio de espectrofotometría UV-Vis en líquido, con el fin de poder estimar el tamaño de partícula a partir de los valores de E_g , utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 12 y mediante espectrofotometría de fotoluminiscencia, realizada directamente sobre la dispersión acuosa, utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer LS 55. Posteriormente, dichas dispersiones fueron secadas a temperatura ambiente para ser analizadas por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier acoplado a un dispositivo de reflectancia total atenuada (FT-IR/ATR) utilizando un equipo Perkin Elmer Spectrum One. Esto con el fin de caracterizar superficialmente las nanopartículas obtenidas. Además, con el fin de estimar el tamaño de partícula, se analizaron las muestras mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM), utilizando un microscopio JEOL JEM 2010, en el caso de CdS, y un microscopio FE-SEM S-5500, en el caso de ZnS. La fase cristalina de las partículas de ZnS se analizó mediante difracción de rayos X, empleando un equipo Siemens D5000 utilizando radiación Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). En el caso de las partículas de CdS, la estructura cristalina se determinó mediante difracción de electrones, utilizando el equipo de TEM.

En el caso del TiO_2 se empleó la técnica de difracción de rayos X para caracterizar las fases cristalinas presentes y con el fin de estimar el tamaño de cristal de la fase mayoritaria. Para ello se empleó el equipo Siemens D5000, utilizado en el análisis de ZnS. Para la deposición electroforética de TiO_2 se realizó una dispersión en agua destilada a una concentración del 0.1% en peso y se agregó 0.5 mL de HNO_3 con el fin de disminuir el pH por debajo del punto de carga cero del TiO_2 ($\text{pH} < 6.2$) [57]. Esta misma dispersión se analizó mediante microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM) empleando un microscopio FEI Nova NanoSEM 200, esto con el fin de estimar el tamaño de partícula dispersa.

3.3 Deposición electroforética de Nanopartículas de CdS, ZnS y TiO_2

La formación de los arreglos nanoestructurados se realizó sobre electrodos de aluminio de 3.6 cm^2 de área, previamente pulidos, en una celda de deposición electroforética con una distancia de 1 cm entre ellos. Los electrodos se conectaron a las terminales eléctricas de una fuente de poder de corriente directa (STEREN PRL-25) y a su vez a un multímetro digital. Las dispersiones a depositar se colocaron dentro de la celda de deposición y se aplicó una diferencia de potencial durante un tiempo de 24 horas. Este dispositivo es similar al utilizado por Cho y col. [58]. El dispositivo utilizado para realizar la DEF y el diseño de la celda electroforética se muestran en la Figura 7 (página 30).

Durante la formación de los depósitos mediante DEF se impuso una diferencia de potencial de 300, 600 y 900 mV; con el fin de evaluar el efecto

de la intensidad del campo eléctrico generado, sobre la morfología de los depósitos obtenidos.

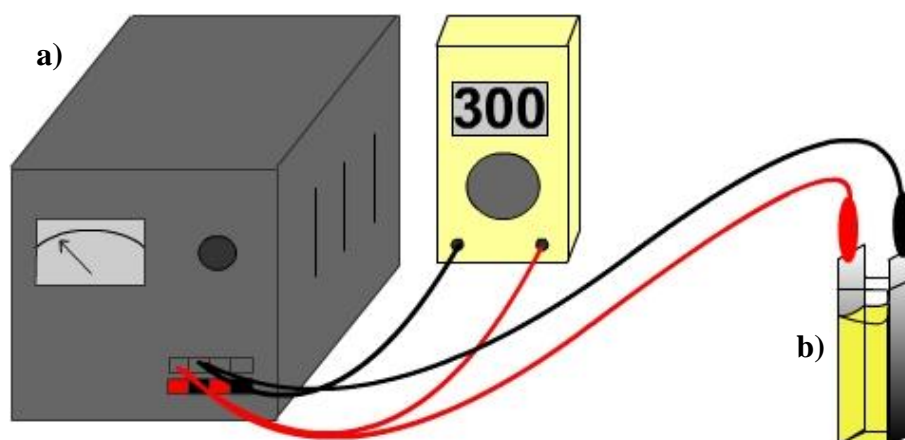


Figura 7. a) Esquema del dispositivo utilizado para realizar la deposición y b) diagrama de la celda electroforética.

3.4 Caracterización de los Depósitos Obtenidos

Con el fin de observar la morfología de los distintos depósitos, se obtuvieron imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio JEOL JSM-6510LV, en el caso de los depósitos de CdS y ZnS, mientras que para los depósitos de TiO₂, se empleó un microscopio FEI Nova NanoSEM 200. Además, para los depósitos de CdS y ZnS, se realizaron análisis topográficos mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), utilizando un microscopio AA3000. En el caso de los depósitos de TiO₂ la superficie era demasiado irregular, por lo que no fue posible realizar análisis topográficos mediante AFM. Por último, los depósitos de CdS y ZnS fueron analizados mediante espectrofotometría de luminiscencia, con el fin de analizar sus propiedades ópticas, para ello se empleó un espectrofotómetro Perkin Elmer LS 55.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 Caracterización de Nanopartículas de CdS

4.1.1 Espectrofotometría UV-Vis

La dispersión de nanopartículas de CdS, sintetizadas vía microondas, fue caracterizada mediante espectrofotometría UV-Vis, con el fin de estimar el valor de E_g . El espectro de absorción se muestra en la Figura 8.

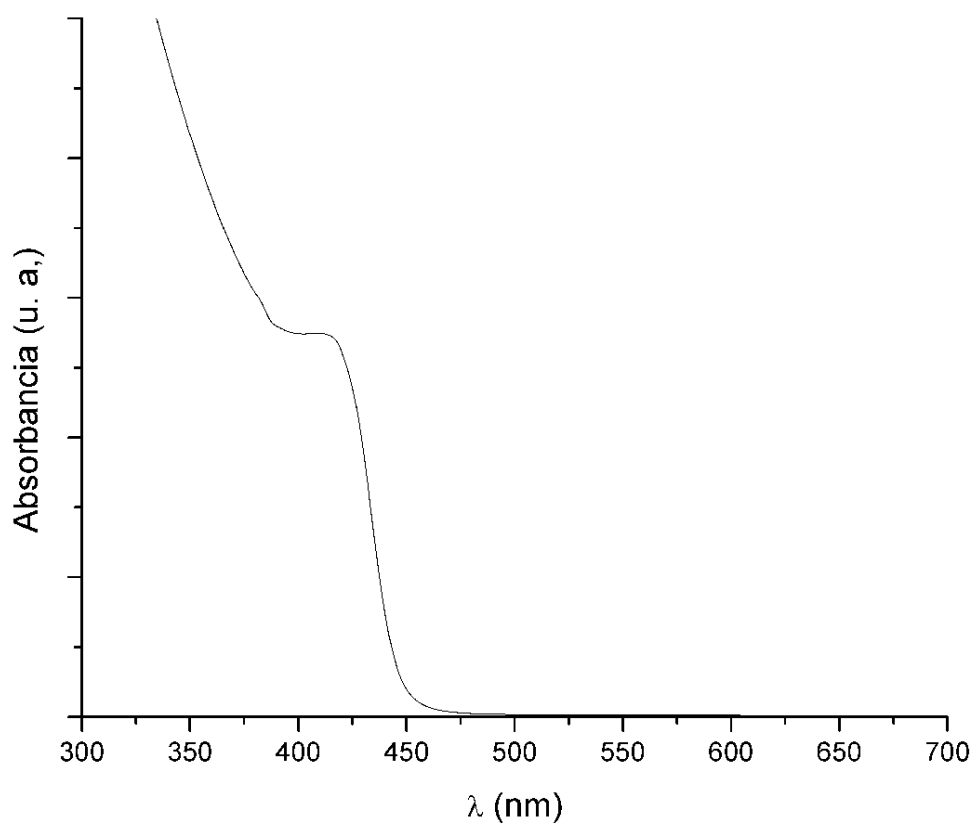


Figura 8. Espectro UV-Vis de nanopartículas de CdS.

4.1.2 Espectrofotometría Luminiscencia

La luminiscencia de las nanopartículas de CdS fue analizada mediante análisis de espectrofotometría, para lo cual, las partículas fueron excitadas con un haz de luz monocromática con longitud de onda de 390 nm. El espectro de emisión de las partículas se muestra en la Figura 9.

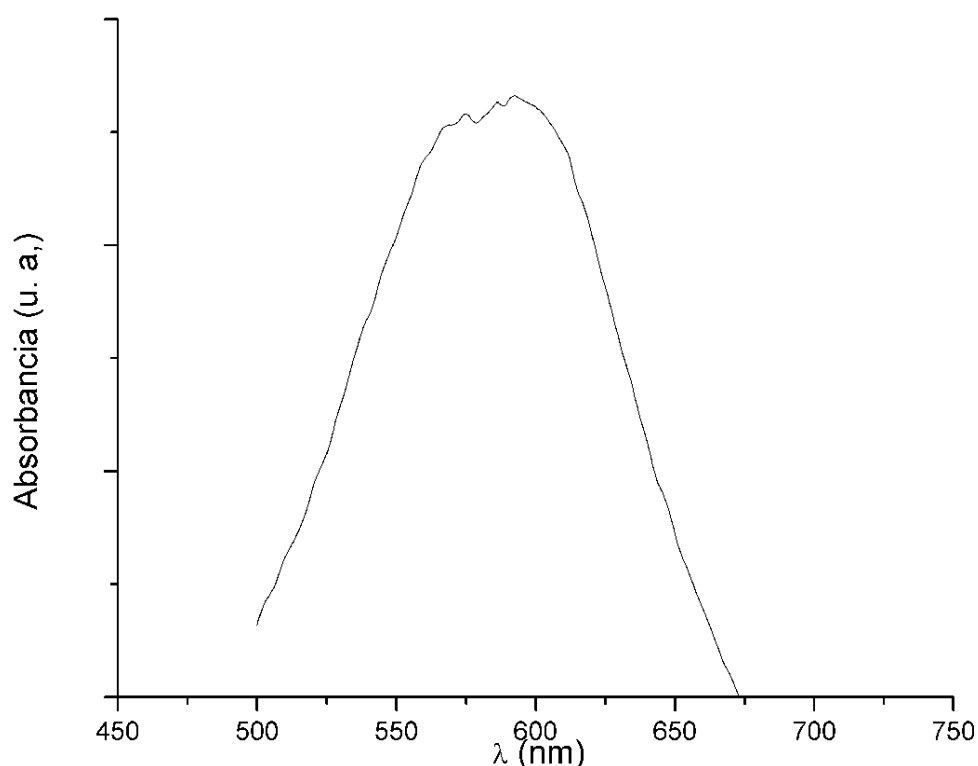


Figura 9. Espectro de emisión de las nanopartículas de CdS excitadas con luz monocromática ($\lambda_{exc} = 390$ nm).

4.1.3 Espectroscopia FT-IR

Con el fin de determinar las especies adsorbidas sobre la superficie de las nanopartículas de CdS, éstas fueron caracterizadas mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, acoplado a un aditamento de reflectancia total atenuada. La Figura 10 (página 33) muestra

la comparación entre los espectros del citrato de sodio y las nanopartículas de CdS sintetizadas vía microondas.

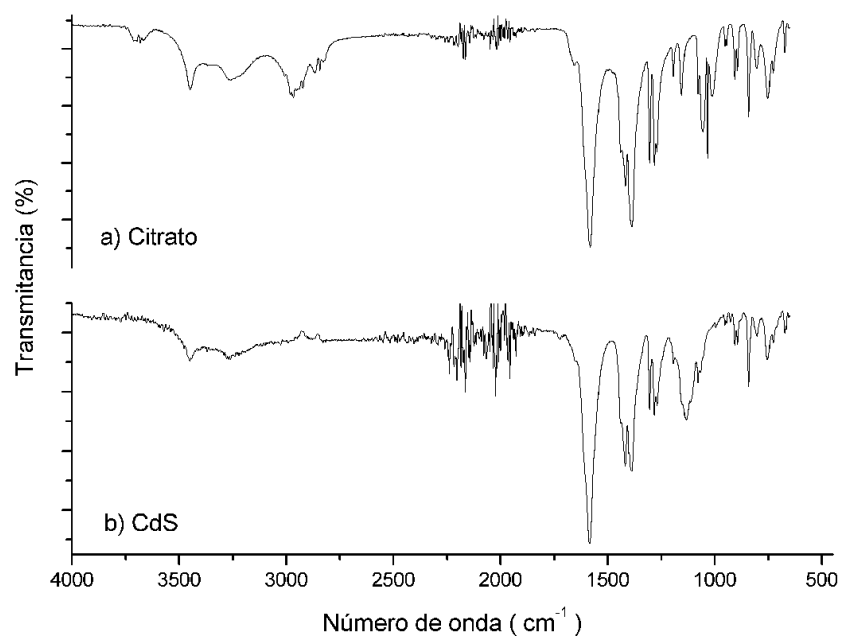


Figura 10. Espectros de FT-IR de a) citrato de sodio y b) nanopartículas de CdS.

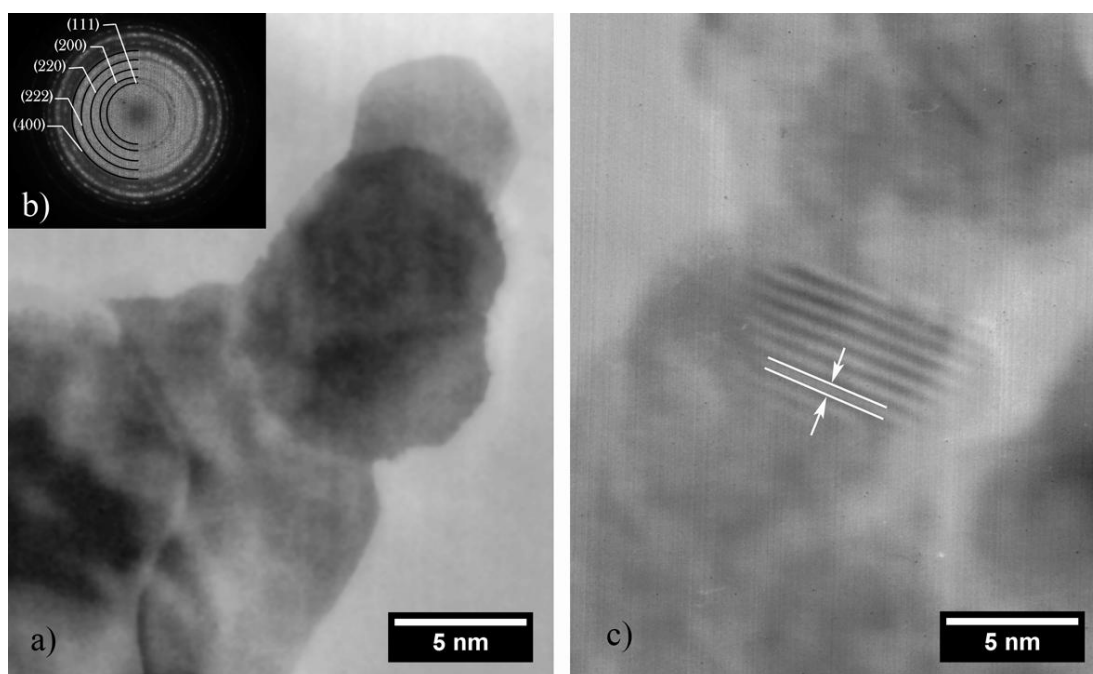


Figura 11. a) Imagen de TEM de las nanopartículas de CdS, b) difracción de electrones y c) planos atómicos correspondientes a la estructura cristalina.

4.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

Con el fin de analizar la morfología y el tamaño de partícula del CdS sintetizado, se colocaron dos gotas de la dispersión obtenida sobre rejillas de cobre para posteriormente analizarlas mediante TEM. La Figura 11 (página 33) muestra una imagen de las nanopartículas obtenidas, así como la difracción de electrones y una imagen de TEM en la cual se aprecian los planos atómicos correspondientes a la estructura cristalina del CdS.

4.2 Caracterización de Nanopartículas de ZnS

4.2.1 Espectrofotometría UV-Vis

Las dispersiones de nanopartículas de ZnS, sintetizadas a diferentes concentraciones de Na_2SO_4 , fueron analizadas mediante espectrofotometría UV-Vis. Los espectros de absorción se muestran en la Figura 12.

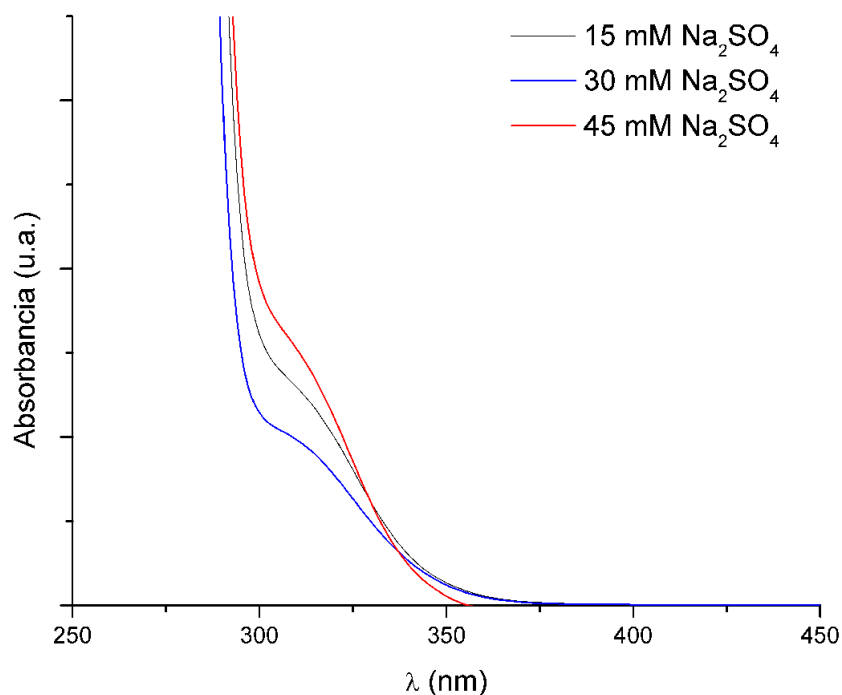


Figura 12. Espectros UV-Vis de nanopartículas de ZnS.

4.2.2 Espectrofotometría Luminiscencia

Los espectros de luminiscencia correspondientes a las diferentes dispersiones de nanopartículas de ZnS se muestran en la Figura 13. Los espectros de emisión registrados fueron obtenidos tras la excitación de las muestras con un haz de luz monocromática de longitud de onda de 250 nm.

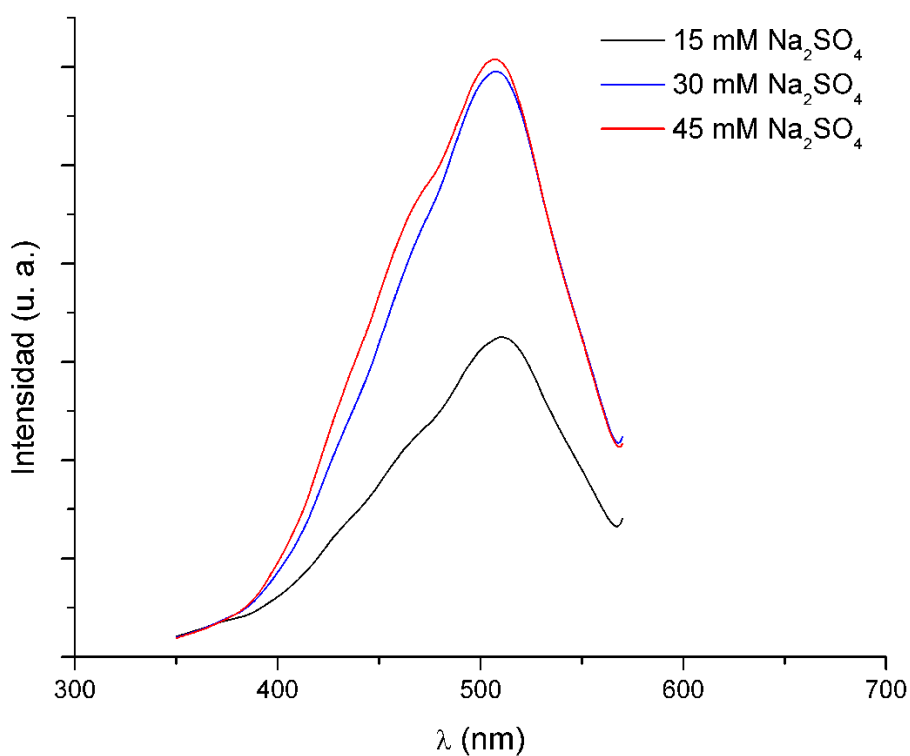


Figura 13. Espectro de emisión de las nanopartículas de ZnS excitadas con luz monocromática ($\lambda_{\text{exc}} = 250 \text{ nm}$).

4.2.3 Espectroscopia FT-IR

La Figura 14 (página 36) muestra la comparación entre los espectros de FT-IR del citrato de sodio, el Na₂SO₄ y las nanopartículas de ZnS sintetizadas a diferentes concentraciones de Na₂SO₄.

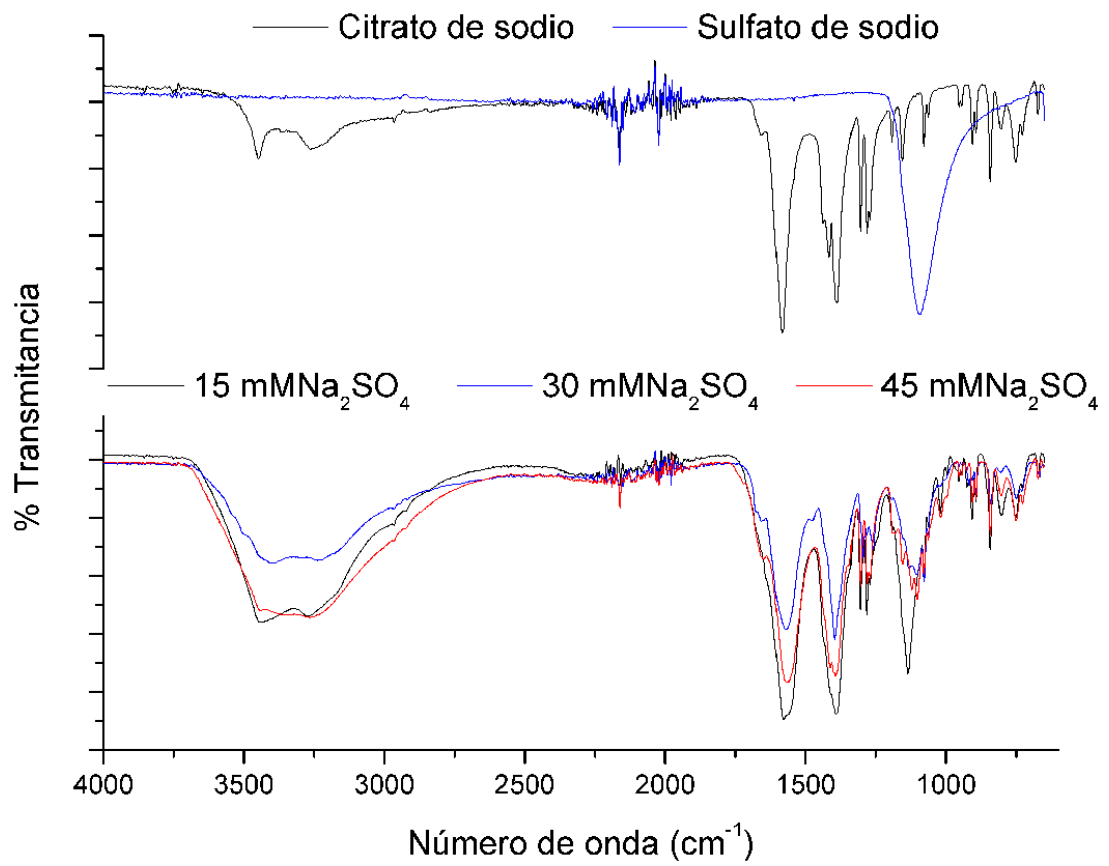


Figura 14. Espectros de FT-IR de citrato de sodio, Na₂SO₄ y nanopartículas de ZnS sintetizadas a diferentes concentraciones de Na₂SO₄.

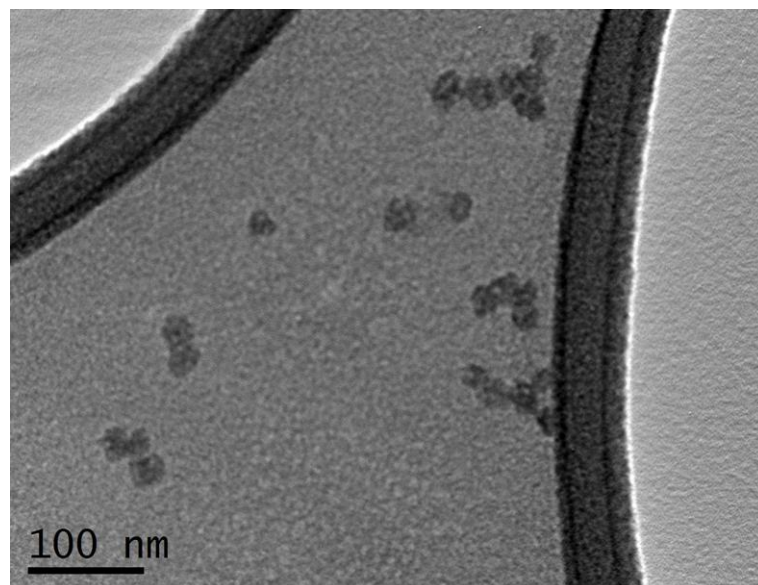


Figura 15. Imagen de TEM de las nanopartículas de ZnS sintetizadas con Na₂SO₄ 30 mM.

4.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

Las nanopartículas de ZnS fueron analizadas mediante TEM, con el fin de estimar el tamaño y observar la morfología de las partículas. La Figura 15 (página 36) muestra una imagen de TEM de las nanopartículas de ZnS obtenidas mediante la adición de Na_2SO_4 30 mM.

4.2.5 Difracción de Rayos X

Con el fin de determinar la estructura cristalina de las nanopartículas de ZnS, se realizaron análisis de difracción de rayos X. La Figura 16 muestra el patrón de difracción obtenido para las nanopartículas de ZnS sintetizadas con Na_2SO_4 30 mM, así como las difracciones reportadas para ZnS (JCPDS 75-1534).

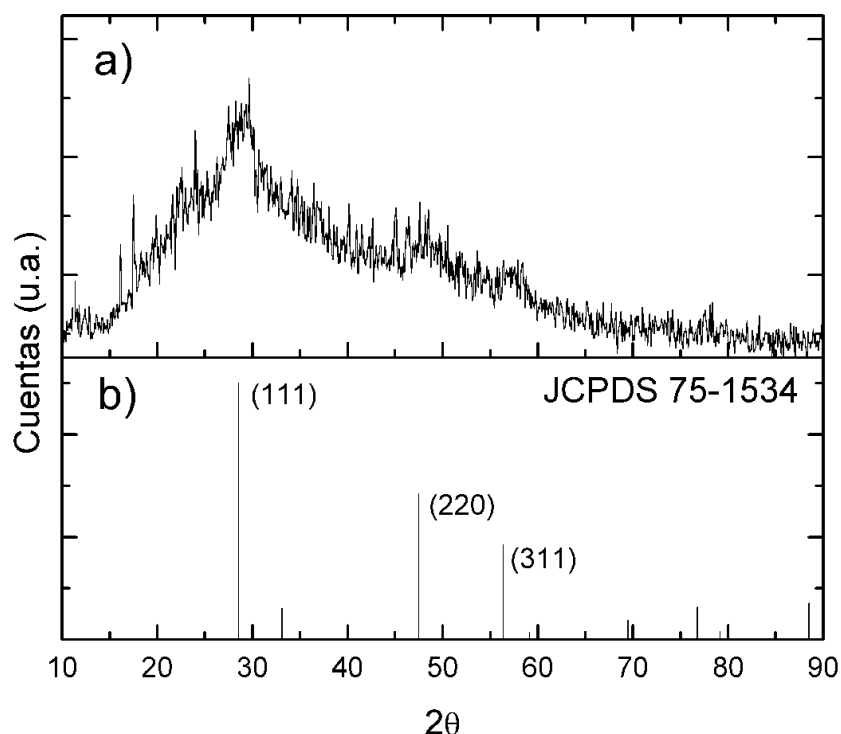


Figura 16. a) Difracción de rayos X de las nanopartículas de ZnS sintetizadas con Na_2SO_4 30 mM. b) difracciones reportadas para ZnS (JCPDS 75-1534).

4.3 Caracterización de Nanopartículas de TiO₂

4.3.1 Difracción de Rayos X

Con el fin de corroborar los reportes sobre la estructura cristalina de nanopartículas de TiO₂ degussa P-25, así como realizar cálculos sobre el tamaño de cristal, se analizó una muestra de dicho semiconductor mediante difracción de rayos X. La Figura 17 muestra el patrón de difracción de las partículas de TiO₂ degussa P-25, así como las difracciones reportadas para las diferentes fases cristalinas presentes en dicho semiconductor.

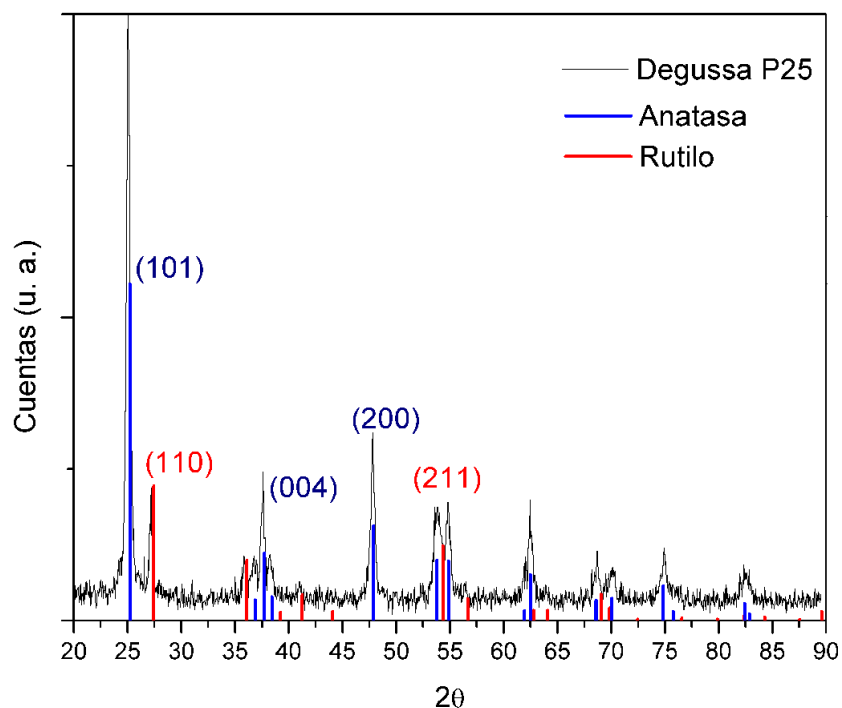


Figura 17. Difracción de rayos X de las partículas de TiO₂.

4.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

Con el fin de determinar la morfología y el tamaño de partícula del TiO₂ degussa P-25, se realizó un análisis mediante TEM. La Figura 18 (página 39) muestra una imagen de las partículas de dicho material.

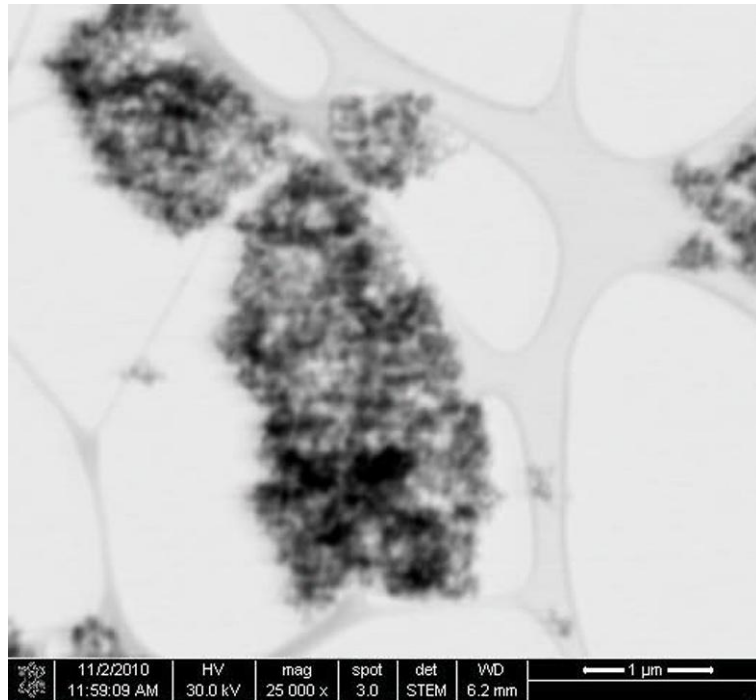


Figura 18. Imagen de TEM de las partículas de TiO_2 .

4.4 Deposición Electroforética de CdS

4.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La deposición electroforética de nanopartículas de CdS sobre placas de aluminio produce la acumulación de partículas, mayoritariamente en la terminal negativa. El análisis de los depósitos, obtenidos en dicha terminal, fue realizado mediante SEM. La Figura 19 (página 40) muestra imágenes de SEM, obtenidas a 10 000 y 25 000 aumentos, del depósito formado al aplicar una diferencia de potencial de 300 mV.

Los depósitos obtenidos al aplicar una diferencia de potencial de 600 mV, fueron analizados a las mismas magnificaciones de 10 000 y 25 000 aumentos. La Figura 20 (página 40) muestra imágenes de dichos depósitos.

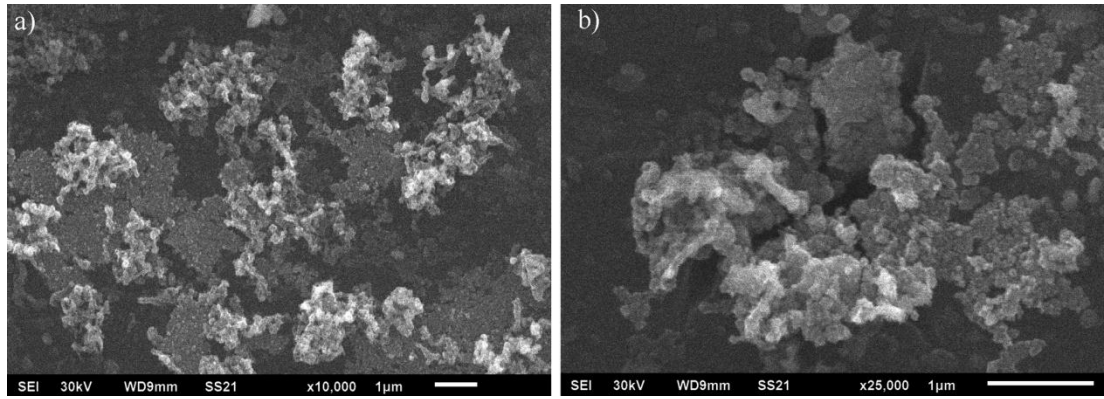


Figura 19. Imágenes de SEM del depósito de CdS formado bajo una diferencia de potencial de 300 mV. Imágenes capturadas a a) 10 000 y b) 25 000 aumentos.

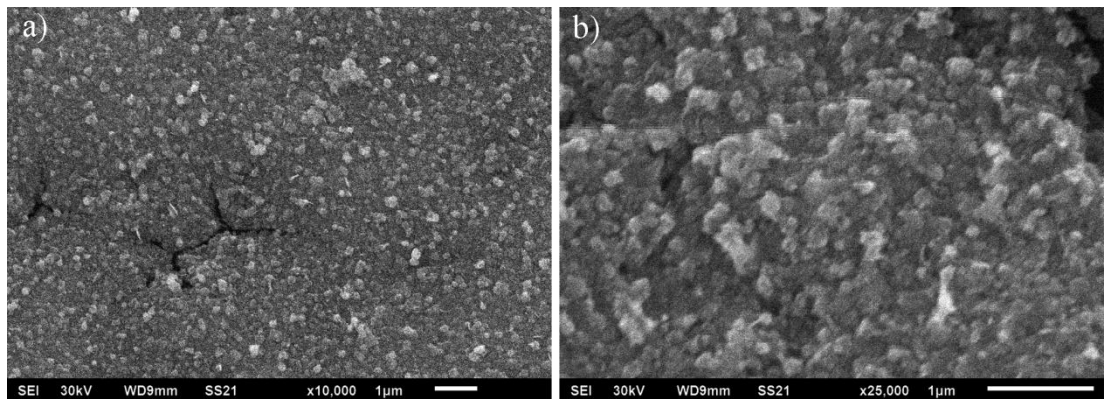


Figura 20. Imágenes de SEM del depósito de CdS formado bajo una diferencia de potencial de 600 mV. Imágenes capturadas a a) 10 000 y b) 25 000 aumentos.

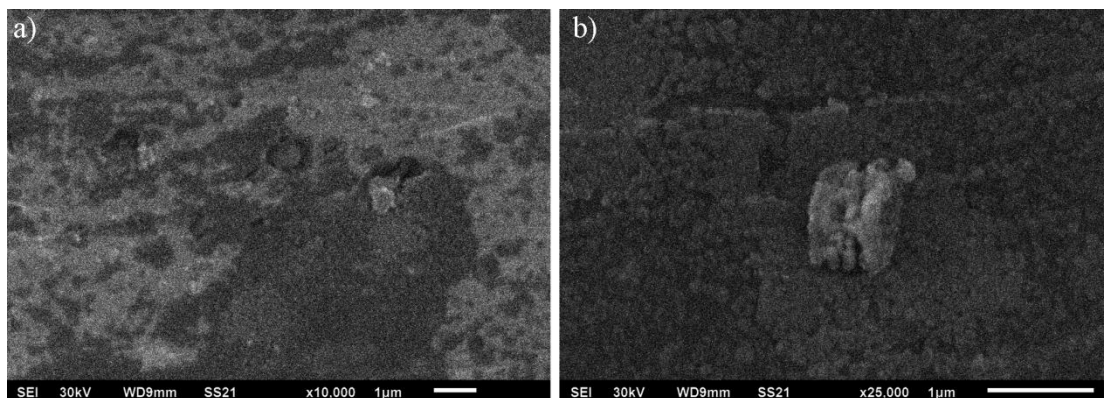


Figura 21. Imágenes de SEM del depósito de CdS formado bajo una diferencia de potencial de 900 mV. Imágenes capturadas a a) 10 000 y b) 25 000 aumentos.

De igual manera se registraron imágenes de los depósitos formados al aplicar una diferencia de potencial de 900 mV. La Figura 21 (página 40) muestra imágenes, registradas a 10 000 y 25 000 aumentos, de dichos depósitos.

4.4.2 Microscopía de Fuerza Atómica

Con la finalidad de analizar la topografía de los depósitos obtenidos, se realizaron análisis de microscopía de fuerza atómica. La Figura 22 muestra el análisis topográfico de uno de los depósitos obtenidos bajo una diferencia de potencial de 300 mV, mientras que la Figura 23 (página 42) muestra el análisis de uno de los depósitos obtenido bajo una diferencia de potencial de 600 mV y la Figura 24 (página 42) muestra el análisis de uno de los depósitos obtenidos bajo una diferencia de potencial de 900 mV.

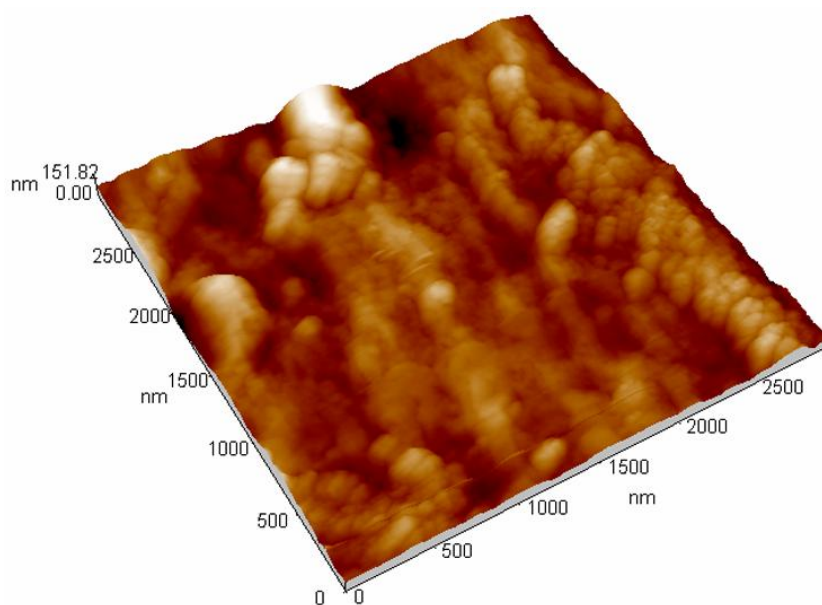


Figura 22. Topografía del depósito de CdS obtenido bajo una diferencia de potencial de 300 mV.

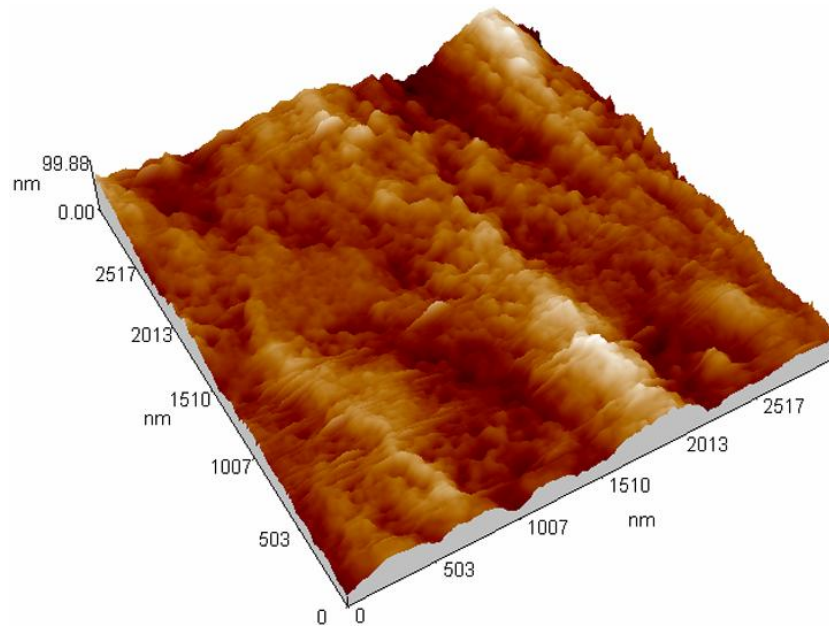


Figura 23. Topografía del depósito de CdS obtenido bajo una diferencia de potencial de 600 mV.

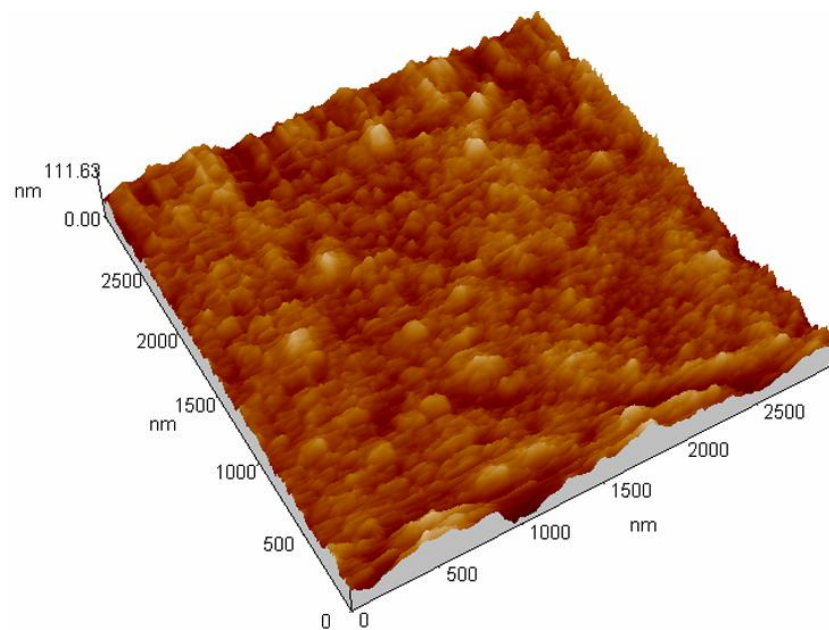


Figura 24. Topografía del depósito de CdS obtenido bajo una diferencia de potencial de 900 mV.

4.5 Deposición Electroforética de ZnS

4.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Las nanopartículas de ZnS depositadas electroforéticamente sobre placas de aluminio fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido. Imágenes de los depósitos obtenidos en la terminal negativa, al aplicar una diferencia de potencial de 300 mV, se muestran en la Figura 25. Dichas imágenes fueron registradas a 1 000 y 25 000 aumentos.

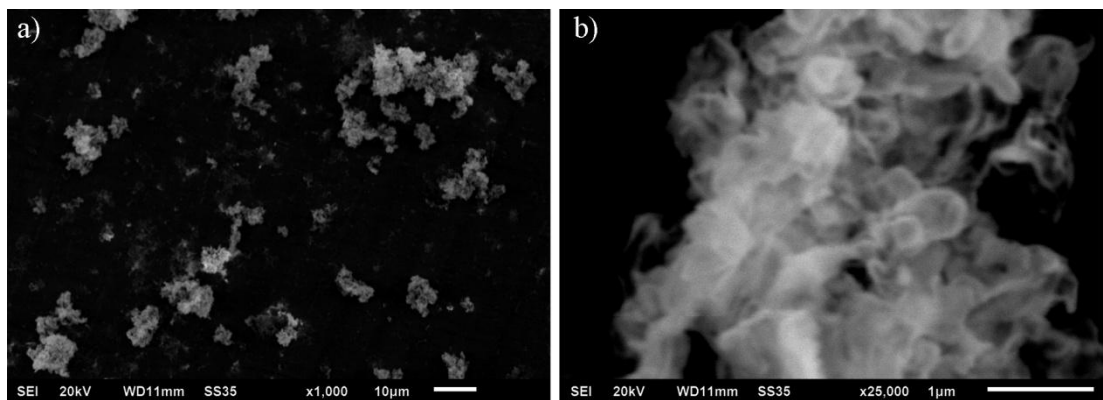


Figura 25. Imágenes de SEM del depósito de ZnS formado bajo una diferencia de potencial de 300 mV. Imágenes capturadas a a) 1 000 y b) 25 000 aumentos.

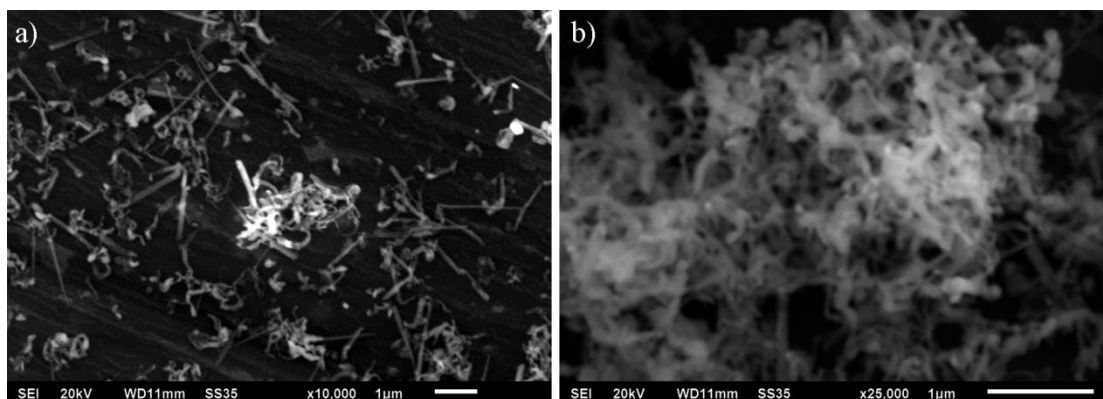


Figura 26. Imágenes de SEM del depósito de ZnS formado bajo una diferencia de potencial de 600 mV. Imágenes capturadas a a) 10 000 y b) 25 000 aumentos.

Los depósitos de ZnS obtenidos al aplicar una diferencia de potencial de 600 mV, fueron analizados a magnificaciones de 10 000 y 25 000 aumentos. La Figura 26 (página 43) muestra imágenes de dichos depósitos.

Imágenes de los depósitos de ZnS formados al aplicar una diferencia de potencial de 900 mV se muestran en la Figura 27. Las imágenes fueron registradas a 1 500 y 10 000 aumentos.

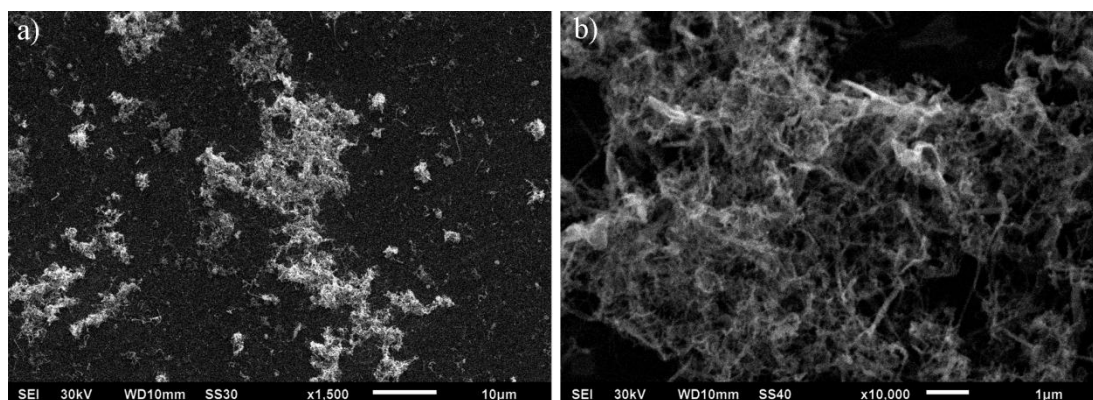


Figura 27. Imágenes de SEM del depósito de ZnS formado bajo una diferencia de potencial de 900 mV. Imágenes capturadas a a) 1 500 y b) 10 000 aumentos.

4.5.2 Microscopía de Fuerza Atómica

Los depósitos obtenidos bajo una diferencia de potencial de 600 y 900 mV fueron analizados mediante microscopía de fuerza atómica, con la finalidad de caracterizar la topografía de los depósitos obtenidos. La Figura 28 (página 45) muestra el análisis topográfico de uno de los depósitos obtenidos bajo una diferencia de potencial de 600 mV, mientras que la Figura 29 (página 45) muestra el análisis de uno de los depósitos obtenido bajo una diferencia de potencial de 900 mV.

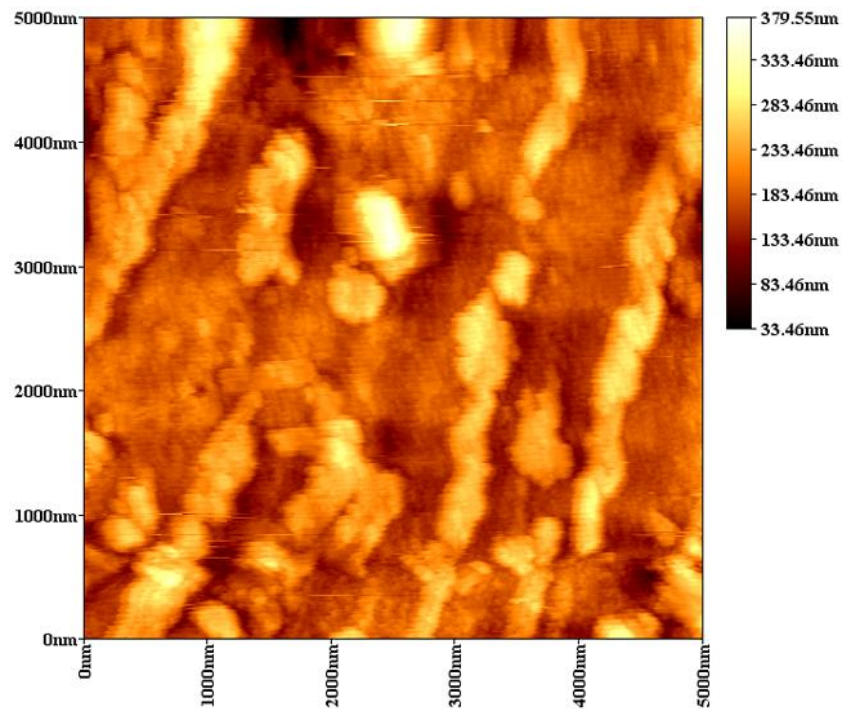


Figura 28. Topografía del depósito de ZnS obtenido bajo una diferencia de potencial de 600 mV.

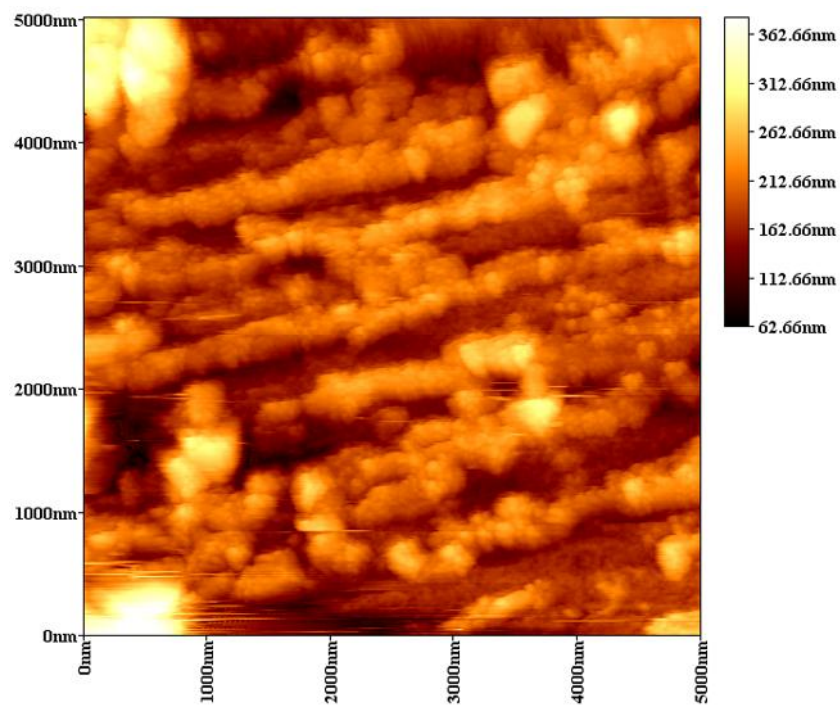


Figura 29. Topografía del depósito de ZnS obtenido bajo una diferencia de potencial de 900 mV.

4.6 Deposición Electroforética de TiO₂

4.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Los depósitos obtenidos, tras la acumulación de partículas de TiO₂ degussa P-25 sobre placas de aluminio, fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido. Imágenes de los depósitos obtenidos en la terminal negativa, al aplicar una diferencia de potencial de 300 mV, se muestran en la Figura 30. Dichas imágenes fueron registradas a 1 000 y 10 000 aumentos.

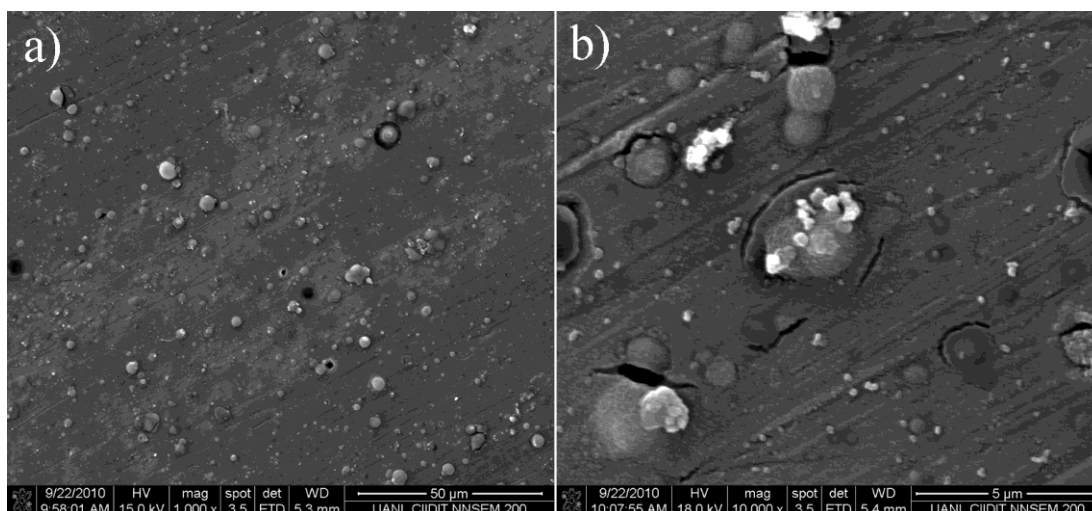


Figura 30. Imágenes de SEM del depósito de TiO₂ formado bajo una diferencia de potencial de 300 mV. Imágenes capturadas a a) 1 000 y b) 10 000 aumentos.

Los depósitos obtenidos al aplicar una diferencia de potencial de 600 mV, fueron analizados a magnificaciones de 3 000 y 10 000 aumentos. La Figura 31 (página 47) muestra imágenes de dichos depósitos.

Imágenes de los depósitos de TiO₂ formados al aplicar una diferencia de potencial de 900 mV se muestran en la Figura 32 (página 47). Las imágenes fueron registradas a 3 000 y 6 000 aumentos.

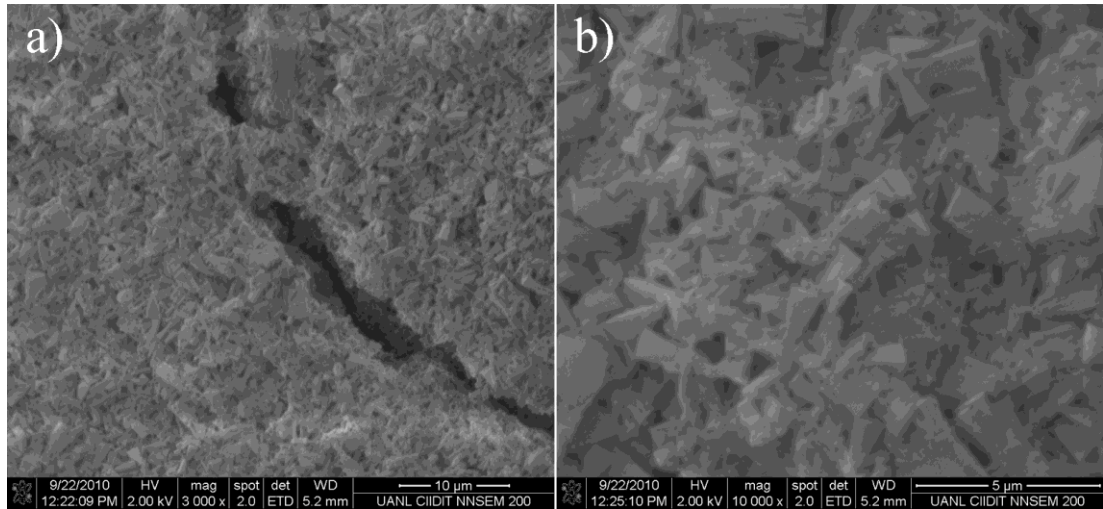


Figura 31. Imágenes de SEM del depósito de TiO_2 formado bajo una diferencia de potencial de 600 mV. Imágenes capturadas a a) 3 000 y b) 10 000 aumentos.

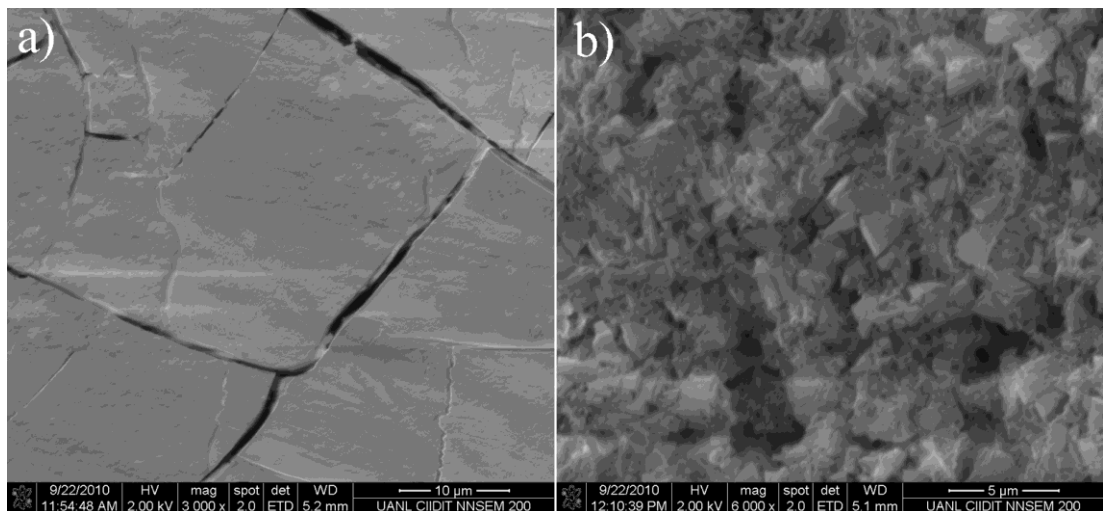


Figura 32. Imágenes de SEM del depósito de TiO_2 formado bajo una diferencia de potencial de 900 mV. Imágenes capturadas a a) 3 000 y b) 6 000 aumentos.

4.7 Espectrofotometría de luminiscencia de los depósitos de CdS y ZnS

Los depósitos obtenidos de CdS y ZnS, fueron analizados mediante espectrofotometría de luminiscencia. Los espectros obtenidos para los depósitos de CdS se muestran en la Figura 33 (página 48) y los correspondientes a ZnS en la Figura 34 (página 48). Todas las muestras

fueron excitadas con un haz de luz monocromática con una longitud de onda de 390 nm.

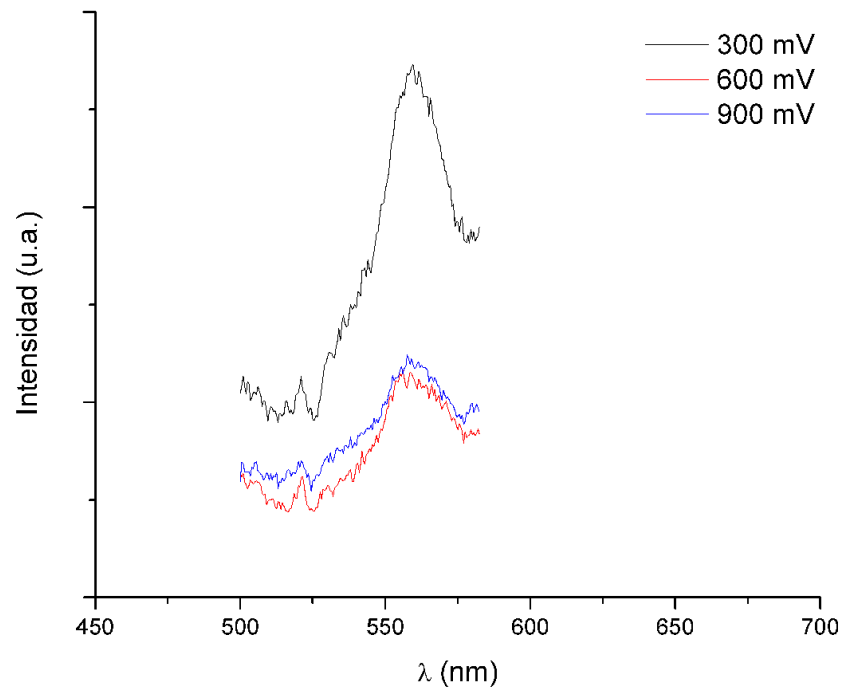


Figura 33. Espectros de luminiscencia de los depósitos obtenidos de CdS.

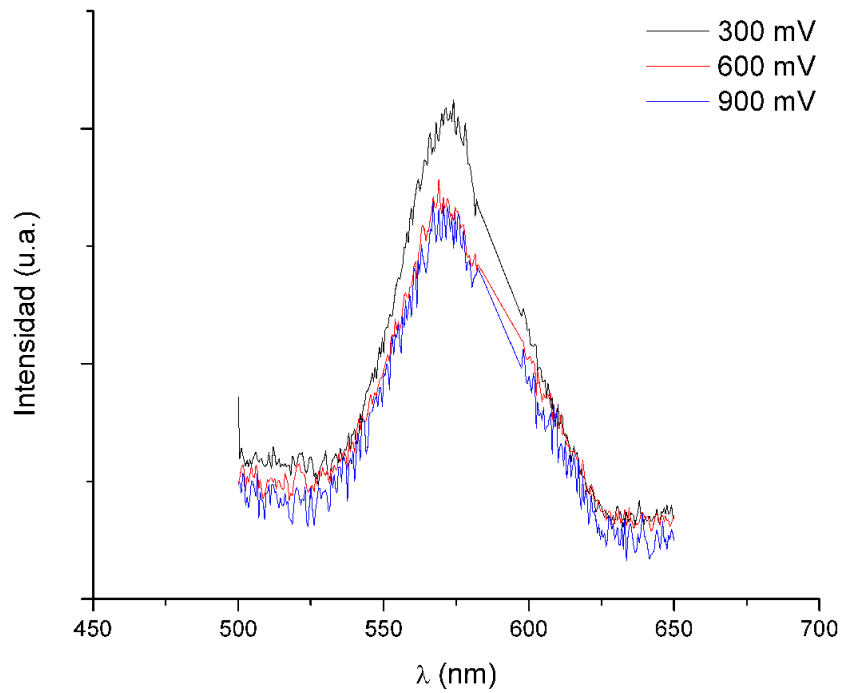


Figura 34. Espectros de luminiscencia de los depósitos obtenidos de ZnS.

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de las Nanopartículas de CdS

5.1.1 Espectrofotometría UV-Vis

El espectro de absorción de las nanopartículas de CdS, sintetizadas vía microondas, se presenta en la Figura 8 (página 31). A partir de dicho gráfico se puede estimar el valor de E_g extrapolando hasta el eje x la región del espectro en la cual comienza la absorción, encontrando así, la longitud de onda del fotón con la energía mínima necesaria para promover un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción. La Figura 35 (página 50) muestra dicha extrapolación y el valor de longitud de onda encontrado, el cual fue de 447 nm.

De acuerdo con la ecuación de Planck, la energía del fotón está dada por la ecuación:

$$E = h\nu \quad (25)$$

Donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia, definida como la velocidad de la luz c , dividida por la longitud de onda λ . Sustituyendo los valores y haciendo las conversiones necesarias para sustituir la longitud de

onda expresada en nanómetros y obtener el resultado de energía en unidades de eV, se obtiene:

$$E = \frac{1240}{\lambda} \quad (26)$$

Por lo tanto, el valor de E_g calculado para las nanopartículas de CdS es de 2.77 eV, el cual es mayor que el valor reportado de 2.53 eV [59]. Esto se debe al efecto de confinamiento cuántico, el cual es consecuencia del tamaño nanométrico de las partículas.

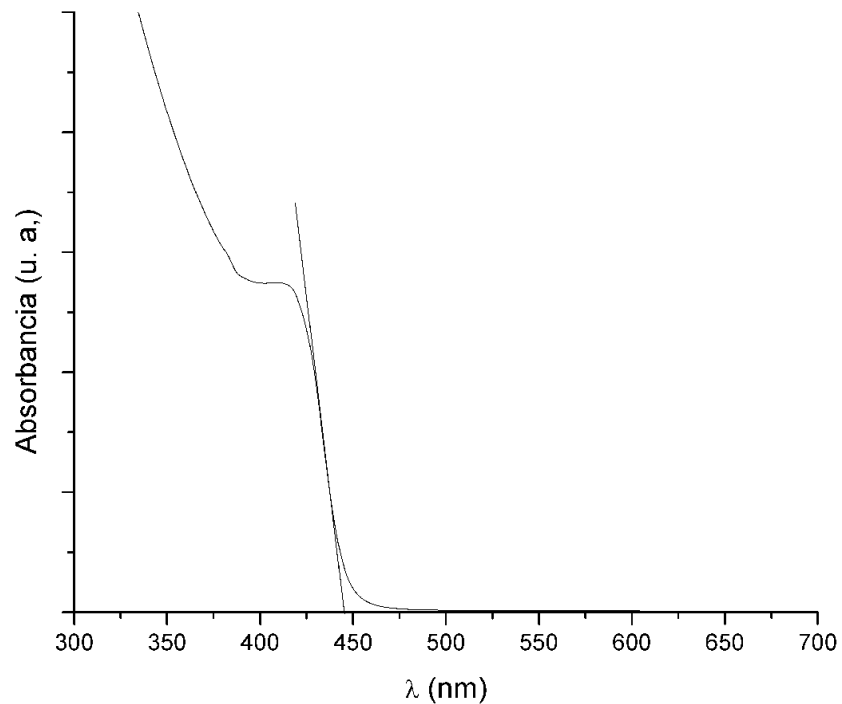


Figura 35. E_g nanopartículas de CdS.

Yu y colaboradores [60] reportaron en 2003 un modelo matemático empírico para estimar el tamaño de partículas de CdS a partir de la longitud de onda correspondiente al valor de E_g . Dicho modelo es un ajuste de tendencia a un polinomio de tercer orden representado por la siguiente ecuación.

$$D = (-6.6521 \times 10^{-8})\lambda^3 + (1.9557 \times 10^{-4})\lambda^2 - (9.2352 \times 10^{-2})\lambda + (13.29) \quad (27)$$

Donde D representa el diámetro de la partícula de CdS y λ la longitud de onda correspondiente al valor de E_g .

De acuerdo con dicho modelo, las nanopartículas de CdS sintetizadas en el presente trabajo, presentan un diámetro de 5.1 nm.

4.2.2 Espectrofotometría Luminiscencia

El espectro de emisión de las nanopartículas de CdS, tras ser irradiadas con un haz de luz monocromática de 390 nm, se muestra en la Figura 9 (página 32). En dicho gráfico se observa una banda amplia de emisión centrada aproximadamente a 600 nm, la cual corresponde a una coloración amarilla-rojiza. Esta banda es consistente con los reportes de literatura y puede ser atribuida a dos diferentes fenómenos: el primero relacionado con la transición de electrones ubicados en los niveles superficiales hacia la banda de valencia; y el segundo atribuido a transiciones de Cd intersticial [61].

5.1.3 Espectroscopia FT-IR

La Figura 10 (página 33) muestra los espectros de FT-IR, obtenidos mediante la técnica de reflectancia total atenuada, del citrato de sodio y las nanopartículas de CdS sintetizadas. En el espectro correspondiente al citrato de sodio se puede apreciar las bandas correspondientes al alargamiento asimétrico del grupo carboxilato, la cual aparece a 1582 cm^{-1} , así como el alargamiento simétrico del mismo grupo a 1400 cm^{-1} [62]. Dichas señales

son apreciadas de igual manera en el espectro de las nanopartículas de CdS, lo que indica la adsorción de iones citrato sobre la superficie de la nanopartículas.

5.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

La Figura 11 a) (página 33) muestra una imagen de TEM de las nanopartículas de CdS. En dicha imagen se pueden apreciar partículas con tamaños cercanos a los 5 nm de diámetro, lo cual concuerda con los datos obtenidos a partir de espectrofotometría de UV-Vis. Así mismo, la Figura 11 b) muestra el patrón de difracción de electrones de las partículas de CdS.

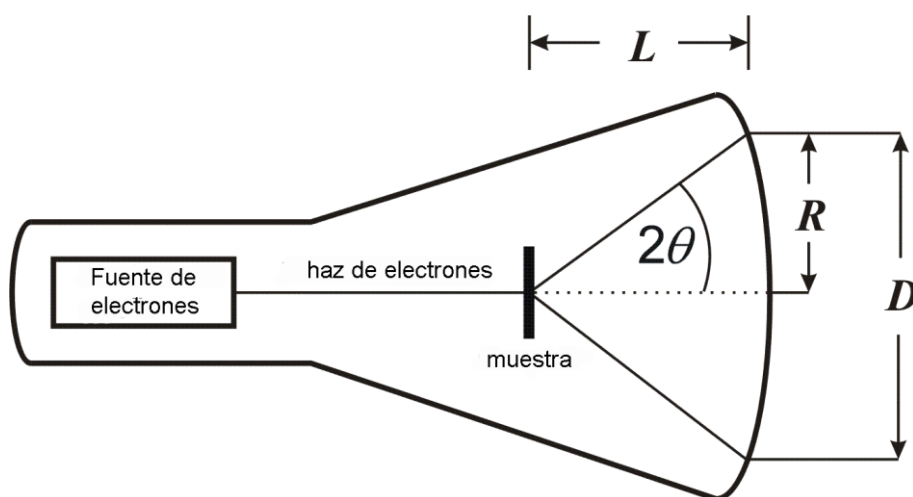


Figura 36. Esquema de la difracción de electrones.

El patrón de difracción de electrones se obtiene haciendo incidir un haz de electrones, el cual es acelerado debido a la imposición de una diferencia de potencial, sobre la muestra dentro de una cámara de difracción. En la Figura 36 se muestra un esquema de la cámara donde se realizó la difracción electrones. En dicho esquema la distancia entre la muestra y la

placa donde se registra el espectro está representada como L ; y el radio de los círculos obtenidos en la placa está denominado como R .

Por lo tanto se puede establecer que [63]:

$$\tan 2\theta = \frac{R}{L} \quad (28)$$

Además, se pueden hacer las siguientes aproximaciones, las cuales son válidas para ángulos pequeños

$$\tan 2\theta \approx \sin 2\theta \approx 2\sin\theta \quad (29)$$

Por lo tanto

$$2\sin\theta = \frac{R}{L} \quad (30)$$

Comparando con la ecuación de Bragg se obtiene:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (31)$$

$$d\frac{R}{L} = n\lambda \quad (32)$$

Además, la longitud de onda de de Broglie de los electrones acelerados está dada por:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (33)$$

Donde h es la constante de Planck, m y e son respectivamente, la masa y carga del electrón y V es el voltaje aplicado para acelerar los electrones.

Finalmente, sustituyendo la longitud de onda en la Ecuación 32 (página 53) y considerando n igual a 1, se obtiene la ecuación para la distancia entre los planos correspondientes a los círculos de difracción.

$$d = \frac{Lh}{R\sqrt{2meV}} \quad (34)$$

La TABLA I muestra las mediciones de los radios de los círculos del patrón de difracción de electrones para la muestra de CdS analizada, las distancias interplanares calculadas y los planos correspondientes a dichas difracciones; así como las distancias calculadas a partir de los ángulos de difracción obtenidos de la JCPDS No. 10-454. El valor de la distancia entre la muestra y la placa es de 60 cm; y el voltaje aplicado fue de 200 kV.

TABLA I

Distancias interplanares calculadas a partir de la difracción de electrones y asignación de los índices de Miller para CdS

Radio de los círculos, R (cm)	Distancia calculada a partir de la difracción de electrones, d (Å)	Plano (h k l)	Distancia calculada a partir de la JCPDS No. 10-454, d (Å)
0.52	3.16	(111)	3.43
0.61	2.69	(200)	2.88
0.82	2.00	(220)	2.01
1.00	1.64	(311)	1.67
1.17	1.40	(222)	1.43

Las distancias interplanares calculadas para el patrón de difracción coinciden con la distancias interplanares calculadas a partir de los ángulos de difracción reportados para el sistema cristalino cúbico del CdS, lo que

confirma la obtención de nanocristales en fase cúbica como lo sugiere la distancia interplanar medida en la imagen de TEM de la Figura 11 c) (página 33) en donde es posible apreciar los planos (111).

5.2 Caracterización de Nanopartículas de ZnS

5.2.1 Espectrofotometría UV-Vis

Los espectros de absorción de las nanopartículas de ZnS, sintetizadas a diferentes concentraciones de Na_2SO_4 , se presentan en la Figura 12 (página 34). En dicho gráfico se puede apreciar que el valor de E_g de las partículas obtenidas a partir de las diferentes síntesis es similar. Además, en la Figura 37 (página 56) se aprecia la longitud de onda correspondiente al valor de E_g , obtenida por extrapolación, la cual tiene un valor de 344 nm. El valor de E_g calculado es de 3.6 eV, lo cual corresponde al valor reportado en literatura [59]. Esto indica que no existen efectos de confinamiento cuántico, por lo tanto dicho valor no puede ser utilizado para calcular el tamaño de partícula, el cual debe ser superior a 15 nm [64].

5.2.2 Espectrofotometría Luminiscencia

Las nanopartículas de ZnS fueron irradiadas con un haz de luz monocromática de 290 nm de longitud de onda, el espectro de emisión de las nanopartículas se muestra en la Figura 13 (página 35). En dicha gráfica se observa una banda amplia de emisión centrada aproximadamente a 500 nm, la cual corresponde a una coloración verde-azulada. Esta banda es consistente con los reportes de literatura y es característica de emisiones de ZnS originadas por electrones en estados meta-estables o trampas [65].

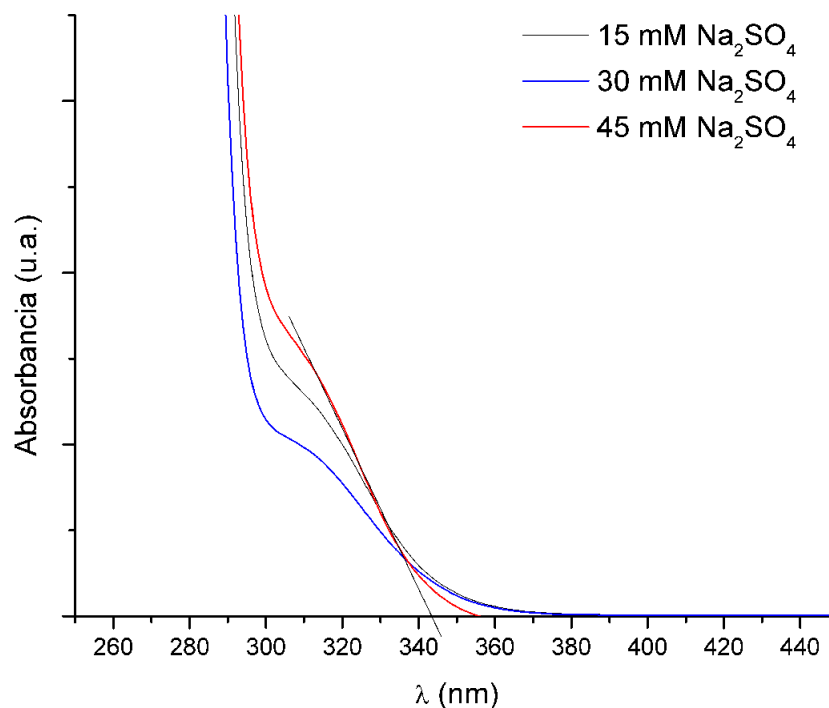


Figura 37. E_g de las Nanopartículas de ZnS.

5.2.3 Espectroscopia FT-IR

La Figura 14 (página 36) muestra los espectros de FT-IR del citrato de sodio, sulfato de sodio y las nanopartículas de ZnS sintetizadas a diferentes concentraciones de Na_2SO_4 . En todas las muestras de nanopartículas de ZnS se aprecian las bandas correspondientes al ion citrato a 1582 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} , además de la banda correspondiente al ion sulfato, la cual aparece a 1100 cm^{-1} [62]. Sin embargo, un análisis a detalle de la banda de alargamiento asimétrico del grupo carboxilato, revela que en realidad dicha banda se compone de dos bandas muy cercanas. Mediante una deconvolución, dicha banda puede ser separada en dos gaussianas, una atribuida a grupos carboxilato libres y otra atribuida a grupos carboxilato que interactúan con los iones Zn^{2+} en la superficie de las nanopartículas. Fujiwara y col. [51] observaron un comportamiento similar en nanopartículas

de ZnS estabilizadas con N,N-dimetilformamida. Además, se observa que conforme aumenta la concentración de Na_2SO_4 aumenta, la banda correspondiente a carboxilato ligado a la superficie de las nanopartículas disminuye, indicando una competencia entre los iones citrato y sulfato por ocupar la superficie de las nanopartículas. La Figura 38 muestra la deconvolución de la banda correspondiente al grupo carboxilato.

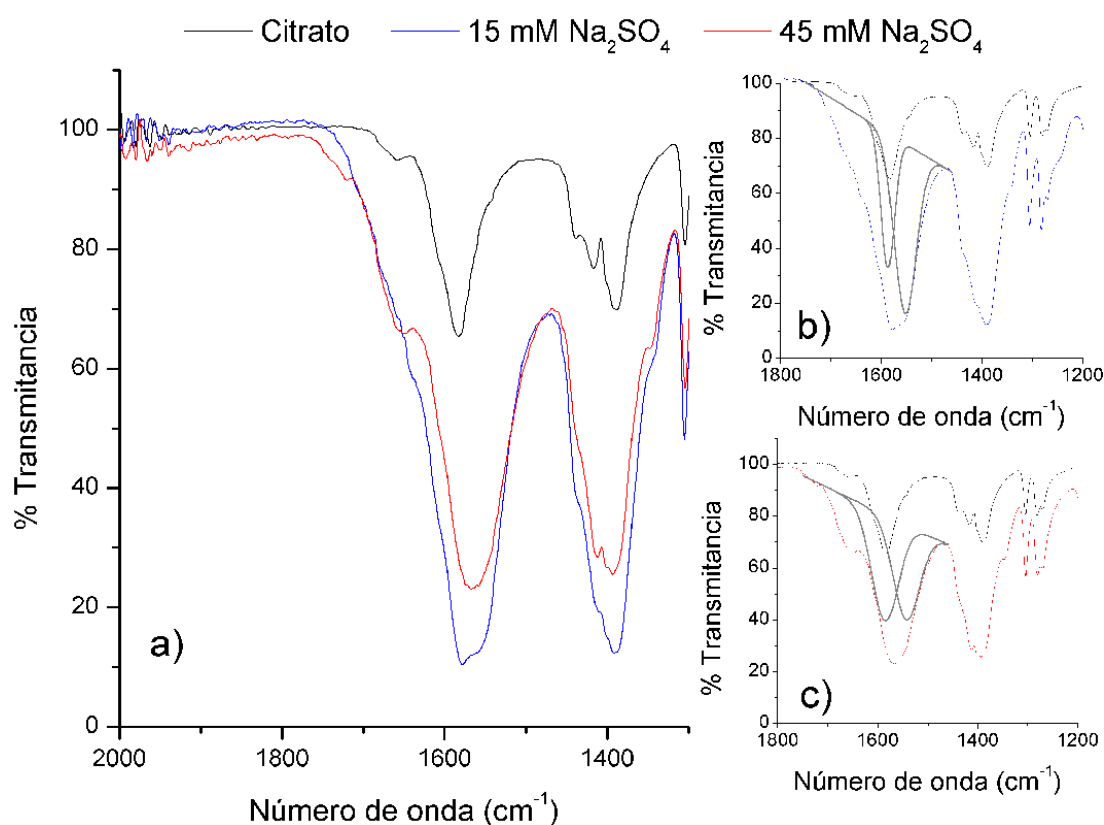


Figura 38. a) Banda correspondiente al alargamiento asimétrico del grupo carboxilato. Deconvolución de dicha banda para las nanopartículas de ZnS sintetizadas con b) 15 mM de Na_2SO_4 y c) 45 mM de Na_2SO_4 .

En cuanto a la banda del ion sulfato, se puede apreciar que la banda amplia que aparece a 1100 cm^{-1} en el Na_2SO_4 , se aprecia ahora con 4 bandas pequeñas a 995 , 1015 , 1100 y 1120 cm^{-1} en las muestras correspondientes a las nanopartículas de ZnS. Esto se debe a que los

enlaces S-O responsables de dicha señal, presenta una geometría tetraédrica en el Na_2SO_4 , mientras que las 4 bandas indican un cambio de geometría a un grupo puntual C_{2v} [66]. Dichas señales se aprecian en la Figura 39.

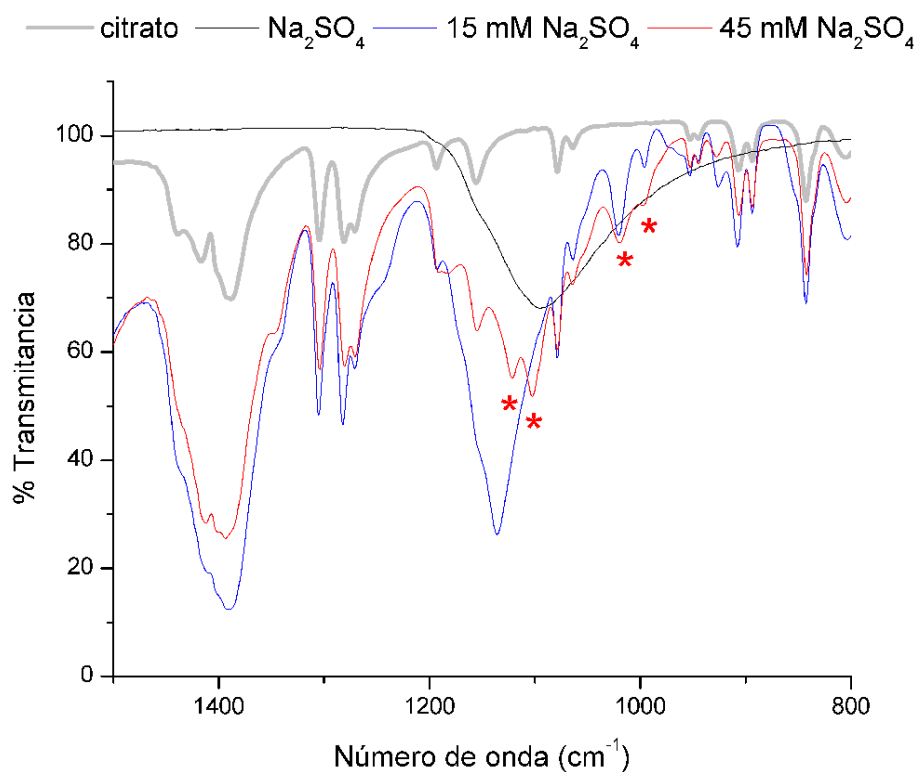


Figura 39. Análisis de bandas de absorción del grupo sulfato.

5.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

La Figura 15 (página 36) muestra una imagen de TEM de las nanopartículas de ZnS en donde se pueden apreciar partículas con diámetros de aproximadamente 20 nm, lo cual concuerda con los datos obtenidos a partir de espectrofotometría de UV-Vis, pues a dichos tamaños las nanopartículas de ZnS no presentan efectos de confinamiento cuántico, por lo que en los espectros de absorbancia no se observó ningún corrimiento de la absorción hacia el azul.

5.2.5 Difracción de Rayos X

En la Figura 16 (página 37) se presenta el difractograma de las partículas de ZnS. El análisis de la difracción permite confirmar la obtención de nanocristales de ZnS, debido a la obtención de difracciones correspondientes a los planos (111), (220) y (311) indicados en la figura. Dichas difracciones coinciden con las reportadas para el ZnS en fase cúbica (JCPDS 75-1534), además el ancho de las señales, el ruido de fondo y el bajo número de cuentas es característico de sistemas nanométricos, en donde el orden cristalino a largo alcance es muy bajo.

5.3 Caracterización de Nanopartículas de TiO₂

5.3.1 Difracción de Rayos X

En la Figura 17 (página 43) se presenta el difractograma de las partículas de TiO₂ degussa P-25. A partir de dicho espectro se corrobora la presencia de las fases anatasa y rutilo, siendo la fase anatasa la que se encuentra en mayor proporción, de acuerdo con los reportes de literatura la relación de anatasa:rutilo debe ser de 3:1 [67].

El ancho de los picos de difracción, medido a la mitad de la altura de cada pico, está relacionado con el diámetro de cristal de la siguiente manera:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (35)$$

Donde t es el diámetro del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X con la que se realiza la difracción, B es el ancho del pico, medido

a la mitad de la altura, expresado en radianes y θ es el ángulo al cual aparece el pico de difracción. Esta ecuación es conocida como la ecuación de Scherrer [68].

La TABLA II muestra los valores de t calculados para las difracciones correspondientes a los ángulos 2θ : 25.2°, 47.9° y 74.8° así como los valores calculados para el diámetro del cristal. El diámetro promedio calculado a partir de dichos datos es de 24.7 nm, lo cual es cercano al valor reportado en literatura de 21 nm [68], las diferencias pueden deberse a variaciones instrumentales en la determinación o errores debidos al equipo.

TABLA II

Valores de diámetro de cristal del TiO₂ calculados a partir de la ecuación de Scherrer

Ángulo 2θ (°)	Diámetro de cristal t (nm)
25.2	21.3
47.9	22.2
74.8	30.6
Diámetro promedio	24.7 ± 5.1

5.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

La Figura 18 (página 39) muestra una imagen de TEM de las nanopartículas de TiO₂ en donde se pueden apreciar partículas con tamaños cercanos a los 25 nm de diámetro, lo cual concuerda con los datos obtenidos a partir de difracción de rayos X, sin embargo, dichas partículas se

encuentran formando aglomerados de distintos tamaños. Algunos de estos aglomerados presentan tamaños superiores a un micrómetro.

5.4 Deposición Electroforética de CdS

5.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La Figura 19 (página 40) muestra imágenes de SEM del depósito de nanopartículas de CdS obtenido bajo una diferencia de potencial de 300 mV a magnificaciones de 10 000 (Figura 19 a) y 25 000 aumentos (Figura 19 b). Es posible apreciar que la película delgada de CdS formada sobre la placa de aluminio está conformada por aglomerados de tamaños superiores a un micrómetro.

La Figura 20 (página 40) muestra el depósito de nanopartículas de CdS obtenido bajo una diferencia de potencial de 600 mV a magnificaciones de 10 000 (Figura 20 a) y 25 000 aumentos (Figura 20 b). A diferencia de los depósitos obtenidos a 300 mV, los depósitos obtenidos a 600 mV presentan mayor homogeneidad, es decir la película delgada de CdS formada sobre la placa de aluminio está constituida de aglomerados de tamaños inferiores a los aglomerados formados a 300 mV.

Los depósitos formados bajo una diferencia de potencial de 900 mV se muestran en la Figura 21 (página 40) a magnificaciones de 10 000 y 25 000 aumentos (Figura 21 a y b respectivamente). En este caso la homogeneidad de la película delgada nuevamente se ve incrementada, es decir los aglomerados son de tamaños inferiores a los obtenidos a 600 mV.

5.4.2 Microscopía de Fuerza Atómica

Las Figuras 22 (página 41), 23 y 24 (página 42) muestran los análisis topográficos de los depósitos obtenidos a 300, 600 y 900 mV respectivamente. En dichas imágenes se aprecia como la uniformidad de los depósitos se ve afectada por la diferencia de potencial aplicada durante la deposición electroforética. A partir de dichos análisis se realizó una estimación de la rugosidad de la superficie de cada uno de los depósitos. La Figura 40 muestra los valores de rugosidad estimados para cada condición.

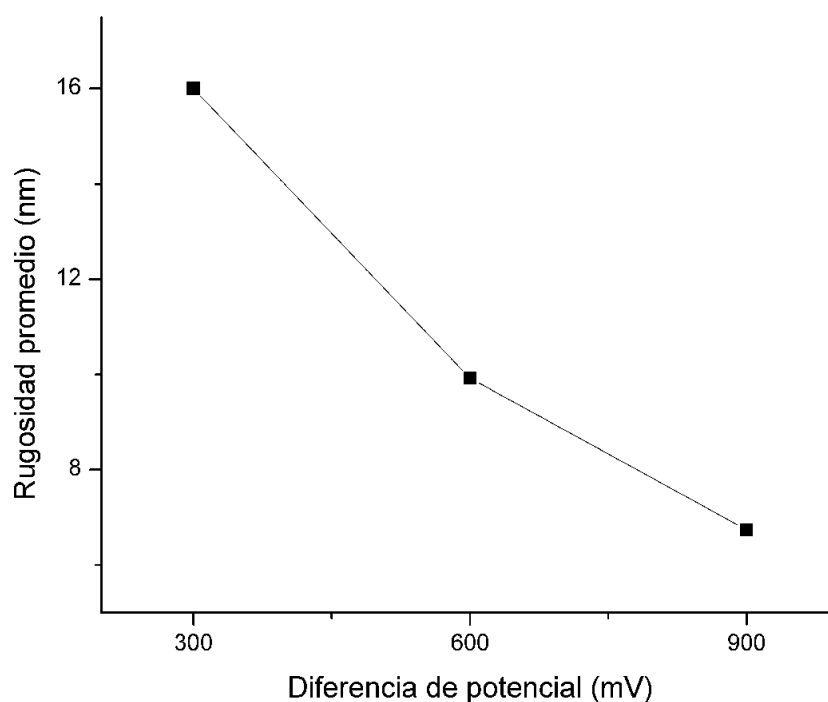


Figura 40. Rugosidad promedio de los depósitos de CdS.

La diferencia en rugosidad se debe al tamaño de los aglomerados formados al depositarse las partículas de CdS. Ahora bien, ya que el tamaño de los aglomerados disminuye conforme aumenta la diferencia de potencial, es posible que exista una interacción entre las partículas de CdS viajando hacia el electrodo, debido a una acumulación de partículas en la cercanía del

electrodo. Esta acumulación propicia la formación de aglomerados, sin embargo, si la diferencia de potencial se incrementa entonces la velocidad de las partículas también se incrementa, por lo que la posibilidad de interacción entre las partículas disminuye, lo que da como resultado aglomerados más pequeños.

5.5 Deposición Electroforética de ZnS

5.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La Figura 25 (página 43) muestra uno de los depósitos de nanopartículas de ZnS obtenido bajo una diferencia de potencial de 300 mV a magnificaciones de 1 000 (Figura 25 a) y 25 000 aumentos (Figura 25 b). En dicha imagen se observa la acumulación de aglomerados sobre la superficie del aluminio, sin embargo, no se observa un recubrimiento homogéneo de la superficie. Los aglomerados presentan morfologías irregulares.

La Figura 26 (página 43) muestra el depósito de nanopartículas de ZnS obtenido bajo una diferencia de potencial de 600 mV a magnificaciones de 10 000 (Figura 26 a) y 25 000 aumentos (Figura 26 b). A diferencia de los depósitos obtenidos a 300 mV, los depósitos obtenidos a 600 mV presentan una morfología elongada, formando nanoestructuras unidimensionales con longitudes superiores a un micrómetro y espesores menores a los 100 nm. Dichos depósitos no cubren de manera homogénea la superficie de aluminio, sino que forman aglomerados con la morfología antes mencionada.

Los depósitos formados bajo una diferencia de potencial de 900 mV se muestran en la Figura 27 (página 44) a magnificaciones de 1 500 y 10 000

aumentos (Figura 27 a y b respectivamente). Dichos depósitos presentan la misma morfología que los obtenidos bajo 600 mV, sin embargo, la longitud de las estructuras, así como su grosor, son mayores.

5.5.2 Microscopía de Fuerza Atómica

Las Figuras 28 y 29 (página 45) muestran los análisis topográficos de los depósitos obtenidos a 600 y 900 mV, respectivamente. En dichas imágenes se puede apreciar el carácter policristalino de las nanoestructuras unidimensionales.

Sarkar y Nicholson [69] reportaron en 1996 un mecanismo de distorsión y adelgazamiento de la liosfera. En dicho mecanismo se contempla la partícula estática en el seno del líquido, antes de ser aplicada una diferencia de potencial, rodeada de una esfera de iones de carga opuesta a la partícula. Una vez aplicada la diferencia de potencial, la partícula comienza a migrar hacia el electrodo de carga opuesta, mientras que los iones son atraídos hacia el electrodo contrario. Debido a que los iones son atraídos en dirección opuesta al movimiento de la partícula y debido también a la fricción ejercida sobre la superficie de la partícula, la liosfera presenta una deformación y un adelgazamiento producido por la interacción de los iones presentes en la liosfera con los iones que viajan hacia el mismo electrodo que la partícula. Dicho adelgazamiento permitirá, eventualmente, la interacción de las partículas y por lo tanto la acumulación de aglomerados en el electrodo.

Sin embargo, si la liosfera es lo suficientemente extensa, la distorsión de la misma puede actuar como un dipolo atrayendo a las partículas que se

aproximan hacia la partícula depositada con anterioridad, generando una acumulación preferencial de partículas, lo que resulta en una estructura unidimensional.

Con el fin de corroborar dicho comportamiento, se realizó la síntesis y deposición electroforética de nanopartículas de ZnS sin añadir el Na₂SO₄, además de la síntesis y deposición electroforética de CdS añadiendo Na₂SO₄ con el fin de producir las morfologías obtenidas para CdS con partículas de ZnS y viceversa. La Figura 41 (página 66) muestra los depósitos obtenidos para CdS con Na₂SO₄ y ZnS sin Na₂SO₄. En dicha figura se aprecia que las partículas de ZnS muestran el mismo comportamiento con o sin Na₂SO₄, sin embargo, las partículas de CdS sintetizadas con Na₂SO₄ muestran un comportamiento similar a las partículas de ZnS, formando estructuras unidimensionales. Por lo tanto, con base en la ecuación de Hückel (Ecuación 24, página 20) se puede establecer que mientras la relación carga-radio de partícula sea la misma, el sistema se comportará de manera similar, obteniéndose así morfologías similares, ya que dicha ecuación establece que la movilidad electroforética es sólo función de ζ , considerando una deposición en el mismo solvente, y dicho valor depende únicamente de la relación carga superficial-radio de partícula, lo cual concuerda con los resultados observados. Ahora bien, el hecho de que la deposición de nanopartículas de ZnS sintetizadas sin Na₂SO₄ no condujera a la formación de películas delgadas similares a las obtenidas con CdS, puede explicarse debido a que las partículas de ZnS (radio de partícula de 10 nm) tienen un radio cuatro veces más grande que las partículas de CdS (radio de partícula de 2.5 nm), lo que resulta en un

área superficial 16 veces mayor, por lo tanto son más propensas a recubrirse de iones en comparación con las partículas de CdS.

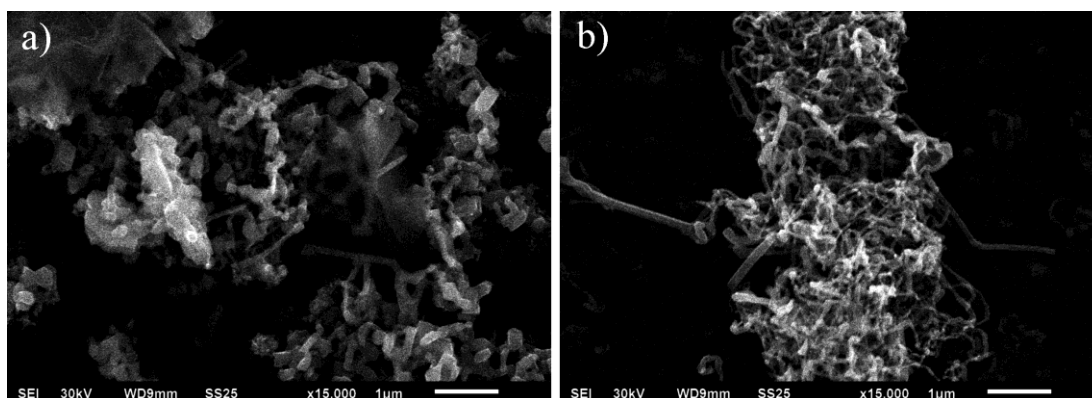


Figura 41. Depósitos de nanopartículas de a) CdS sintetizadas con Na_2SO_4 y b) ZnS sintetizadas sin Na_2SO_4 .

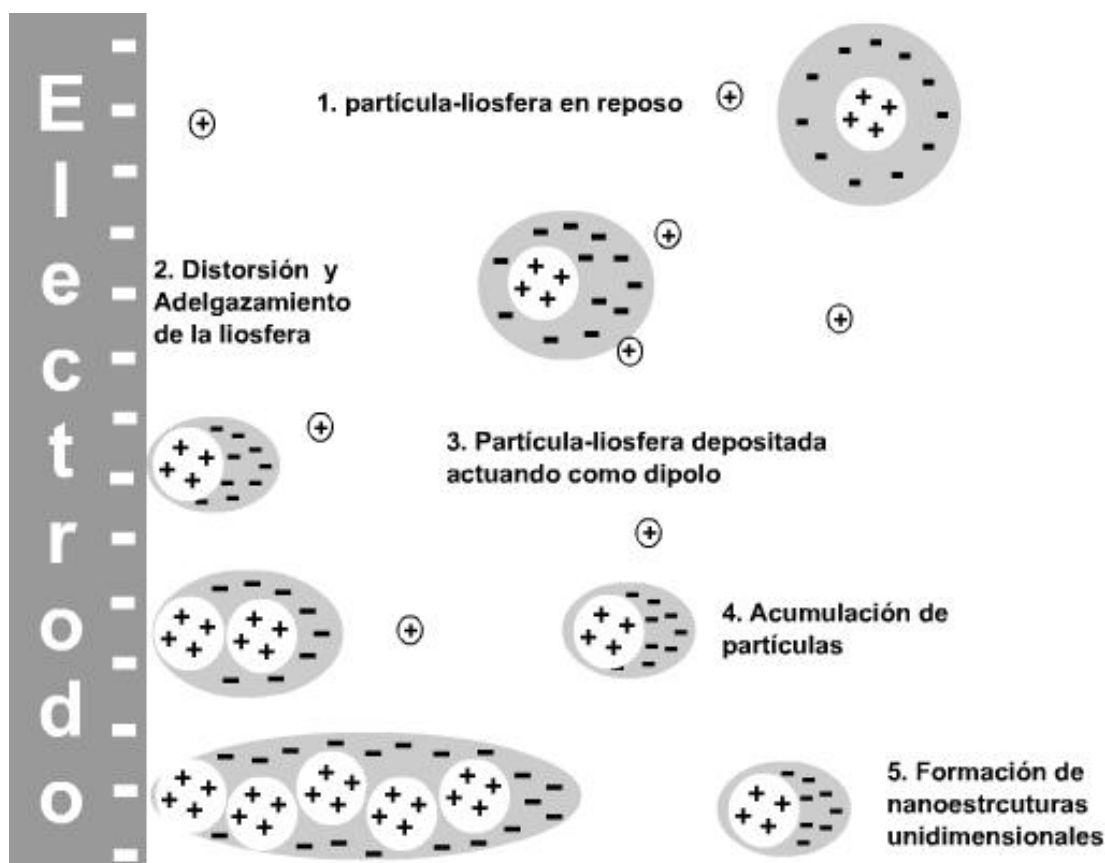


Figura 42. Mecanismo propuesto para la formación de nanoestructuras unidimensionales.

Por lo tanto el mecanismo reportado por Sarkar, puede complementarse con un efecto de interacciones dipolo-dipolo de acuerdo al esquema mostrado en la Figura 42 (página 66). Dicha interacción es apreciada únicamente cuando la liosfera es lo suficientemente extensa, como para que, una vez deformada, actúe como dipolo atrayendo a la partícula próxima a depositarse.

5.6 Deposición Electroforética de TiO₂

5.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La Figura 30 (página 46) muestra uno de los depósitos de nanopartículas de TiO₂ obtenido bajo una diferencia de potencial de 300 mV a magnificaciones de 1 000 (Figura 30 a) y 10 000 aumentos (Figura 30 b). En dicha imagen se observa la formación de una película delgada de partículas de TiO₂ con grietas en forma circular, debidas probablemente a la formación de burbujas de H₂ producido por la reacción del ácido con el aluminio.

La Figura 31 (página 47) muestra el depósito de nanopartículas de TiO₂ obtenido bajo una diferencia de potencial de 600 mV a magnificaciones de 3 000 (Figura 31 a) y 10 000 aumentos (Figura 31 b). A diferencia de los depósitos obtenidos a 300 mV, los depósitos obtenidos a 600 mV presentan un espesor mucho mayor, por lo que los efectos de las grietas producidas por la reacción del ácido es despreciable sobre la morfología final del depósito. Además, el depósito está formado por estructuras tipo astilla con tamaños de aproximadamente 2 μm .

Los depósitos formados bajo una diferencia de potencial de 900 mV se muestran en la Figura 32 (página 47) a magnificaciones de 3 000 y 6 000 aumentos (Figura 32 a y b respectivamente). Dichos depósitos presentan la misma morfología que los obtenidos bajo una diferencia de potencial de 600 mV, sin embargo, el tamaño de las estructuras tipo astilla es superior a los 2 μm .

No existe evidencia que sugiera un posible mecanismo para la formación de dichas estructuras, sin embargo, es posible modificar el tamaño de las estructuras mediante cambios en la diferencia de potencial aplicada durante la deposición electroforética.

5.7 Espectrofotometría de luminiscencia de los depósitos de CdS y ZnS

Los espectros de luminiscencia de los depósitos obtenidos de CdS se presentan en la Figura 33 (página 48). En dicho gráfico se aprecia una disminución en la intensidad de la emisión de luminiscencia conforme se incrementa el valor de la diferencia de potencial aplicada durante la deposición. Esto se debe a que a mayor diferencia de potencial, los iones adsorbidos en la superficie de la partícula son removidos, debido a que ellos son atraídos hacia el electrodo opuesto. Esta disminución de iones es la responsable de una menor intensidad en la luminiscencia. Un efecto similar se observa en la Figura 34 (página 48), para el caso de los depósitos de ZnS.

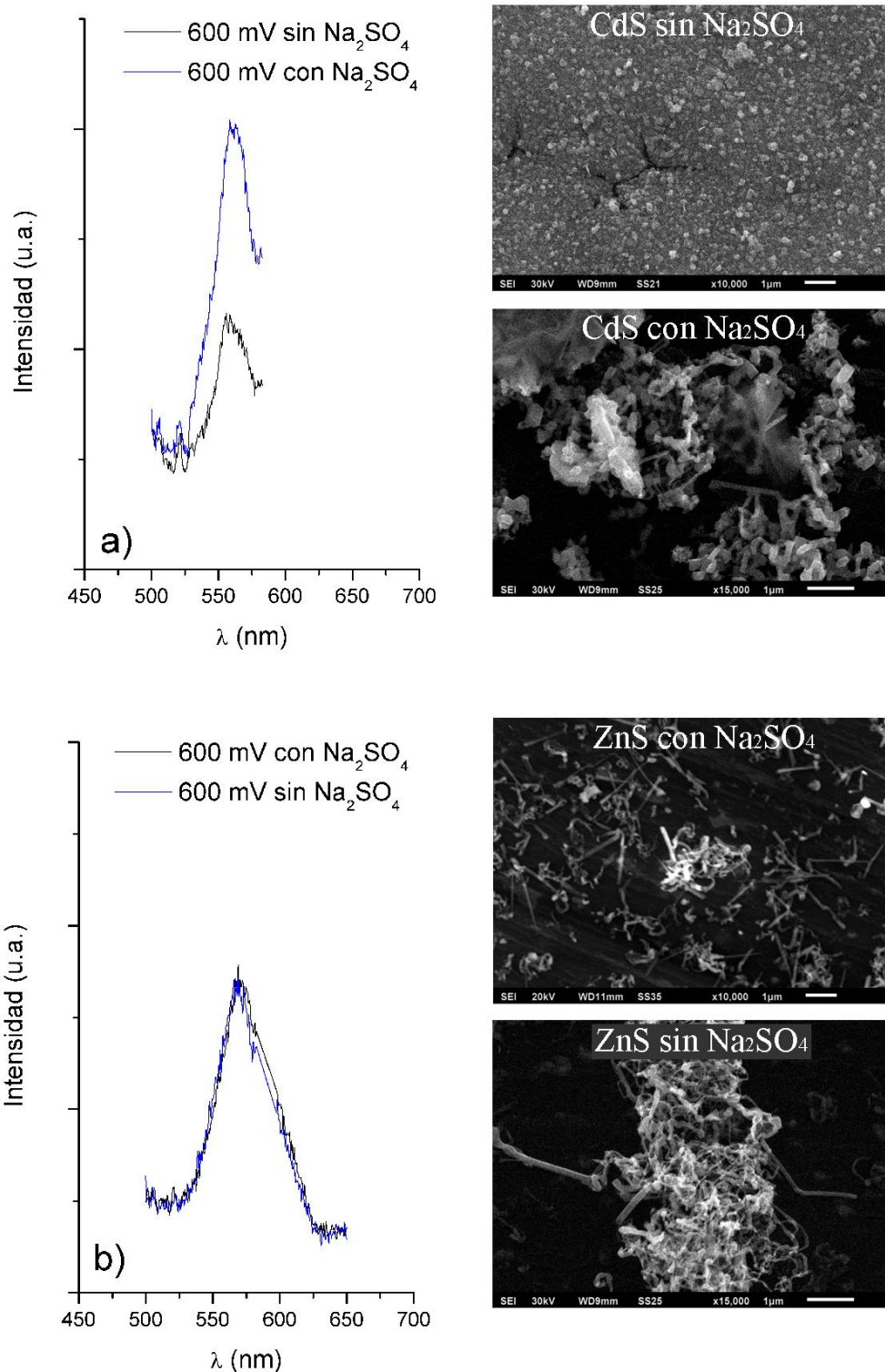


Figura 43. Espectros de emisi3n de los dep3sitos obtenidos con nanopart3culas de a) CdS y b) ZnS bajo una diferencia de potencial de 600 mV.

Sin embargo, como se muestra en la Figura 43, los espectros de luminiscencia de los dep3sitos de nanopart3culas de CdS sintetizadas con

Na_2SO_4 presentan mayor luminiscencia en comparación con los depósitos obtenidos bajo la misma diferencia de potencial, pero sin Na_2SO_4 . Contrariamente, los depósitos obtenidos con nanopartículas de ZnS sintetizadas sin Na_2SO_4 , presentan un espectro de emisión similar a las nanopartículas sintetizadas con Na_2SO_4 . Analizando las morfologías de los depósitos obtenidos es posible apreciar que los depósitos de ZnS con o sin Na_2SO_4 presentan morfologías similares, mientras que los depósitos de CdS presentan una marcada diferencia en las morfologías adoptadas. Es decir el incremento en la emisión de luminiscencia debe estar relacionado con la morfología de los arreglos obtenidos, por lo que a través de la técnica de deposición electroforética, no sólo es posible modificar la morfología de los depósitos, sino también sus propiedades ópticas. Esto convierte a dicha técnica en una herramienta útil en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

Se comprobó la obtención de nanopartículas de CdS vía microondas, con tamaño de partícula de 5 nm aproximadamente y sistema cristalino cúbico, mediante espectrofotometría UV-Vis y microscopía electrónica de transmisión.

Mediante espectrofotometría UV-Vis, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X se comprobó la obtención de nanopartículas de ZnS vía microondas, con tamaño de partícula de 20 nm aproximadamente y sistema cristalino cúbico.

La presencia de iones citrato y sulfato en la superficie de las nanopartículas de CdS y ZnS fue determinada mediante espectroscopia FT-IR.

La presencia de iones sulfato afecta las propiedades de luminiscencia de las nanopartículas de ZnS, encontrando las mejores condiciones en las partículas sintetizadas con una concentración de 30 mM de sulfato de sodio.

La deposición electroforética de las nanopartículas de CdS, sintetizadas vía microondas, permite la obtención de películas delgadas constituidas de

aglomerados de partícula. Además, el tamaño de los aglomerados puede ser controlado mediante variaciones en el campo eléctrico aplicado.

La deposición electroforética de las nanopartículas de ZnS, sintetizadas vía microondas, permite la obtención de nanoestructuras unidimensionales constituidas de aglomerados de partícula. Además, el espesor y la longitud de las nanoestructuras unidimensionales de ZnS pueden ser controlados mediante el campo eléctrico aplicado.

Las nanoestructuras unidimensionales se obtienen mediante un mecanismo de distorsión y adelgazamiento de la lioesfera, seguido de una atracción dipolo-dipolo.

Estructuras unidimensionales de CdS pueden ser obtenidas por deposición electroforética, mediante la adición de Na_2SO_4 .

La deposición electroforética de TiO_2 degussa P-25 permite la obtención de películas constituidas de aglomerados de partículas con morfología tipo astilla. El tamaño de las estructuras tipo astillas, puede ser controlado mediante el campo eléctrico aplicado.

La deposición electroforética es una técnica que permite el diseño de nanoestructuras mediante cambios en el campo eléctrico y las condiciones iniciales de tamaño de partícula e iones presentes.

La luminiscencia de los depósitos obtenidos se ve modificada mediante cambios en el campo eléctrico aplicado durante la deposición electroforética. Por lo que la posibilidad de modificar las propiedades ópticas de los

depósitos obtenidos mediante deposición electroforética, hace de ella una técnica viable para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Chiari, R. Giustetto, J. Druzik, E. Doehne, G. Ricchiardi, Pre-columbian nanotechnology: reconciling the mysteries of the maya blue pigment, *Applied Physics A*. 90 (2007) 3-7.
- [2] P. Colombari, The Use of Metal Nanoparticles to Produce Yellow, Red and Iridescent Colour, from Bronze Age to Present Times in Lustre Pottery and Glass: Solid State Chemistry, Spectroscopy and Nanostructure, *Journal Of Nano Research*. 8 (2009) 109-132.
- [3] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, C. Higgitt, The Lycurgus Cup – A Roman Nanotechnology, *Gold Bulletin*. 40 (2007) 270-277.
- [4] M. Reibold, P. Paufler, A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke, D.C. Meyer, Materials: carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre., *Nature*. 444 (2006) 286.
- [5] Woodrow Wilson International Center for Scholars. The Project on Emerging Nanotechnologies. Disponible en: <http://www.nanotechproject.org/> Consultado: 15 de febrero, (2011).
- [6] S.M. Ansell, S.A. Johnstone, P.G. Tardi, L. Lo, S. Xie, Y. Shu, et al., Modulating the therapeutic activity of nanoparticle delivered paclitaxel by manipulating the hydrophobicity of prodrug conjugates., *Journal Of Medicinal Chemistry*. 51 (2008) 3288-96.
- [7] Q.J. Lineberry, Y. Cao, Y. Lin, S. Ghose, J.W. Connell, W.-P. Pan, Mercury Capture from Flue Gas Using Palladium Nanoparticle-Decorated Substrates as Injected Sorbent, *Energy & Fuels*. 23 (2009) 1512-1517.
- [8] P.V. Kamat, Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion, *Journal Of Physical Chemistry C*. 111 (2007) 2834-2860.
- [9] Q.I. Li, N.J. Easter, As (III) Removal by Titanium Oxide Nanoparticle Photocatalyst, *Environmental Science & Technology*. 43 (2009) 1534-1539.

- [10] A. Travan, C. Pelillo, I. Donati, E. Marsich, M. Benincasa, T. Scarpa, et al., Non-cytotoxic Silver Nanoparticle-Polysaccharide Nanocomposites with antimicrobial Activity, *Biomacromolecules*. 10 (2009) 1429-1435.
- [11] X. Zhang, G. Xiong, Metal nanoparticle-induced variation of nonlinear optical susceptibility of a CdTe semiconductor quantum dot, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 41 (2009) 1258-1262.
- [12] R.E. Palacios, K.-J. Lee, A. Rival, T. Adachi, J.C. Bolinger, L. Fradkin, et al., Single conjugated polymer nanoparticle capacitors, *Chemical Physics*. 357 (2009) 21-27.
- [13] National Science and Technology Council, Committee on Technology, Subcommittee on Nanoscale Science, Engineering, and Technology National Nanotechnology Initiative Strategic Plan, (2011).
- [14] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. Singapore, Imperial College Press, 3 pp, 2004.
- [15] N. Tomczak, D. Jańczewski, M. Han, G.J. Vancso, Designer polymer–quantum dot architectures, *Progress In Polymer Science*. 34 (2009) 393-430.
- [16] A. Nasr, Spectral responsivity of the quantum wire infrared photodetectors, *Optics & Laser Technology*. 41 (2009) 345-350.
- [17] M. Wasiak, Quantum-enhanced uniformity of carrier injection into successive quantum wells of multi-quantum-well structures, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 41 (2009) 1253-1257.
- [18] K. Kwon, K.Y. Lee, Y.W. Lee, M. Kim, J. Heo, S.J. Ahn, et al., Controlled Synthesis of Icosahedral Gold Nanoparticles and Their Surface-Enhanced Raman Scattering Property, *Journal Of Physical Chemistry C*. 111 (2007) 1161-1165.
- [19] C. Xue, G.S. Me, J.E. Millstone, C.A. Mirkin, Mechanistic Study of Photomediated Triangular Silver Nanoprism Growth, (2008) 8337-8344.
- [20] M. Rang, A.C. Jones, F. Zhou, Z.-yuan Li, B.J. Wiley, Y. Xia, et al., Optical Near-Field Mapping of Plasmonic Nanoprisms, *Nano*. (2008).
- [21] G. Shen, J.H. Cho, J.K. Yoo, G.-C. Yi, C.J. Lee, Synthesis of single-crystal CdS microbelts using a modified thermal evaporation method and their photoluminescence., *The Journal Of Physical Chemistry. B*. 109 (2005) 9294-8.
- [22] S.-crystal Z. Nanoawls, *Crystal growth & design* 2007, *Growth (Lakeland)*. 7 (2007).

- [23] J. Yan, Z. Wang, L. Zhang, Effect of Stacking Fault on the Formation of the Saw-Teeth of ZnS Nanosaws, *Crystal Growth & Design*. 8 (2008) 1723-1726.
- [24] G. Shen, C.-J. Lee, CdS Multipod-Based Structures through a Thermal Evaporation Process, *Crystal Growth & Design*. 5 (2005) 1085-1089.
- [25] W.D. Callister, *Materials Science and Engineering: An introduction*. 8a Edición. New York, Wiley, 668 pp, 2007.
- [26] A. Rockett, *The Materials Science of Semiconductors*. New York, Springer, 622 pp, 2008.
- [27] Y. Wang, G. Ouyang, L.L. Wang, L.M. Tang, D.S. Tang, C.Q. Sun, Size- and composition-induced band-gap change of nanostructured compound of II–VI semiconductors, *Chemical Physics Letters*. 463 (2008) 383-386.
- [28] H. Haug, S.W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*. 4a edición, Singapore, World Scientific, 484 pp, n.d.
- [29] P. Harrison, *Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics of Semiconductors Nanostructures*. 2a edición, Chichester, Wiley, 576 pp, 2005.
- [30] V.E. Borisenko, S. Ossicini, *What is What in the Nanoworld*. 2a Edición, Alemania, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 474 pp, 2008.
- [31] A.L. Washington,, G.F. Strouse, Microwave Synthetic Route for Highly Emissive TOP/TOP-S Passivated CdS Quantum Dots, *Chemistry Of Materials*. 21 (2009) 3586-3592.
- [32] J. van Embden, J. Jasieniak, P. Mulvaney, Mapping the optical properties of CdSe/CdS heterostructure nanocrystals: the effects of core size and shell thickness., *Journal Of the American Chemical Society*. 131 (2009) 14299-309.
- [33] P. Afanasiev, Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials, *Comptes Rendus Chimie*. 11 (2008) 159-182.
- [34] R.B. Bergmann, Crystalline Si thin-film solar cells: a review, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 69 (1999) 187-194.
- [35] L. Wang, Y. Liu, X. Jiang, D. Qin, Y. Cao, Enhancement of Photovoltaic Characteristics Using a Suitable Solvent in Hybrid Polymer/Multiarmed CdS Nanorods Solar Cells, *Journal Of Physical Chemistry C*. 111 (2007) 9538-9542.

- [36] H.-W. Wang, C.-F. Ting, M.-K. Hung, C.-H. Chiou, Y.-L. Liu, Z. Liu, et al., Three-dimensional electrodes for dye-sensitized solar cells: synthesis of indium-tin-oxide nanowire arrays and ITO/TiO₂ core-shell nanowire arrays by electrophoretic deposition., *Nanotechnology*. 20 (2009) 055601.
- [37] X.S. Fang, U.K. Gautam, Y. Bando, B. Dierre, T. Sekiguchi, D. Golberg, Multiangular Branched ZnS Nanostructures with Needle-Shaped Tips: Potential Luminescent and Field-Emitter Nanomaterial, *Journal Of Physical Chemistry C*. 112 (2008) 4735-4742.
- [38] A. Datta, S.K. Panda, S. Chaudhuri, Synthesis and Optical and Electrical Properties of CdS/ZnS Core/Shell Nanorods, *Journal Of Physical Chemistry C*. 111 (2007) 17260-17264.
- [39] Y. Chan, J.S. Steckel, P.T. Snee, J.-M. Caruge, J.M. Hodgkiss, D.G. Nocera, et al., Blue semiconductor nanocrystal laser, *Applied Physics Letters*. 86 (2005) 073102.
- [40] X. Wang, C.J. Summers, Z.L. Wang, Growth of Aligned ZnO Nanorods for Nano-optoelectronics and Nanosensor Arrays, *Nano*. (2004) 2-5.
- [41] Y. He, H.-F. Wang, X.-P. Yan, Exploring Mn-doped ZnS quantum dots for the room-temperature phosphorescence detection of enoxacin in biological fluids., *Analytical Chemistry*. 80 (2008) 3832-7.
- [42] L.-C. Chen, F.-R. Tsai, C.-M. Huang, Photocatalytic decolorization of methyl orange in aqueous medium of TiO₂ and Ag-TiO₂ immobilized on γ -Al₂O₃, *Journal Of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 170 (2005) 7-14.
- [43] C. Chang, J. Chen, T. Hsu, C. Lin, C. Chan, Photocatalytic properties of porous TiO₂/Ag thin films, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 1743-1747.
- [44] H. Yang, C. Huang, X. Li, R. Shi, K. Zhang, Luminescent and photocatalytic properties of cadmium sulfide nanoparticles synthesized via microwave irradiation, *Materials Chemistry and Physics*. 90 (2005) 155-158.
- [45] Q. Zhao, Y. Xie, Z. Zhang, X. Bai, Size-selective Synthesis of Zinc Sulfide Hierarchical Structures and Their Photocatalytic Activity, *Crystal Growth & Design*. 7 (2007) 153-158.
- [46] P.C. Hiemenz, R. Rajagopalan, *Principles of Colloids and Surface Chemistry*. New York, Marcel Dekker, Inc. 499-544 pp, 1997.
- [47] H.-J. Butt, M. Kappl, *Surface and Interfacial Forces*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 93-119 pp, 2010.

- [48] T. Serrano, I. Gómez, R. Colás, J. Cavazos, Synthesis of CdS nanocrystals stabilized with sodium citrate, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 338 (2009) 20-24.
- [49] A. Vázquez, J. Aguilar-Garib, I. López, O. Cavazos, I. Gómez, Preparation of ZnS nanoparticles using microwave assisted synthesis: effects of the irradiation power and the precursors, *Revista Mexicana De Física*. 55 (2009) 57-60.
- [50] H. Hosokawa, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida, M. Satoh, Extended X-ray Absorption Fine Structure Analysis of ZnS Nanocrystallites in N , N -Dimethylformamide. An Effect of Counteranions on the Microscopic Structure of a Solvated Surface, *Langmuir*. 12 (1996) 3598-3603.
- [51] H. Fujiwara, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida, Observation of Adsorbed N , N -Dimethylformamide Molecules on Colloidal ZnS Nanocrystallites. Effect of Coexistent Counteranion on Surface Structure, *Langmuir*. 14 (1998) 4070-4073.
- [52] M. Giersig, P. Mulvaney, Preparation of ordered colloid monolayers by electrophoretic deposition, *Langmuir*. 9 (1993) 3408-3413.
- [53] A.R. Boccaccini, J.A. Roether, B.J.C. Thomas, M.S.P. Shaffer, E. Chavez, E. Stoll, et al., The electrophoretic Deposition of Inorganic Nanoscaled Materials, *Journal Of The Ceramic Society Of Japan*. 14 (2006) 1-14.
- [54] I. Corni, M. Ryan, a Boccaccini, Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology, *Journal Of the European Ceramic Society*. 28 (2008) 1353-1367.
- [55] S. Jia, S. Banerjee, I.P. Herman, Mechanism of the Electrophoretic Deposition of CdSe Nanocrystal Films: Influence of the Nanocrystal Surface and Charge, *Journal Of Physical Chemistry C*. 112 (2008) 162-171.
- [56] P. Brown, P.V. Kamat, Quantum dot solar cells. Electrophoretic deposition of CdSe-C60 composite films and capture of photogenerated electrons with nC60 cluster shell., *Journal Of the American Chemical Society*. 130 (2008) 8890-1.
- [57] A. Arango-Parrado, D. Rivera-Calvo, M. Martínez-Salgado, A. Carrascal-Camacho, A. Pedroza-Rodriguez, A. Soto-Guzman, et al., Elaboración de Películas de TiO₂ por Sedimentación para el Post-Tratamiento de un Efluente Anaeróbico Generado en Relleno Sanitario, *Superficies Y Vacío*. 22 (2009) 10-16.

- [58] J. Cho, K. Konopka, K. Rozniatowski, E. Garcialecina, M. Shaffer, a Boccaccini, Characterisation of carbon nanotube films deposited by electrophoretic deposition, *Carbon*. 47 (2009) 58-67.
- [59] T. Trindade, P. O'Brien, N.L. Pickett, Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties and Perspectives, *Chemistry Of Materials*. 13 (2001) 3843-3858.
- [60] W.W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals, *Chemistry Of Materials*. 15 (2003) 2854-2860.
- [61] C.T. Tsai, D.S. Chuu, G.L. Chen, S.L. Yang, Studies of grain size effects in rf sputtered CdS thin films, *Journal Of Applied Physics*. 79 (1996) 9105-9109.
- [62] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7a Edición, New York, John Wiley & Sons Inc. 96-97 pp, 2005.
- [63] R.F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*. New York, Springer 106-108 pp., 2005.
- [64] M. Tiemann, O. Weiss, J. Hartikainen, F. Marlow, M. Lindén, Early stages of ZnS nanoparticle growth studied by in-situ stopped-flow UV absorption spectroscopy., *Chemphyschem : A European Journal Of Chemical Physics and Physical Chemistry*. 6 (2005) 2113-9.
- [65] J.H. Yu, J. Joo, H.M. Park, S.-I. Baik, Y.W. Kim, S.C. Kim, et al., Synthesis of quantum-sized cubic ZnS nanorods by the oriented attachment mechanism., *Journal Of the American Chemical Society*. 127 (2005) 5662-70.
- [66] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, *Handbook of Vibrational Spectroscopy Vol. III*. John Wiley & Sons Ltd. 1-21 pp, 2002.
- [67] H. Wang, J. Niu, X. Long, Y. He, Sonophotocatalytic degradation of methyl orange by nano-sized Ag/TiO₂ particles in aqueous solutions., *Ultrasonics Sonochemistry*. 15 (2008) 386-92.
- [68] K.J.A. Raj, B. Viswanathan, Effect of Surface Area, Pore Volume and Particle Size of P25 Titania on the Phase Transformation of Anatase to Rutile, *Indian Journal Of Chemistry*. 48 (2009) 1378-1382.
- [69] P. Sarkar, P.S. Nicholson, Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics, *Journal Of the American Ceramic Society*. 79 (1996) 1987-2002.

APÉNDICE

LEY DE STOKES

APÉNDICE

LEY DE STOKES

La presencia de un campo eléctrico externo en una dispersión coloidal origina la manifestación de una fuerza eléctrica sobre las partículas, que causa su migración hacia el sustrato. Dicha migración origina el desplazamiento de agua en la dirección contraria, este desplazamiento da origen a dos fenómenos superficiales que se manifiestan como fuerzas de presión y fricción. El balance de estas fuerzas describe el fenómeno electrocinético que se presenta en la deposición electroforética de las partículas suspendidas, sobre los sustratos.

La abstracción del balance de fuerzas propuesto anteriormente nos conduce al problema del flujo alrededor de una esfera. Comenzamos la resolución del problema considerando el flujo lento de un fluido incompresible alrededor de una esfera sólida de radio R , en un fluido de viscosidad η y una densidad ρ , dicho fluido asciende verticalmente hacia la esfera con una velocidad uniforme de magnitud U a lo largo del eje z negativo.

Se ha encontrado de manera analítica que para un flujo muy lento, la distribución de presión, y las componentes de la velocidad, expresadas en coordenadas esféricas, son:

$$P = P_0 - \rho g z - \frac{3\eta U}{2R} \left(\frac{R}{r}\right)^4 \text{sen}\phi \quad (36)$$

$$v_r = U \left[1 - \frac{3}{2} \left(\frac{R}{r}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{R}{r}\right)^3 \right] \text{cos}\phi \quad (37)$$

$$v_\phi = -U \left[1 - \frac{3}{4} \left(\frac{R}{r}\right) - \frac{1}{4} \left(\frac{R}{r}\right)^3 \right] \text{sen}\phi \quad (38)$$

Donde P_0 representa la presión en el plano xy y g a la aceleración de la gravedad. La distribución de la densidad de flujo de cantidad de movimiento, como componente del tensor esfuerzo en coordenadas esféricas, $\tau_{r\phi}$, se expresa de la siguiente manera:

$$\tau_{r\phi} = -\eta \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\phi}{r}\right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \phi} \right] \quad (39)$$

Sustituyendo las componentes de la velocidad en coordenadas esféricas, derivando y simplificando; obtenemos una expresión de la distribución de la densidad de flujo de cantidad de movimiento en función de r y ϕ . La cual se muestra en la Ecuación 40.

$$\tau_{r\phi} = \frac{3\eta U}{2R} \left(\frac{R}{r}\right)^4 \text{sen}\phi \quad (40)$$

Para describir el flujo del fluido alrededor de la esfera utilizaremos el sistema coordenado que se muestra en la Figura 44. La conversión de coordenadas esféricas a coordenadas cartesianas es la siguiente:

$$x = r \operatorname{sen}\phi \cos\theta \quad (41)$$

$$y = r \operatorname{sen}\phi \operatorname{sen}\theta \quad (42)$$

$$z = r \cos\phi \quad (43)$$

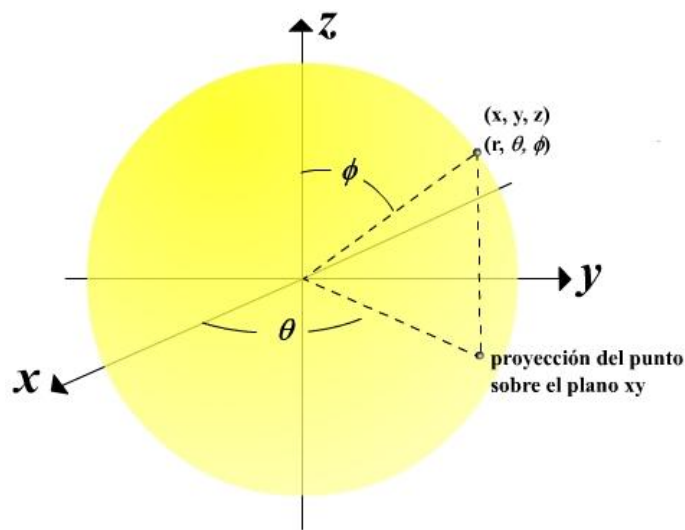


Figura 44. Fuerzas normal y tangencial manifestadas sobre la esfera inmersa en el fluido.

En nuestro caso la variable r es constante y toma el valor de R correspondiente al radio de la partícula. Utilizaremos una ecuación diferencial que describe el área superficial de la esfera, A , en coordenadas esféricas; para describir el cambio infinitesimal de las fuerzas sobre el área de la esfera. Para ello comenzaremos definiendo el diferencial de área como el producto de dos diferenciales que representan, cada uno, un arco trazado sobre la superficie de la esfera.

$$dA = ds dl \quad (44)$$

El arco s es el arco cuyo centro se encuentra en el centro de la esfera, por lo que su radio es r . Entonces el diferencial de s en función de r y θ se expresa de la siguiente manera:

$$ds = r d\theta \quad (45)$$

Para el caso del arco l , su centro se encuentra en la proyección sobre el eje z correspondiente al punto en cuestión. Debido a que su radio es perpendicular al plano xy , podemos expresarlo como $r \sin\phi$. Por lo tanto la expresión del diferencial de l en función de r y ϕ es la siguiente:

$$dl = r \sin\phi d\phi \quad (46)$$

Sustituyendo estas definiciones en la expresión del diferencial de A , y el valor de r por R , obtenemos la Ecuación 47. La Figura 45 muestra la representación gráfica del diferencial de área superficial de la esfera.

$$dA = R^2 \sin\phi d\phi d\theta \quad (47)$$

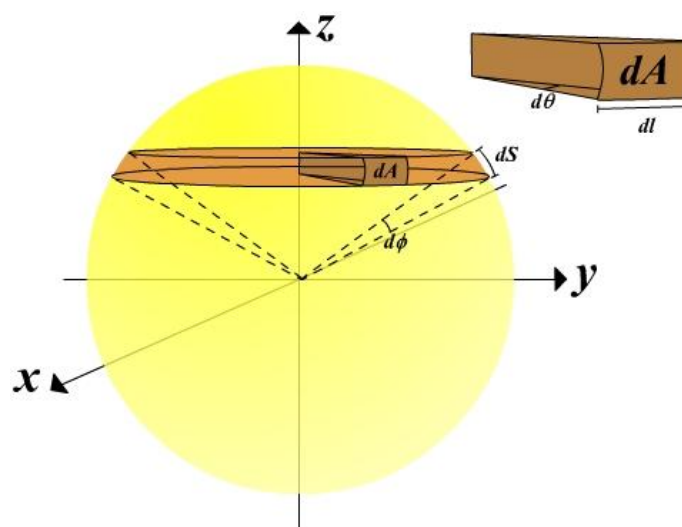


Figura 45. Diferencial de área superficial de una esfera.

La Figura 45 (página 84) muestra que existen dos tipos de fuerzas que actúan sobre la superficie de una partícula inmersa en un fluido, estas fuerzas son la fuerza normal y la fuerza tangencial. La primera de ellas está en función de la componente en z de la presión y la segunda en función de la componente en z de del esfuerzo que actúa en ϕ . Las expresiones de estas componentes se presentan a continuación en el orden antes mencionado:

$$P_z = -P \cos\phi \quad (48)$$

$$\tau_z = (-\tau_{r\phi})(-\text{sen}\phi) \quad (49)$$

El valor de la fuerza normal se puede calcular a partir de la siguiente integral:

$$F_n = \int_0^A P_z dA \quad (50)$$

Al sustituir P_z y el diferencial de A en la integral se obtiene una integral doble que al resolverla nos conduce a una expresión simplificada de la fuerza normal.

$$F_n = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} (-P \cos\phi) R^2 \text{sen}\phi d\phi d\theta \quad (51)$$

$$F_n = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left\{ - \left[P_0 - \rho g z - \frac{3\eta U}{2R} \left(\frac{R}{r} \right)^2 \right] \cos\phi \right\} R^2 \text{sen}\phi d\phi d\theta \quad (52)$$

$$F_n = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left[- \left(P_0 - \rho g R \cos\phi - \frac{3\eta U}{2R} \right) \cos\phi \right] R^2 \text{sen}\phi d\phi d\theta \quad (53)$$

Integrando la ecuación anterior:

$$F_n = \int_0^{2\pi} \left[\frac{1}{2} P_0 R^2 \cos^2 \phi - \frac{1}{3} \rho g R^3 \cos^3 \phi - \frac{1}{2} \eta U R \cos^3 \phi \right]_0^\pi d\theta \quad (54)$$

$$F_n = \int_0^{2\pi} \left(\frac{2}{3} \rho g R^3 + \eta U R \right) d\theta \quad (55)$$

$$F_n = \left[\frac{2}{3} \rho g R^3 \theta + \eta U R \theta \right]_0^{2\pi} \quad (56)$$

$$F_n = \frac{4}{3} \pi \rho g R^3 + 2\pi \eta U R \quad (57)$$

Del mismo modo que la fuerza normal, la fuerza tangencial se calcula a partir de la siguiente integral:

$$F_t = \int_0^A \tau_z dA \quad (58)$$

Para obtener una expresión simplificada de la fuerza tangencial, se sustituye τ_z y el diferencial de A ; y se resuelve la integral doble que resulta de la sustitución.

$$F_t = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (-\tau_{r\phi})(-\text{sen}\phi) R^2 \text{sen}\phi d\phi d\theta \quad (59)$$

$$F_t = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left[-\frac{3}{2} \frac{\eta U}{R} \left(\frac{R}{r} \right)^4 \text{sen}\phi \right] (-\text{sen}\phi) R^2 \text{sen}\phi d\phi d\theta \quad (60)$$

$$F_t = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left(-\frac{3}{2} \frac{\eta U}{R} \text{sen}\phi \right) (-\text{sen}\phi) R^2 \text{sen}\phi d\phi d\theta \quad (61)$$

Realizando un cambio de variable:

$$F_t = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left[-\frac{3}{2}\eta UR(1 - \cos^2\phi) \right] d(\cos\phi) d\theta \quad (62)$$

$$F_t = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left[-\frac{3}{2}\eta UR \cos\phi + \frac{1}{2}\eta UR \cos^3\phi \right]_0^\pi d\theta \quad (63)$$

$$F_t = \int_0^{2\pi} 2\eta UR d\theta \quad (64)$$

$$F_t = [2\eta UR\theta]_0^{2\pi} \quad (65)$$

$$F_t = 4\pi\eta UR \quad (66)$$

La adición de la fuerza normal y la fuerza tangencial nos proporciona la magnitud de la fuerza total que se ejerce sobre la partícula esférica inmersa en el fluido.

$$F = F_n + F_t \quad (67)$$

$$F = \frac{4}{3}\pi\rho gR^3 + 2\pi\eta UR + 4\pi\eta UR \quad (68)$$

El primer término de la ecuación anterior representa la fuerza de flotación, el segundo término la fuerza debida a la resistencia de forma y el tercer término la fuerza debida a la resistencia de fricción. Si agrupamos los términos según su procedencia, podemos expresar la fuerza total en dos componentes la fuerza en reposo, F_s ; y la fuerza por el movimiento, F_k .

$$F = F_s + F_k \quad (69)$$

Donde:

$$F_s = \frac{4}{3} \pi \rho g R^3 \quad (70)$$

$$F_k = 6\pi\eta UR \quad (71)$$

Esta última expresión nos proporciona la magnitud de la fuerza que se manifiesta sobre una partícula esférica que se desplaza a través de un líquido, a esta ecuación se le conoce como la Ley de Stokes.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Alejandro Vázquez Dimas

Candidato para el Grado de

Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Tesis: DISEÑO DE NANOESTRUCTURAS MEDIANTE DEPOSICIÓN
ELECTROFORÉTICA

Campo de Estudio: Nanoquímica

Datos Personales: Nacido en Monterrey, Nuevo León el 12 de octubre de 1984, hijo de José Antonio Vázquez Ávila y Miroslava Dimas Álvarez.

Educación: Egresado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Licenciado en Química Industrial, en 2006, primer lugar de generación.

Egresado de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales, en 2008.

Experiencia Profesional: Profesor de Tiempo Parcial de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, desde 2007.