

**CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE EDUCACION
SUPERIOR DE ENSENADA**

DIVISION DE FISICA DE MATERIALES

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOPARTICULAS
DE SULFURO DE CADMIO Y SELENURO DE CADMIO EN
ZEOLITA FAUJASITA 9 NaX**

TESIS

**que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de DOCTOR
EN CIENCIAS presenta:**

MERIDA SOTELO LERMA

Ensenada, Baja California, México a 30 de octubre de 1998.

**CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE EDUCACION
SUPERIOR DE ENSENADA**

DIVISION DE FISICA DE MATERIALES

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOPARTICULAS
DE SULFURO DE CADMIO Y SELENURO DE CADMIO EN
ZEOLITA FAUJASITA 9 NaX**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de DOCTOR
EN CIENCIAS presenta:

MERIDA SOTELO LERMA

Ensenada, Baja California, México a 30 de octubre de 1998.

RESUMEN de la Tesis de **MERIDA SOTELO LERMA**, presentada como requisito parcial, para la obtención del grado de **DOCTOR EN CIENCIAS en FISICA DE MATERIALES**. Ensenada, Baja California, México. septiembre de 1998.

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOPARTICULAS DE SULFURO DE CADMIO Y SELENURO DE CADMIO EN ZEOLITA FAUJASITA 9 NaX

Resumen aprobado por

Dr. Rafael Ramírez Bon
Director de Tesis

RESUMEN

En este trabajo se encontró un método de síntesis sencillo y eficiente para obtener materiales compuestos de los semiconductores sulfuro de cadmio, CdS, o selenuro de cadmio, CdSe, en zeolita tipo faujasita F9. Este método consistió esencialmente en poner en contacto a la zeolita (previamente tratada) con soluciones acuosas de los iones cadmio y iones azufre o selenio, en un medio alcalino de pH 10. Se prepararon tres series de muestras, de las cuales dos fueron de CdS-F9NaX y una de CdSe-F9NaX. En cada serie se obtuvieron las diferentes muestras variando la temperatura de reacción en un intervalo de 25°C a 90°C. El CdS y el CdSe crecieron en forma de nanopartículas en la zeolita como aglomerados, superaglomerados y agregados. Todos los materiales que se obtuvieron fueron estables al medio ambiente.

Los aglomerados y superaglomerados en la zeolita obtenidos a temperatura ambiente, presentaron bordes de absorción en 240 y 340 nm, respectivamente en absorción óptica por reflectancia difusa. A más altas temperaturas de reacción, los materiales nanocompuestos produjeron bordes de absorción entre 500 y 600 nm y resultaron ser policristales de CdS emergiendo hacia la superficie de la zeolita, esto se muestra en las fotografías de MEB y MET. Los resultados de los estudios por difracción de rayos x, sugieren que los policristales CdS presentan una estructura hexagonal y que producen cambios en la estructura de la zeolita. El incremento de la temperatura de reacción produce un aumento en el tamaño de los agregados así como en el tamaño de los cristales que los constituyen. Se observa un corrimiento del borde de absorción hacia el azul en las muestras con cristales de CdS más pequeños, como una consecuencia del efecto de tamaño de partícula. Los estudios de fotoluminiscencia demostraron que estos materiales son de emisión sintonizable. Para el caso de CdSe-F9NaX, no fue posible detectar de una manera clara la presencia de los clusters de CdSe en la zeolita pero si la formación de los agregados policristalinos de CdSe, con posible estructura hexagonal.

Palabras claves: nanocomposito, semiconductor, zeolita, , aglomerado, cúmulo, agregado.

ABSTRACT of the Thesis of Mérida Sotelo Lerma, presented like partial requirement, for the obtaining of the degree of **DOCTOR IN SCIENCES in MATERIALS PHYSICS**. Ensenada, Baja California, Mexico. September of 1998.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOPARTICLES OF CADMIUM SULFIDE AND CADMIUM SELENIDE IN FAUJASITE 9 NaX ZEOLITE

Abstract approved by

Dr. Rafael Ramírez Bon
Director of Thesis

ABSTRACT

In this work it was found a simple and efficient method of synthesis of composite materials based on the semiconductors cadmium sulfide (CdS) or cadmium selenide (CdSe), in F9 faujasite zeolite. This method consisted essentially in join the zeolite (previously treated) with aqueous solutions of sulfide or selenide ions and cadmium ions, in an alkaline medium (pH 10). Three series of samples were prepared. Two series of CdS-F9NaX and one serie of CdSe-F9NaX. For each series several samples were obtained by varying the reaction temperature in the range of 25 to 90°C. The CdS and the CdSe grew in nanoparticles in the zeolite like clusters, superclusters and aggregates. All the obtained materials were stable to the environment.

The CdS nanocomposites obtained at room temperature are composed of clusters and superclusters in the zeolite. It as shown by the optical absorption spectra obtained by diffuse reflectance measurements, with absorption edges at 240 and 340 nm, respectively. At higher reaction temperatures, these materials produced absorption edges between 500 and 600 nm. SEM and TEM photographs showed that they consisted of CdS polycrystals emerging toward the surface of the zeolite microcrystals. The x rays diffraction results suggested that the crystalline structure of CdS is hexagonal and provoke changes in the structure of the zeolite. A rising in temperature reaction produces an increase in CdS concentration and in both the size of the aggregates and the CdS crystallites that constitute them. By photoluminiscence measurements, these materials have shown tuning emission. A hypsometric shift in the CdS optical absorption edge was observed in samples with smaller CdS crystallites, as a consequence of the particle size effects. In case of CdSe-F9NaX, it was not possible detect the presence of clusters of CdSe in the zeolite in a clear way. However, formation of the CdSe policrystalline aggregates was observed, with possible hexagonal structure.

Key words: nanocomposite, nanoparticle, semiconductor, zeolite, cluster, aggregate.

DEDICATORIA

A Santos Jesús

A Jesús Héctor

.....pilares en los que yo me sostengo.

Especialmente para mi mamá.

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis y amigo Dr. Rafael Ramírez Bon, por su valiosa colaboración para que esta tesis pudiera concluirse, tanto desde el punto de vista académico, técnico, como moral y económico.

A los miembros del Comité de Tesis, por haber compartido conmigo parte de su valioso tiempo, me siento muy honrada por ello.

Al Dr. Miguel Avalos, por su invaluable cooperación en los estudios de difracción de rayos x y microscopía electrónica de los materiales base de este trabajo de tesis.

Al Dr. Mario Farías, por ser casi mi Angel Guardián.

Al Dr. Sergio Fuentes, por confiar siempre en mi trabajo, dándome ánimos para seguir adelante.

Al Dr. Francisco Javier Espinoza, por su apoyo incondicional.

Al Dr. Roberto Machorro, por su invaluable cooperación en los estudios de absorción óptica por reflectancia difusa de los materiales base de este trabajo de tesis.

Al Dr. Enrique Samano, por estar siempre con esta sonoreense.

Al Dr. Ciro Falcony del Departamento de Física del CINVESTAV, por facilitarnos el equipo para las mediciones de Fotoluminiscencia.

Al Dr. Raul Pérez S. del CIFUS-UNISON, por sus discusiones tan acertadas sobre Fotoluminiscencia.

Al Sr. Jesús Nieto, por su ayuda técnica y lo que se necesitara para trabajar el espectrofotómetro de UV-Vis.

Al Dr. Felipe Castellón, por estar siempre pendiente de que no me faltara nada que caracterizar, al pie del cañón.

Al Ing. Israel Gradilla, por nunca decirme que no para descubrir la cara de mis materiales de estudio, su ayuda con el microscopio electrónico de barrido fue muy importante.

Al Sr. Francisco Ruiz, por su paciencia para atrapar a las zeolitas y estudiarlas por microscopía electrónica de transmisión.

A la Ing. Eloisa Aparicio, por ayudarme a realizar la caracterización por difracción de rayos x.

Al Mat. Arturo Gamietea y a Margot Saenz, por las facilidades prestadas en el Centro de cómputo.

A la Sra. Norma Olivia Paredes, por ayudarme en trámites y por aguantarme.

A la Sra. Normita Vázquez, por muchas cosas.

A Ana Patrón y Citlali, manejadoras de muchas hojas.

Al Sr. Efraín, por sus atenciones.

Al Sr. Vilchis, por no faltarme una buena foto.

A la Sra. Delia, por hacer más fácil mi trabajo de presentación y escritura.

A mis demás compañeros, condiscípulos y amigos del CCMC-UNAM porque sin ellos daría tan poco.

A mis hermanos y amigos, conmigo siempre.

A mi suegra Rosa Amelia y la Abuela, por darme la mano cada vez que se las pido.

A Rosa Amelia y Manuel Angel, muy buenos compañeros.

A Angelita, deveras mi angelita guardiana.

Al M. C. Felipe Medrano, por darme la mano de buen compañero de trabajo, especialmente en el escanamiento de mis figuras difíciles.

A la Q.B. Rocío Sugich por su valiosa ayuda.

Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, por todas las facilidades que me proporcionaron para llevar a buen término este trabajo.

Al Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora, por su gran apoyo en mi trabajo.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.

Al Centro de Ciencias de la Materia Condensada-UNAM, por todo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología:

Proyecto: "Síntesis y caracterización de compositos de CdSe y CdS en zeolitas".
No. 49100-5-3815PA

Proyecto: "Estudio de películas de semiconductores II-VI"
No. 489100-5-2000PE

Por la beca otorgada para la realización de los estudios de Doctorado.

Gracias...

INDICE

Resumen en español	
Resumen en inglés	
Dedicatoria	
Agradecimientos	
Lista de figuras	
I. Introducción	1
II. Materiales y Métodos	9
II.1. Compositos	9
II.2. Zeolita	10
II.2.1. Intercambio de iones	13
II.3. Los semiconductores CdS y CdSe	15
II.4. Síntesis de aglomerados de CdS en zeolitas tipo faujasita por Herron, <i>et al.</i>	16
II.5. Método de síntesis desarrollado para este trabajo para la obtención de CdS-F9NaX .	18
II.5.1. Tratamiento de la zeolita faujasita Na-X (F9)	19
II.5.2. Sistemas de reacción	20
II.5.3. Sistema de reacción A	20
II.5.4. Sistema de reacción B	22
II.5.5. Sistema reacción C.	
Obtención de CdSe-F9NaX	23
II.5.5.1. Obtención de los iones selenio	24
II.5.5.2. La síntesis de CdSe-F9NaX	25
II.6. Aparatos utilizados para la caracterización de los materiales	26
III. Resultados	27
III.1. Introducción	27
III.2. Serie A de CdS-F9NaX	27
III.3. Serie B de CdS-F9NaX	41
III.4. Serie C de CdSe-F9NaX	51
IV. Discusión	62
V. Conclusiones	69
Apéndice A	71
Literatura citada	73



LISTA DE FIGURAS

<u>Figuras</u>		<u>Página</u>
1	Aglomerado de CdS en zeolita, en forma de cubo distorsionado, con fórmula $(\text{CdS}, \text{O})_4$. Herron, <i>et al.</i> , 1989.	5
2	Superaglomerado de CdS en zeolita. Wang, <i>et al.</i> , 1989.	5
3	Espectros de absorción de aglomerado, superaglomerado y en bulto del CdS en zeolitas. Wang, <i>et al.</i> 1989.	6
4	a) Zeolita sintética tipo Faujasita y b) Sitios donde se encuentran los cationes intercambiables.	12
5	Intercambio iónico de iones sodio por iones cadmio en la zeolita faujasita-NaX.	14
6	Esquema del sistema de reacción utilizado para la síntesis de CdS-F9NaX y CdSe-F9NaX.	19
7	Color presentado por cada una de las muestras de CdS-F9NaX de la serie A obtenidas a varias temperaturas de reacción.	29
8	Espectros de absorción por reflectancia difusa de las muestras CdS-F9NaX de la serie A, preparadas a varias temperaturas.	30
9	Espectros de la derivada numérica de los espectros de absorción por reflectancia difusa de las muestras CdS-F9NaX de la serie A, preparadas a varias temperaturas.	30
10	Variación del borde de absorción del CdS para la serie A, como función de la temperatura.	32
11	Variación del tamaño de grano del CdS de la serie A como función de la temperatura.	33

LISTA DE FIGURAS (continuación)

<u>Figuras</u>		<u>Página</u>
12	Espectros de difracción de rayos x de las muestras de CdS-F9NaX de la serie A preparadas a varias temperaturas.	34
13	Ajuste a una función gaussiana más una señal de fondo del espectro de difracción de rayos x de la muestra preparada a 70°C, en el rango de 2θ de 43-45 grados.	35
14	Fotografías de Microscopía electrónica de barrido de las muestras de la serie A, obtenidas a las temperaturas de reacción: a) 30°C, b) 50°C y c) 70°C.	37
15	Fotografías de Microscopía electrónica de transmisión de las muestras de la serie A, obtenidas a las temperaturas de reacción: a) 30°C, b) 50°C y c) 70°C.	38
16	Detalle de la fotografía de TEM de un agregado en la muestra de 30°C de CdS-F9NaX de la serie A, donde se observan granos de CdS con un tamaño promedio de 5 nm.	39
17	Comparación de los tamaños de grano teórico y experimental del CdS de la serie A como función de la temperatura.	40
18	Color presentado por cada una de las muestras de CdS-F9NaX de la serie B obtenidas a varias temperaturas de reacción.	42
19	Espectros de absorción por reflectancia difusa de las muestras CdS-F9NaX de la serie B, preparadas a varias temperaturas.	43

LISTA DE FIGURAS (continuación)

<u>Figuras</u>		<u>Página</u>
20	Espectros de la derivada numérica de los espectros de absorción por reflectancia difusa de las muestras CdS-F9NaX de la serie B, preparadas a varias temperaturas.	43
21	Variación del borde de absorción del CdS para la serie B, como función de la temperatura.	45
22	Variación del tamaño de grano del CdS de la serie B como función de la temperatura.	46
23	Espectros de difracción de rayos x de las muestras CdS-F9NaX de la serie B preparadas a varias temperaturas.	47
24	Fotografías de Microscopía electrónica de barrido de las muestras de la serie B, obtenidas a las temperaturas de reacción: a) 30°C, b) 50°C y c) 70°C.	48
25	Fotografía de Microscopía electrónica de transmisión de la muestra de CdS-F9NaX de la serie B obtenida a 30°C.	49
26	Color presentado por cada una de las muestras de CdSe-F9NaX de la serie C obtenidas a varias temperaturas de reacción.	52
27	Espectros de absorción por reflectancia difusa de las muestras CdSe-F9NaX de la serie C, preparadas a varias temperaturas	53

LISTA DE FIGURAS (continuación)

<u>Figuras</u>		<u>Página</u>
28	Espectros de la derivada numérica de los espectros de absorción por reflectancia difusa de las muestras CdSe-F9NaX de la serie C, preparadas a varias temperaturas.	53
29	Variación del borde de absorción del CdSe para la serie C, como función de la temperatura.	54
30	Variación del tamaño de grano del CdSe de la serie C como función de la temperatura.	54
31	Espectros de difracción de rayos x de CdSe-F9NaX de la serie C preparadas a varias temperaturas.	56
32	Fotografías de Microscopía electrónica de barrido de las muestras de CdSe-F9NaX de la serie C, obtenidas a las temperaturas de reacción: a) 40°C, b) 50°C y c) 80°C.	57
33	Fotografía de Microscopía electrónica de transmisión de la muestra de CdSe-F9NaX de la serie C obtenida a 50°C.	58
34	Espectros de Fotoluminiscencia de las muestras de 1) 30°C, 2) 40°C, 3) 50°C y 4) 70°C de la serie A de CdS-F9NaX.	59

LISTA DE TABLAS

Tablas

Páginas

1	Especies de nanopartículas de CdS y CdSe obtenidas.	61
---	---	----

Síntesis y caracterización de nanopartículas de sulfuro de cadmio y selenuro de cadmio en zeolita faujasita 9 NaX

I. INTRODUCCION

La obtención y estudio de compuestos semiconductores de los grupos II-VI, principalmente el sulfuro de cadmio, por su gran aplicación en dispositivos electrónicos, en forma de nanopartículas o aglomerados ha abierto un amplio campo de investigación en el área de la física y la química de materiales en estado sólido. Se estudia la influencia del tamaño de la partícula sobre las propiedades ópticas y eléctricas, esto es, se investiga cómo van evolucionando o cambiando estas propiedades en un material cristalino conforme pasa de ser unas cuantas moléculas, aglomerados, superaglomerados, hasta el material en bulto (agregados). Con esto podemos suponer que estamos ante nuevos materiales con una misma composición química, y que con tan sólo cambiar el tamaño de sus cristales modificamos también sus propiedades, con todas las aplicaciones potenciales que conlleva. Algunos ejemplos de aplicaciones pueden ser: nuevos medios fotosensitivos (Bogomolov, *et al.*, 1991), fotocatalizadores de más alta calidad (Smirnova, *et al.*, 1997), así como materiales de brecha y emisión sintonizables en un amplio rango espectral. Sin embargo, la obtención de nanocristales de semiconductores de los grupos II-VI no es fácil, ya que la alta reactividad de estos compuestos hace que tiendan a formar al material en bulto, lo que trae consigo la búsqueda de nuevas rutas de síntesis.

En los objetivos principales de esta tesis se buscó desarrollar un nuevo método de síntesis de nanopartículas o aglomerados de materiales semiconductores del grupo II-VI,

particularmente de sulfuro de cadmio, CdS, y selenuro de cadmio, CdSe. Este método debía cumplir con ciertas características, primero: que se pudiera desarrollar en un laboratorio de poca infraestructura, es decir, que fuera sencillo; segundo: que nos permitiera obtener materiales estables al medio ambiente. Además, realizar su caracterización óptica y estructural, principalmente.

En la literatura, existen varios métodos de obtención de los aglomerados de semiconductores. Para lograr este objetivo, generalmente se utilizan a otros materiales con la función de matrices, es decir, en su estructura crecen los cristales del semiconductor, pero la estructura es tal que no permite que estos cristales crezcan más allá de unos cuantos nanómetros. Algunos ejemplos de estos métodos son los siguientes:

- 1) Coloidal (Rossetti *et al.*, 1985)
- 2) Modificación de superficie del cristal semiconductor (Wang Y. *et al.*, 1990)
- 3) Sol-gel (Smirnova *et al.*, 1997)
- 4) Embebimiento en Polímeros (Wang Y. *et al.*, 1991)
- 5) Embebimiento o encapsulamiento en zeolitas (Herron *et al.*, 1989)

Nos interesó el último procedimiento para obtener nuestros materiales de estudio, ya que este método se basa en la utilización de las zeolitas como matrices donde crecen los nanocristales de sulfuro de cadmio o de selenuro de cadmio. Debido a que las zeolitas están compuestas de poros de tamaño nanométrico y poseen un arreglo periódico tridimensional, el diámetro del aglomerado de CdS formado dentro de la cavidad de la zeolita no debe ser más grande que la superjaula (1.3 nm) o de la jaula *b* (0.6 nm), para la zeolita Na X. Otra

de las ventajas de utilizar a las zeolitas radica en el hecho de que son materiales transparentes en la región del ultravioleta y el visible. Esto es importante debido a que los espectros de absorción óptica que se obtienen corresponden sólo al material de estudio que es el sulfuro de cadmio o selenuro de cadmio. Además, la absorción óptica nos permite clasificar en diferentes especies al sulfuro de cadmio o selenuro de cadmio. También, es posible introducir en las zeolitas otros compuestos semiconductores (Wark, *et al.*, 1991) y metales (Sun. T and Seff K., 1994). Se debe tomar en cuenta que Herron, *et al.*, han sido de los grupos de investigación en esta área de materiales que más han influido con su proceso de síntesis de CdS en zeolitas. Aunque por su método se producen materiales compuestos inestables al medio ambiente (como se detalla en otra sección), este grupo ha aportado mucho de lo que se conoce sobre la formación de los aglomerados dentro de zeolitas y es fuertemente apoyado por otros grupos de investigación, como Sugimoto, *et al.*, 1995, entre otros.

Mediante el tipo de síntesis utilizado para la obtención de CdS en zeolitas, se pueden llegar a obtener tres especies diferentes del mismo compuesto semiconductor, dependiendo de las condiciones de reacción. Estas especies son los aglomerados, los superaglomerados y los agregados. Haciendo una definición de aglomerado (cluster, en inglés) para el caso específico de CdS en zeolitas, se puede decir que es una estructura cúbica distorsionada formada por cuatro iones cadmio, cuatro de azufre y cuatro de oxígeno, con fórmula $(\text{CdS}_2\text{O}_4)_4$, que se encuentra dentro de las cavidades sodalitas, figura 1. Se hace necesario incluir al oxígeno debido a que forma parte del entorno donde se

forma el CdS, y posee carga parcialmente negativa que interacciona fuertemente con los iones de cadmio que tienen carga positiva. El tamaño característico de los aglomerados es de 0.5 nm, que es el tamaño promedio de las jaulas b donde éstos crecen. La figura 2 es una representación de un superaglomerado (supercluster, en inglés), que se forma cuando sigue aumentando la cantidad de aglomerados en la zeolita y empiezan a interactuar y se interconectan. Los superaglomerados no tienen un determinado tamaño, ya que dependen del número de aglomerados que se encuentren formándolos. Por otro lado, al seguir aumentando la concentración de CdS en la zeolita, el material llega a desbordarse hacia la superficie por las ventanas de las superjaulas, formando al agregado, el cual es policristalino y con las características del material en bulto. La evidencia de que tenemos uno u otro está dada principalmente por su comportamiento en absorción óptica. También, se ha encontrado que la concentración de CdS es determinante. Así, cuando el semiconductor está al 1% en peso se obtienen los aglomerados. Si está al 4 ± 1 % en peso (Herron, *et al.*, 1989 y Chen, *et al.*, 1996) se producen los superaglomerados y a partir del 20 % en peso predominan los agregados. Hasta ahora, se considera que las estructuras de las tres especies son diferentes, siendo la de los agregados la misma que la del material en bulto y la de los aglomerados y los superaglomerados las que podemos observar en las figuras 1 y 2. Con respecto a los bordes de absorción que se observan en los espectros de UV-DRS, éstos son representados en la figura 3, donde para aglomerados aparecen alrededor de 290 nm, para superaglomerados alrededor de 350 nm y para el caso de agregados, alrededor de 500 nm.

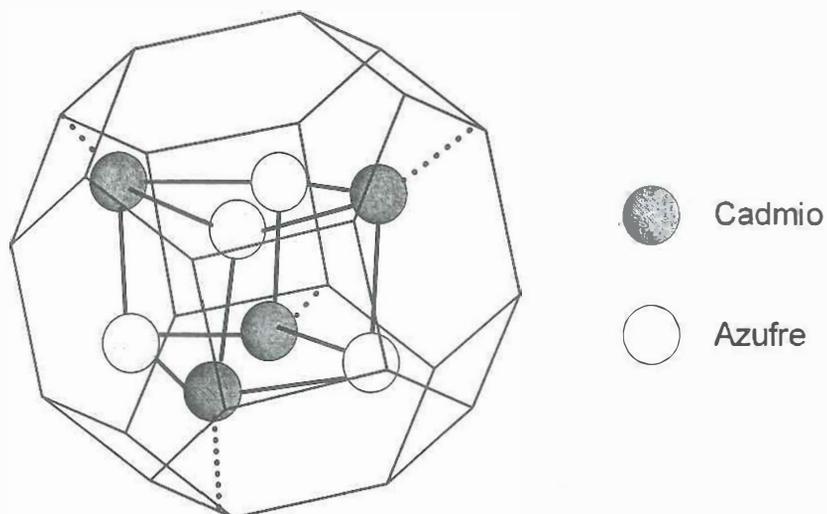


Figura 1. Aglomerado de sulfuro de cadmio en zeolita, con forma de cubo distorsionado, fórmula. Herron, *et al.*, 1989.

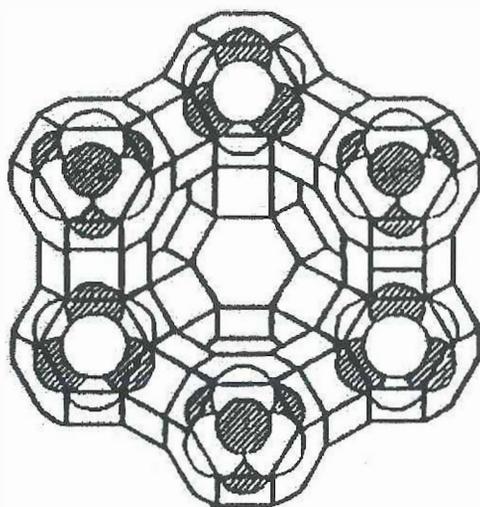


Figura 2. Superaglomerado de sulfuro de cadmio en zeolita. Wang, *et al.*, 1989.

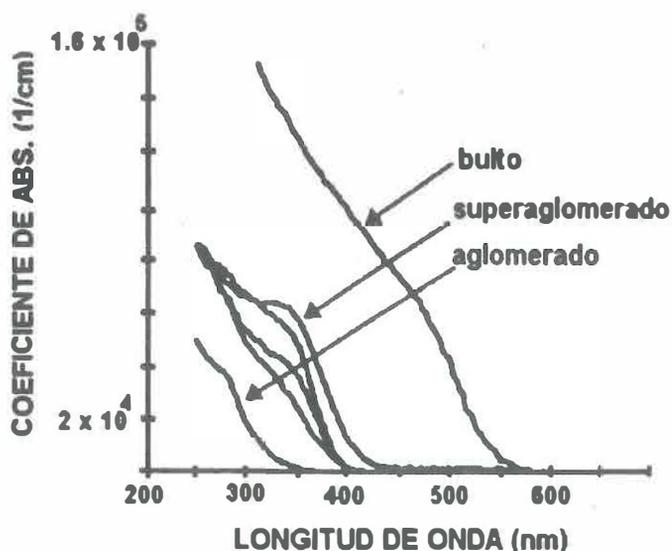


Figura 3. Espectros de absorción de aglomerado, superaglomerado y el bulto del sulfuro de cadmio en zeolita . Wang, *et al.*, 1989.

En esta última figura podemos observar como Wang, *et al.*, no presentaron resultados de las muestras del material compuesto alrededor de los 450 y 550 nm, donde también se esperaría encontrar los espectros de sulfuro de cadmio en bulto (agregados) en la zeolita pero con un efecto de tamaño de los cristales que los forman. Estos espectros irían corriéndose de los 550 nm a los 450 nm , a medida que el tamaño de esos cristales fuera disminuyendo. Esto será tratado más adelante en los resultados de este trabajo de tesis.

Por otro lado, W. Chen, *et al.*, 1996, aún cuando se basan en el mismo método de síntesis utilizado por Herron para obtener sus materiales de estudio, proponen una hipótesis diferente sobre la estructura de los aglomerados de CdS en las zeolitas. De acuerdo a este grupo, los aglomerados tienen la misma estructura que el material en bulto, sólo que por ser

muy pequeños de 1 a 10 nm se producen los corrimientos de la brecha observados. De esta manera la concentración de CdS en la zeolita determina la formación de las diferentes especies de CdS. Se puede hacer la observación que la mayoría de los estudios sobre nanopartículas de semiconductores han utilizado CdS, por lo que se hizo referencia a este compuesto. Sin embargo, es importante también el estudio de otros semiconductores del tipo II-VI, como es el CdSe.

El presente estudio sobre nanopartículas de semiconductores tuvo sus principios en un trabajo que realizamos sobre la síntesis de películas delgadas de sulfuro de cadmio, CdS, en sustrato de vidrio, obtenidas por la técnica de depósito por baño químico (DBQ), (Ramirez-Bon, *et al.*, 1997. , O. Zelaya Angel, *et al.*, 1995).

El objetivo de este trabajo es encontrar un método de síntesis de las nanopartículas que sea sencillo, eficiente y sobre todo, que genere fases estables al medio ambiente y así aumentar su potencialidad de aplicación. El método que se propone se basa en el método de encapsulamiento de CdS o CdSe en zeolitas propuesto por Herron. Sin embargo se propone un método nuevo, de tipo químico, que permite introducir iones de cadmio y iones de azufre en la zeolita. La eficiencia de este método ya ha sido comprobado en un estudio anterior (Sotelo-Lerma, *et al.*, 1998). La caracterización de estos nuevos materiales se llevó a cabo por diversas técnicas, como son: Absorción óptica por reflectancia difusa con el fin de estudiar la variación de la brecha con el tamaño de partícula; Difracción de rayos x para conocer la estructura y determinar el tamaño promedio de los nanocristales; Fotoluminiscencia a temperatura ambiente para la detección de emisión de las diferentes

especies, y Microscopía electrónica (barrido y transmisión) como una medida de conocer el estado de agregación de las nanocristales formados.

La tesis está estructurada con un resumen del trabajo de tesis, una lista de figuras, seguida del capítulo I, que corresponde a la introducción. El capítulo II presenta los materiales y métodos, en este capítulo se describen a los materiales que se utilizan, el significado de composito para nuestros fines y la metodología que se sigue para la obtención de los materiales de estudio. En el capítulo III se dan los resultados de la preparación de los compositos y su caracterización por absorción óptica, difracción de rayos x y microscopía electrónica. El capítulo IV se refiere a la discusión de los resultados sobre la síntesis y caracterización de las muestras de CdS-F9NaX y CdSe-F9NaX. Por último, en el capítulo V se presentan las conclusiones de este trabajo de tesis.

II. MATERIALES Y METODOS

II.1. Compositos

Los materiales de estudio son compositos de CdS y CdSe en zeolita, por lo que primero se dirá que es un composito para luego tratar la descripción tanto de los materiales de partida de los compositos como de los métodos utilizados en el laboratorio para la obtención de dichos compositos.

Los materiales compuestos, o compositos (del inglés composites), existen en la Naturaleza y también han sido producidos por el hombre durante cientos de años, debido a su gran utilidad y gran cantidad de nuevos materiales que se pueden obtener a partir de ellos. Un composito no es otra cosa que una mezcla heterogénea de dos o más materiales distintos con propiedades diferentes, para obtener un sólo material con propiedades nuevas, que se puede modelar de acuerdo al uso que se le desee dar, o al efecto sobre alguna propiedad específica de uno de sus componentes. Aunque todos los componentes influyen en sus propiedades físicas, al menos uno de ellos es la matriz, que asegura el medio donde se dispersa o se encuentran los otros constituyentes. En la tesis se va a buscar el desarrollo de las técnicas que nos permitan obtener materiales compositos, en los cuales la matriz va ser una zeolita y el material que se disperse en ella sea un semiconductor (CdS o CdSe).

II.2. Zeolita

De acuerdo a una de las definiciones se puede decir que la zeolita es un sólido formado de un aluminosilicato cristalino poroso con un esqueleto aniónico rígido de cavidades y canales bien definidos, dentro de los cuales se encuentran cationes y moléculas de agua.

La fórmula general de una zeolita es la siguiente:



donde x es el número de átomos de aluminio, y es el número de átomos de silicio, w es el número de moléculas de agua y M representa un catión de valencia n . Esto significa que es un compuesto formado por átomos de Si, Al, O, H y cationes como Na^+ , K^+ y Ca^{++} . La estructura está formada por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 que se juntan por los vértices hasta llegar a un conjunto de cubooctaedros (constituidos cada uno por 24 tetraedros) que forman la red porosa o esqueleto. En esta red se encuentran las cavidades: las jaulas β , las jaulas α , las ventanas y los canales (prismas hexagonales), donde se alojan los cationes Na^+ o K^+ o Ca^{++} . Estos cationes están en la zeolita debido a que la presencia de los átomos de Al origina una deficiencia de carga eléctrica local que se traduce en centros ácidos, los cuales se neutralizan con estos cationes. Estos cationes tienen la característica de que se pueden intercambiar. Así mismo, la zeolita posee una afección por el agua que se traduce por un número variable de moléculas de agua en su estructura. El acceso al interior de los cristales de zeolita está controlado por ventanas enmarcadas de oxígenos cuyas dimensiones dependen de la estructura de la zeolita.

Existe una relación que ayuda a diferenciar una zeolita de otra y que además define características y usos de éstas:

$$R=y/x, \text{ o bien, } R= \text{Si/Al} \text{ donde } R= 1 \text{ a } 500$$

Hay varios tipos de zeolita, entre las cuales está la faujasita tipo X y tipo Y con cationes intercambiables de Na, llamadas también zeolita-NaX o -NaY. En el presente trabajo de tesis es la zeolita F9-NaX la que se utiliza y posee las siguientes características: la ventana de la superjaula es de 9 Å, y tiene un valor de Si/Al de 1.25. En general, estas zeolitas están constituidas por una celda unitaria de cerca de 192 tetraedros de SiO₄ y AlO₄. Además, cerca del 50% del volumen de los cristales deshidratados es espacio vacío, lo que significa que son materiales muy porosos. Un ejemplo de la composición química de este tipo de zeolitas está dada por



donde 59/n es la cantidad de cationes intercambiables en la zeolita, se saca dividiendo el número de átomos de aluminio (en este caso 59) entre el número de valencia del tipo de catión que se tenga.

En la zeolita X, el número de tetraedros de aluminio van de 96 a 77.

En la zeolita Y, el número de tetraedros de aluminio van de 76 a 48.

En términos del parámetro R, se puede decir que si R varía de 1 a 1.5 la zeolita es del tipo X y si R varía de 1.5 a 3 es del tipo Y.

En las faujasitas, la jaula α o superjaula tiene un diámetro de 12.5 Å y una ventana de 9 Å a 13 Å; se tiene acceso a la jaula β o sodalita de diámetro 6.6 Å, por las caras

hexagonales a través de aberturas de 2.2 Å. Son estas mismas caras hexagonales las que sirven para unir a las sodalitas, y la pequeña cavidad de comunicación es el prisma hexagonal. Esta estructura microscópica origina grandes cristales cúbicos, fácilmente visibles al microscopio electrónico de barrido. Los iones pueden ser Na, K, Ca y se sitúan en la red de la zeolita. En la Fig. 4 se observa los tipos de cavidades (jaula β o sodalita, jaula α o superjaula y prisma hexagonal) en las cuales se pueden encontrar los iones sodio. Los sitios son el I, I', II y el III. El sitio I' se encuentra localizado dentro de la cavidad sodalita. El sitio I está dentro del prisma hexagonal. El sitio II se encuentra en la superjaula sobre las caras hexagonales de la unidad sodalita. El sitio III está en la superjaula sobre las caras rectangulares del prisma hexagonal que conecta dos unidades sodalita.

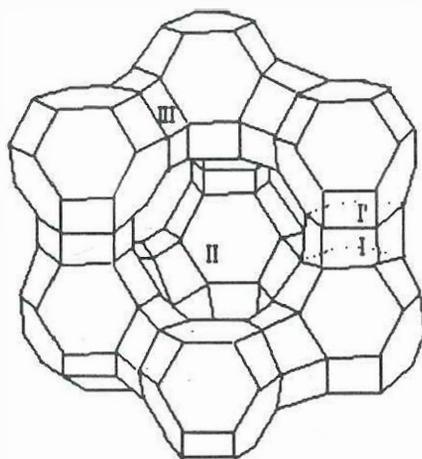


Figura 4. Zeolita sintética tipo Faujasita y sitios donde se encuentran los cationes intercambiables.

En promedio, por celda unitaria hay 7.5 Na^+ en el sitio I, 30 Na^+ en el sitio II, III y 20 Na^+ en el sitio I'.

Además, hay que imaginarse una cierta cantidad de cationes flotando libremente en la red.

Las zeolitas poseen varias propiedades que las hacen materiales muy valiosos en la tecnología y en la investigación, entre las cuales se pueden citar su capacidad de hidratarse y deshidratarse reversiblemente lo que las convierte en excelentes desecantes. Debido a sus cavidades y canales de tamaño bien determinado, así como su gran superficie interior y su facilidad de intercambiar cationes son materiales excelentes que se usan como tamices moleculares y catalizadores. Por la misma razón pueden ser usadas como matrices cristalinas capaces de albergar a nanocristales o aglomerados de compuestos semiconductores con un gran potencial para aplicaciones en optoelectrónica. La propiedad más importante que se utiliza para realizar esto es la de intercambio iónico.

II.2.1. Intercambio de iones.

Esta es una reacción de sustitución de parte de los Na^+ de las zeolitas faujasitas por cationes de otro tamaño y otra carga. La capacidad de intercambio va a depender del catión que se va a intercambiar, de la temperatura, de la concentración del catión, de las especies aniónicas asociadas al catión en solución y de las características de la zeolita que se trate. El intercambio de iones se lleva a cabo en una solución acuosa de la sal del ión metálico a temperatura ambiente, intercambiando los Na^+ de la zeolita faujasita- NaX . Esquemáticamente puede verse de la siguiente manera: Fig. 5

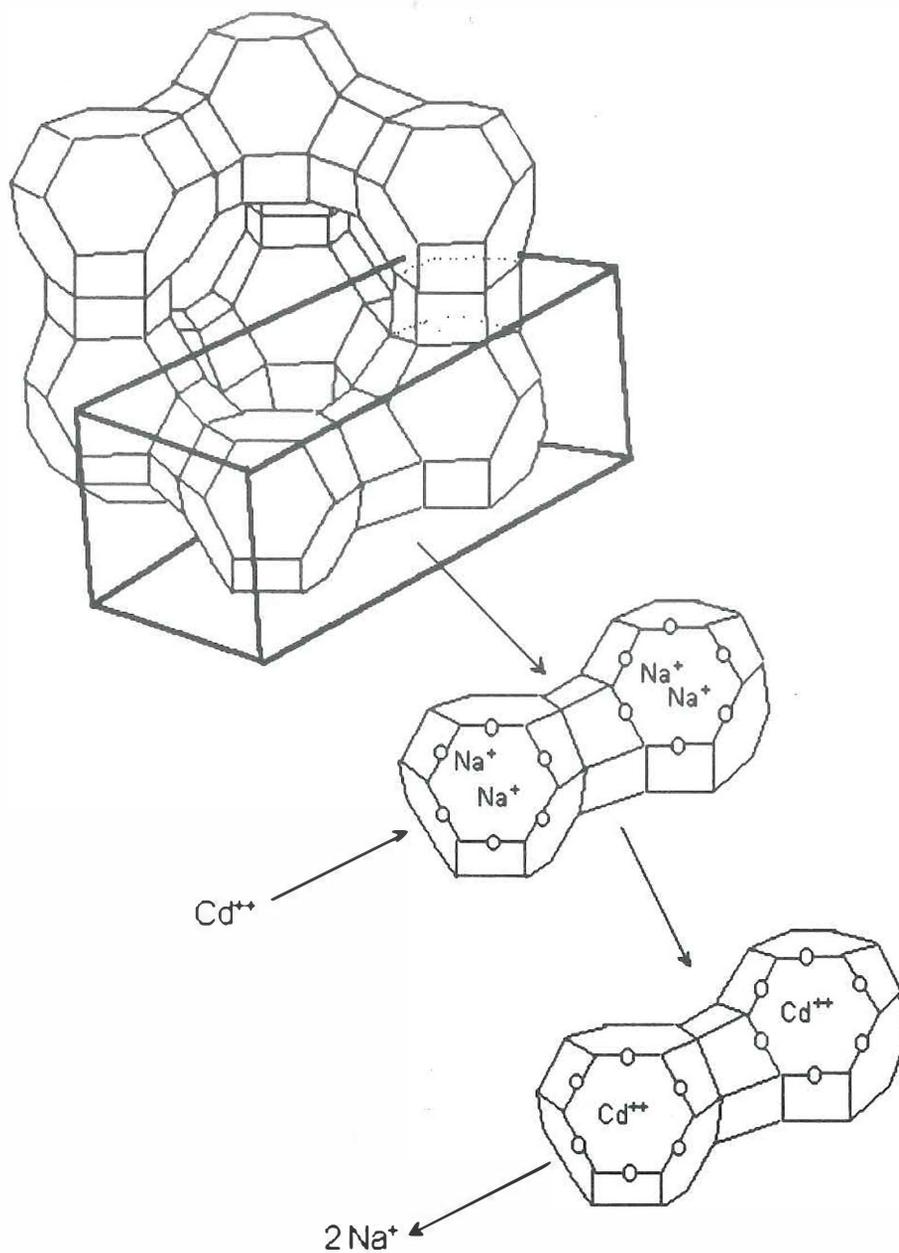


Figura 5. Intercambio iónico de iones de sodio por iones de cadmio en la zeolita faujasita-NaX

II.3. Los semiconductores sulfuro de cadmio (CdS) y selenuro de cadmio (CdSe).

Los compuestos binarios de los grupos II-VI con propiedades semiconductoras son importantes por su gran aplicación en fotoconvertidores electrónicos y por lo tanto son motivo de investigación. Los seis semiconductores II-VI más conocidos son los sulfuros, selenuros y telururos de zinc y cadmio. En este contexto, sulfuro de cadmio (CdS), es uno de los más utilizados, el cual presenta tanto la estructura zincblenda como wurzita. Dentro del estudio teórico de estos materiales se tiene que la interacción entre niveles de energía atómicos en una red cristalina produce una serie de bandas de energía permitidas; la banda de energía más alta ocupada por los electrones se llama banda de valencia (BV), y la banda desocupada más baja se llama banda de conducción (BC). La brecha prohibida (gap, en inglés) entre estas dos bandas de energía se denota por E_g ; para aislantes el valor de E_g es del orden o mayor a los 4 eV, mientras que para semiconductores es un valor que va de 0.1 a 4 eV. En los casos particulares del CdS y el CdSe los valores de la brecha E_g son 2.53 eV y 1.74 eV, respectivamente, (Pankove, 1971). Los electrones pueden excitarse de la BV a la BC por la absorción de energía radiante incidente sólo si ésta es igual o más grande que E_g . Así, la absorción de la luz ocurre cuando la energía de un cuanto ($h\nu$) = E_g .

Para calcular los valores de E_g se utiliza la ecuación:

$$E_g = h\nu$$

como $\nu = c/\lambda_g \Rightarrow E_g = hc/\lambda_g$, en donde sustituyendo la constante de Planck, la velocidad de la luz y el factor de conversión para electrón-voltios tenemos:

$$E_g = (6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})(2.998 \times 10^{17} \text{ nms}^{-1}) (1 \text{ eV} / 1.602 \times 10^{-19} \text{ Jnm} / \lambda_g) = (1240 / \lambda_g) \text{ eV}$$

λ_g se determina en el punto donde hay un cambio abrupto en la pendiente de la absorbancia contra la curva de la longitud de onda del CdS o CdSe en la zeolita.

Las propiedades físicas y químicas de los semiconductores (en este caso los binarios de los grupos II y VI) varían marcadamente con el tamaño. Los pequeños cristales inferiores a los 10 nm, tienen grandes aplicaciones potenciales en la conversión de energía solar, fotocatalisis, electrónica, óptica no lineal, pantallas electroluminiscentes y sensores fotoluminiscentes. Una de las partes importantes de la investigación de estos materiales es desarrollar métodos de síntesis de estos nanoaglomerados, evitando la formación de agregados, que presentarían las mismas propiedades del material en bulto. Una de las mejores opciones, en la actualidad, es la utilización de matrices microporosas como son las zeolitas, ya que éstas proveen el lugar necesario para el crecimiento de las nanopartículas.

II.4. Síntesis de aglomerados de CdS en zeolitas tipo faujasita por Herron, *et al.*

Se tomó como base de síntesis el método de Herron *et al.* para la obtención de nanocristales de CdS en zeolitas, debido que es el procedimiento más aplicado en la literatura. Este consiste en cuatro etapas.

1er. paso: Intercambio iónico.

Como se explicó anteriormente, las zeolitas tienen en su estructura cationes que son fácilmente intercambiables por otros. Este intercambio se lleva a cabo poniendo en contacto a la zeolita con una solución acuosa de los cationes que se van a intercambiar. Para facilitar aún más ese intercambio por los cationes deseados, se le da un tratamiento

previo a la zeolita, poniéndola en contacto con una solución diluida de ácido nítrico a pH 5. En este paso, algunos de los iones sodio (Na^+) son intercambiados por protones (H^+) del ácido. Posteriormente, se filtra y se lava la zeolita tratada con agua destilada para eliminar los H^+ que quedaron fuera de la zeolita. Después se pone esta zeolita tratada en una solución de nitrato de cadmio, que provee a los iones de cadmio (Cd^{2+}) que sustituyen a dos H^+ o a dos Na^+ , ya que el ion de cadmio es divalente y los de hidrógeno y sodio son monovalentes. El tiempo de intercambio es de alrededor de 24 horas a temperatura ambiente, transcurrido el cual, se hace un filtrado y lavado con agua destilada, eliminando de esta manera los Cd^{2+} que no sufrieron el intercambio y que por lo tanto quedaron fuera de la zeolita. El producto obtenido en este primer paso se le llama zeolita Cd-Y, esto es, zeolita faujasita tipo Y con cadmio.

2do. paso. Deshidratación de la zeolita Cd-Y.

La zeolita se encuentra completamente hidratada, esto es debido a que el intercambio iónico se realizó en solución acuosa. Esto significa que las cavidades de la zeolita están llenas de moléculas de agua. Herron *et al.*, propusieron deshidratar a la zeolita para dejar el lugar libre a los Cd^{2+} , y facilitar el contacto con los iones azufre (S^{2-}) y así formar el CdS. El procedimiento fue el siguiente:

A la zeolita Cd-Y, la calentaron gradualmente hasta 400°C en un lapso de 2 horas, manteniendo esta temperatura por una hora en una atmósfera de oxígeno, el cual se proporcionó en una cantidad de 100 ml por minuto. El producto obtenido es un polvo blanco y seco de la zeolita Cd-Y.

3er. paso. Se proporciona la fuente de los iones azufre (S^{2-}) para formar CdS.

La fuente de S^{2-} es el ácido sulfhídrico (H_2S), éste es un gas que se pone en contacto con el producto del paso anterior, en una cantidad de 40 ml de H_2S por minuto a $100^\circ C$ por una hora. El producto resultante es un polvo blanco que corresponde al compuesto de CdS en la zeolita (CdS-zeolita Y). Se elimina el exceso de H_2S poniendo al producto al vacío, a una temperatura de $100^\circ C$ por 30 minutos.

4to. paso. Almacenaje del material compuesto.

El compuesto CdS-zeolita Y se transfiere a un recipiente donde se almacena bajo una atmósfera de nitrógeno. Esto se hace debido a que el producto resultante es sensible al aire, cambiando el polvo de color blanco a color amarillo.

II.5. Método de síntesis desarrollado en este trabajo para la obtención de CdS-F9NaX.

Se propuso un nuevo método para llevar a cabo la obtención de este compuesto. Se utilizó una zeolita sintética llamada zeolita F9 Na-X, es decir, zeolita faujasita tipo X con iones de sodio intercambiables de la marca Wako. El 9 significa 9 Å que es el diámetro de la ventana de la superjaula. La fuente de los iones de cadmio fue el cloruro de cadmio ($CdCl_2$), de la marca Aldrich, con una pureza de 99%, disuelto en agua. Se utilizó una solución reguladora del pH de cloruro de amonio/hidróxido de amonio, de la marca Aldrich. La fuente de los iones de azufre fue la tiourea (NH_2CSNH_2) de la marca Monterrey, con un grado de pureza de 99.9%.

El reactor estuvo compuesto por un baño de agua digitalizado, marca Lauda, con un agitador mecánico adaptado, para la agitación continua de los reactantes dentro de un matraz, como se muestra esquemáticamente en la Fig. 6

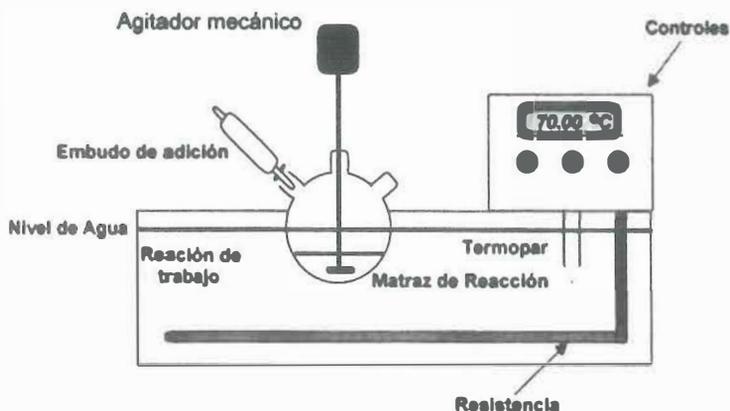


Figura 6. Esquema del reactor utilizado para la síntesis de CdS-F9NaX y CdSe-NaX.

II.5.1. Tratamiento de la zeolita faujasita Na-X (F9)

La zeolita en estudio posee iones sodio que se desea intercambiar por los de cadmio. Como una manera de hacer más eficiente este intercambio se le provocan modificaciones a la zeolita con un tratamiento en una solución acuosa de nitrato de amonio. Con esto, se lleva a cabo el intercambio iónico del ion amonio por los iones sodio de la zeolita. Cuando se somete a un calentamiento a este sistema, los iones amonio se descomponen en amoníaco y protones H^+ , el amoníaco se sale de la zeolita quedando solamente el H^+ dentro de la zeolita. El procedimiento fue el siguiente:

En un matraz de 500 ml, se ponen 10 g de zeolita F9 con 250 ml de una solución de nitrato de amonio (NH_4NO_3) 0.1 M. Se calienta hasta alrededor de los 100°C , cuando empieza a hervir el agua se toma el tiempo y se deja hervir por 5 horas. Transcurrido ese tiempo, se filtra y se lava la zeolita diez veces con agua desionizada. Después se lava de forma alternada con soluciones de ácido clorhídrico (HCl) 0.06 M y de hidróxido de sodio (NaOH) 0.06 M y al final se lava exhaustivamente con agua desionizada. A este producto se le llamará en lo sucesivo zeolita-H

II.5.2. Sistemas de reacción.

Un sistema de reacción consiste en preparar la mezcla de los componentes, que bajo las condiciones de reacción adecuadas, nos permitirán obtener el producto o la muestra con las características deseadas. Por otro lado, el reactor está compuesto del recipiente donde ocurre la reacción y del baño térmico donde se coloca el reactor.

Se probaron diferentes condiciones de reacción, de las cuales sólo se mencionarán dos de ellas, que son las que nos llevaron a cumplir con uno de los objetivos principales de este trabajo de investigación, las llamaremos sistema de reacción A y sistema de reacción B. El sistema de reacción estuvo constituido por un baño de agua digitalizado, en el cual se introdujo un matraz de 250 ml conectado a un agitador mecánico. Este sistema está esquematizado en la figura 6.

II.5.3. El sistema de reacción A. En el matraz se agregan 1 gramo de la zeolita-H y 20 ml de una solución de cloruro de cadmio (CdCl_2) de concentración 0.1 Molar que proporciona los iones de cadmio. Esta mezcla se agita durante 15 minutos a temperatura

ambiente. Este paso es donde se lleva a cabo el intercambio iónico y los iones de cadmio quedan dentro de la zeolita.

Lo siguiente es poner en condiciones alcalinas a nuestro sistema de reacción, para lo cual se le adicionan 10 ml de una solución reguladora de cloruro de amonio/hidróxido de amonio. Esta solución mantiene al sistema de reacción a un pH 10.

Después de esto se pone el baño de agua a la temperatura de reacción, es decir, temperatura a la cual queremos que ocurra la unión de los iones de cadmio y los iones de azufre.

Se obtuvo una serie de muestras, en las cuales la temperatura de reacción fue la variable: 25°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, y 70°C

Ya establecida la temperatura, se agregaron 40 ml de una solución de tiourea 0.1M. Esta solución provee de una manera gradual a los iones de azufre. La tiourea se descompone con el calor y en la presencia de los iones oxihidrido (OH^-) para dar los S^{2-} libres que reaccionan con los Cd^{2+} y formar al CdS.

Se mantuvo esta temperatura por 2 horas con agitación continua.

Después de transcurrido este tiempo, se sacó el matraz del baño de agua. El contenido del matraz se pasó a un filtro de vidrio que se encuentra conectado a un sistema de vacío. Luego se lavó con agua desionizada el polvo que corresponde a la zeolita que contiene al CdS, y que queda en el filtro. Este polvo se pasó a una caja de Petri y se puso a secar a temperatura ambiente por un mínimo de 48 horas. Se tapó con papel para evitar que se contaminara con polvo del medio ambiente. Por último el producto, CdS-F9NaX, se guardó en una botella de polietileno cerrada y a temperatura ambiente.

Todas las muestras fueron polvos de diferentes colores que van del blanco (color de la zeolita), amarillo hasta un anaranjado fuerte para la muestra hecha a la más alta temperatura. En la figura 7, se pueden observar los colores que presentan las muestras obtenidas en esta serie A.

II.5.4. Sistema de reacción B. El sistema de reacción B que se presenta a continuación, nos dió lo que esperábamos. La serie de muestras obtenidas del sistema de reacción A se caracterizó por diversas técnicas. Los resultados obtenidos se compararon con los referidos en la literatura como una forma de guiarnos en el camino hacia la síntesis de las nanopartículas. Encontramos que si variábamos la concentración de los iones de cadmio, estábamos en posibilidades de llegar a obtener los aglomerados de CdS en la zeolita. Se hicieron varias series donde la concentración de los iones de cadmio se varió y también el tiempo de intercambio iónico.

En el matraz se pusieron 1 g de zeolita-H y 20 ml de CdCl_2 0.1 M. El matraz, ya conectado al agitador mecánico, se colocó en el baño de agua. Con agitación continua se puso en contacto a los iones de cadmio con la zeolita, para que se diera el intercambio iónico. Este fue de una hora a temperatura ambiente.

Al final del tiempo de intercambio, se sacó el matraz del baño de agua y se pasó el contenido de éste a un filtro de vidrio conectado a un sistema de vacío. Se filtró, quedando en el filtro el producto que es la zeolita con Cd. Se lava esta zeolita con agua desionizada hasta completar un volumen de 400 ml. Aparte el matraz también se lava, antes de volver a poner a la zeolita con Cd. Una vez que se hace este procedimiento, se pone este producto otra vez en el matraz conectado al agitador mecánico, y de ahí al baño de agua. Estos pasos se llevan a cabo con el fin de eliminar los iones de cadmio en exceso y de que solamente los iones de cadmio que se hubieran intercambiado, o quedado dentro de la zeolita, reaccionaran con los iones de azufre para formar el CdS en la zeolita.

Se agregaron 5 ml de la solución reguladora de cloruro de amonio/hidróxido de amonio, para mantener la reacción a un pH 10. Hecho esto, se procedió a poner al baño de agua a la temperatura de reacción.

Las temperatura de reacción fueron las siguientes: 25°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C o 70°C.

Cuando ya quedó establecida la temperatura, se le agregaron 20 ml de tiourea 0.1 M, que como se describió anteriormente es la fuente de los iones de azufre.

Se deja con agitación continua por 2 horas a la temperatura de reacción que se establezca.

Después de transcurrido ese tiempo, se realiza el filtrado, lavado, secado y almacenaje de la muestra como se describió para el caso del sistema de reacción A.

Todos los materiales fueron polvos de diferentes tonalidades, que van del blanco , amarillo pálido hasta el anaranjado, dependiendo de las condiciones de reacción. Como lo podemos ver en la figura 18.

II.5.5. Sistema de reacción C. Obtención de CdSe-F9NaX.

Como una forma de ir conociendo más sobre este tipo de materiales, decidimos cambiar al ion de azufre por el ion de selenio. Las demás condiciones de reacción se mantuvieron constantes, por lo tanto, se utilizó la zeolita-H con el método descrito anteriormente, para la síntesis del CdSe-F9NaX.

La obtención de la fuente de los iones selenio fue una solución fresca de selenosulfato de sodio 0.1 M. La utilización de una solución fresca fue necesario debido a que el selenio se encuentra mejor como selenio cero que como selenio menos dos, en otras palabras, es menos estable el anión del selenio (Se^{2-}) y es más estable como selenio (Se). Hay dos maneras de obtener al ion de selenio, de acuerdo a la literatura consultada. Una es utilizar la N,N-dimetilselenourea, que es complicada de sintetizar en el laboratorio y además que es muy tóxica (Nair M. T. S *et al.*, 1993). Otra es usar una solución de selenosulfato de sodio, que es fácil de sintetizar y es tóxica pero más fácil de manejar en el laboratorio que la anterior (Sarma H. P. *et al.*, 1995). A continuación se describe la técnica para la obtención de esta fuente de los iones de selenio.

II.5.5.1. Obtención de los iones selenio (Se^{2-}).

En un matraz de fondo redondo de 250 ml de tres bocas, conectado a un refrigerante (para la condensación del agua) y a un agitador magnético, se ponen 100 ml de agua desionizada, 12.5 g de Na_2SO_3 , marca Baker con pureza de 99%, (es un polvo blanco y es soluble en el agua). En seguida, se agrega 0.5 g de Se, marca Spectrum con pureza de 99%, (es un polvo de color negro, insoluble en agua).

Con agitación continua se pone a calentar hasta el punto de ebullición del agua. Cuando empiezan a condensarse las primeras gotas de agua, se empieza a tomar el tiempo de reacción. Transcurridas 1.5 horas, se obtiene una solución transparente sin color de selenosulfato de sodio. Hay que tener mucho cuidado con el tiempo de reacción, debido a que es posible que se pase a selenio rojo en soluciones acuosas como es ésta. Ahora bien,

pasada una semana de prepararse la solución, empieza la conversión de los iones de selenio en sólo selenio, apareciendo un sólido negro.

II.5.5.2. La Síntesis de CdSe-F9NaX. Los mejores resultados en la obtención de estos materiales fueron con las condiciones de reacción de la serie A. En este caso se trataron con diferentes tiempos de intercambio iónico, encontrándose que se obtienen los mismos resultados al utilizar 1 hora o 3 horas de intercambio iónico. Sin embargo, con tan sólo 15 minutos de intercambio, la serie preparada a diferentes temperaturas fue la que presentó un mejor comportamiento en cuanto a la caracterización por absorción óptica. Esto es haciendo una comparación con los resultados de la serie A de CdS.

La técnica consistió en lo siguiente:

Utilizando el sistema de reacción para las series A y B, se pusieron en el matraz 1 gr de zeolita-H, y 20 ml de una solución de cloruro de cadmio (CdCl_2) 0.1 M como fuente de los iones de cadmio. Esta mezcla se agita mecánicamente por 15 minutos a temperatura ambiente. En este tiempo se lleva a cabo el intercambio iónico. Los iones de cadmio quedan dentro de la zeolita. Después se le agregaron 10 ml de una solución de cloruro de amonio/hidróxido de amonio que mantiene la reacción a un pH alcalino (pH 10). En ese momento se establece la temperatura de reacción, que dependiendo de la muestra de la serie C, varió de 25°C a 90°C. Seguidamente se añaden gota a gota 40 ml de la solución de selenosulfato de sodio ($\text{Na}_2 \text{SeSO}_3$) 0.1 M. Se deja por 2 horas a la temperatura de reacción establecida, con agitación mecánica continua.

Después de transcurrido ese tiempo, se realiza el filtrado, lavado, secado y almacenaje de la muestra como se describió para el caso del sistema de reacción A.

Todos los materiales fueron polvos de diferentes tonalidades, que fueron del blanco, rosa , rojo hasta el café fuerte, dependiendo de las condiciones de reacción. En la figura 26 se pueden apreciar los colores de las muestras de esta serie C.

II.6. Aparatos utilizados para la caracterización de los materiales.

La caracterización de los materiales fue óptica y estructural, principalmente. Los estudios de Absorción óptica por reflectancia difusa se llevaron a cabo utilizando un Espectrofotómetro UV-Vis marca Perkin Elmer 330. Los espectros de difracción de rayos x fueron obtenidos en un X'Pert Philips. Las imágenes de las muestras fueron obtenidas con un Microscopio electrónico de barrido marca Topcon SM-510 y JEOL JSM-5300 y un Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010. Los estudios de luminiscencia se llevaron a cabo en un Espectrómetro de luminiscencia marca Perkin Elmer LS 50B.

III. RESULTADOS

III.1. Introducción

Se presentan los resultados obtenidos para tres series de muestras de los materiales compositos, dos de CdS-F9NaX y una de CdSe-F9NaX, por encapsulamiento o embebimiento del semiconductor en zeolitas. Estas series fueron escogidas porque en ellas podemos mostrar la efectividad del nuevo método de síntesis propuesto para la obtención de nanopartículas de CdS o CdSe en zeolitas.

III.2. Serie A de CdS-F9NaX

En el sistema de reacción A (ver capítulo anterior) se produjeron 6 muestras de CdS-F9NaX, las cuales llamamos serie A. Fueron polvos, cuyos colores variaron de acuerdo a la temperatura de reacción, y no cambiaron su color con la exposición al medio ambiente ni con el tiempo. Esto se puede ver en la figura 7.

La figura 8 muestra los espectros de absorción de seis muestras que corresponden a la serie A, lo que las diferencia es la temperatura de reacción a la que fueron preparadas: 25°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C y 70°C. La zeolita es transparente en la región de UV-Vis, por lo tanto, las absorciones que se presentan corresponden al sulfuro de cadmio. El espectro de la muestra preparada a 70°C produce un borde de absorción que corresponde al CdS en bulto en alrededor de 580 nm. Luego podemos ver que a medida que la temperatura de reacción fue disminuyendo, también se encuentra un descenso en la absorbancia, esto puede ser evidencia de que la concentración de CdS en la zeolita disminuye con la temperatura. Por otro lado, hay un corrimiento del borde de absorción hacia el azul, a menor longitud de onda, para las muestras preparadas a más bajas temperaturas. Este efecto puede haberse producido por la formación de

nanocristales cada vez más pequeños de los agregados en estas muestras. En el espectro de absorción de la muestra de 30°C encontramos los bordes de absorción que se producen por la presencia de las tres especies de CdS que se pueden formar en la zeolita; los agregados producen un borde de absorción alrededor de los 500 nm y la baja absorción de esta transición indica una proporción baja de agregados de CdS.

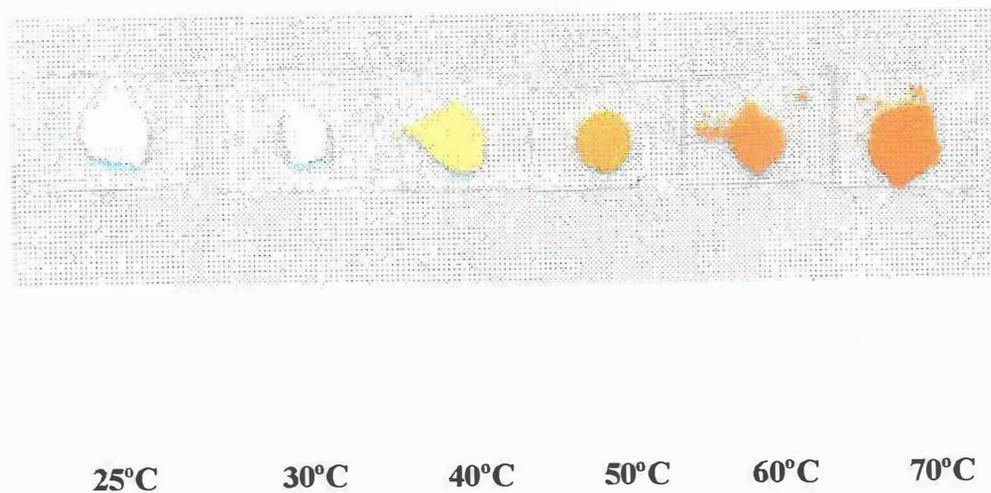


Figura 7. Color presentado por cada una de las muestras de CdS-F9NaX de la serie A obtenidas a varias temperaturas de reacción

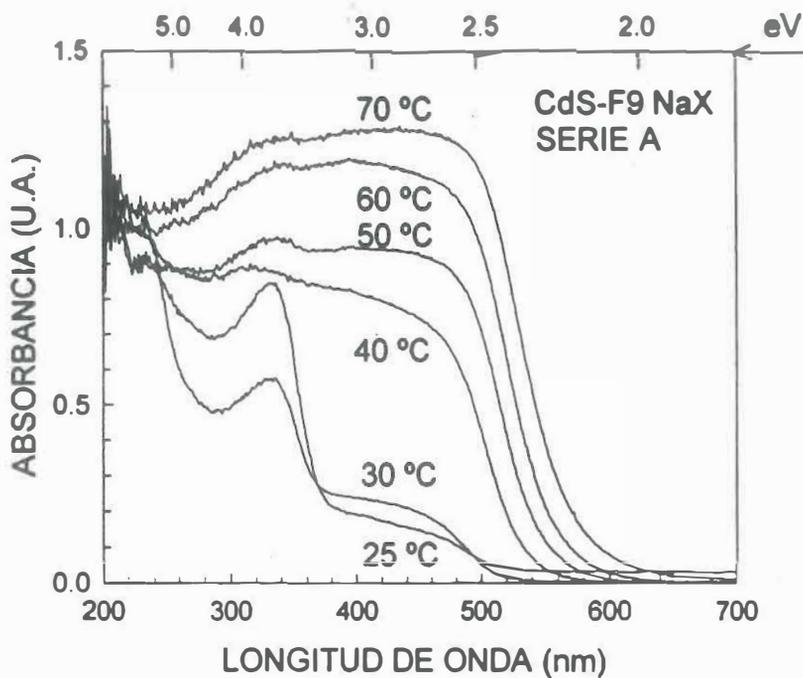


Figura 8. Espectros de absorción por reflectancia difusa de las muestras CdS-F9NaX de la serie A, preparadas a varias temperaturas.

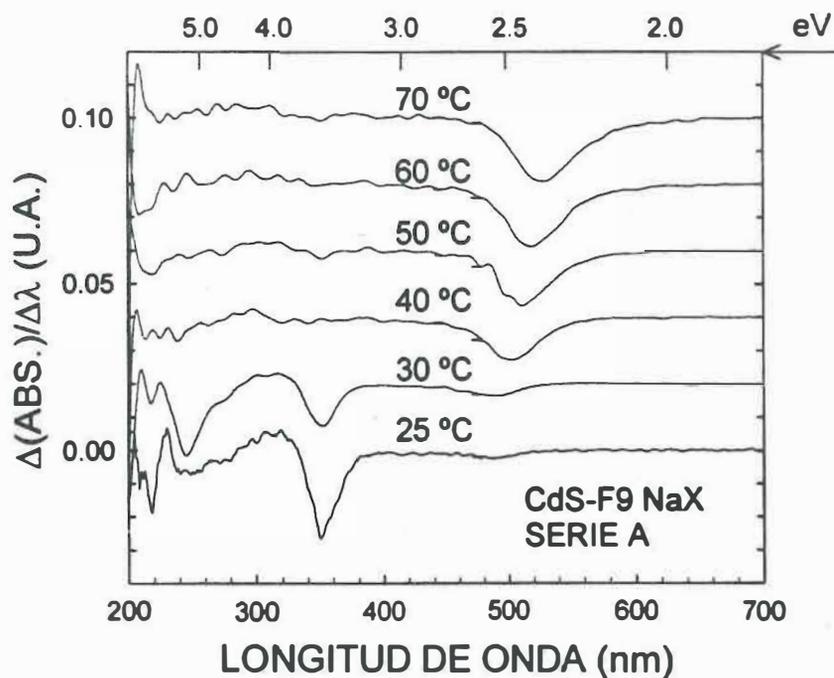


Figura 9. Espectros de la derivada numérica de los espectros de absorción por reflectancia difusa de las muestras CdS-F9NaX de la serie A,

También, hay un pico alrededor de los 340 nm que corresponde a los superaglomerados, y alrededor de los 240 nm se observa la otra transición que es producida por los aglomerados. Estos resultados demuestran que el CdS puede coexistir en la zeolita como aglomerado, superaglomerado y agregado. Para el caso de la muestra de 25°C, prácticamente ha desaparecido la transición de los agregados y sólo aparecen las de los superaglomerados y los aglomerados.

Una forma de hacer más evidentes las transiciones ópticas que se presentan en los espectros de absorción de la figura 8, es utilizando la correspondiente derivada numérica de cada espectro. En la figura 9 se grafican las derivadas numéricas de la figura 8. En esta figura los espectros han sido desplazados arbitrariamente sobre el eje para fines de comparación. Las transiciones ópticas aparecen aquí claramente como picos invertidos. La posición en energía de estos picos determina la posición del borde de absorción, lo cual a su vez es utilizado como una estimación de la brecha del material, (Potter, *et al*, 1990). En esta figura se ve claramente que en los espectros de las muestras de 40°C a 70°C sólo aparece la transición correspondiente a los agregados. Además, se observan bien definidos los picos de aglomerados y superaglomerados de las muestras de 25°C y 30°C.

En la figura 10, se muestra el comportamiento del borde de absorción del CdS con respecto a la temperatura, determinado por el criterio de la derivada de la figura 9. La variación de la brecha de los agregados de CdS aumenta con la temperatura, originándose un corrimiento que va de 2.32 eV, para la muestra de 70°C, hasta 2.53 eV, para la muestra de 30°C. Esto nos indica que podemos sintonizar la brecha de los materiales obtenidos a partir del control de la temperatura de reacción.

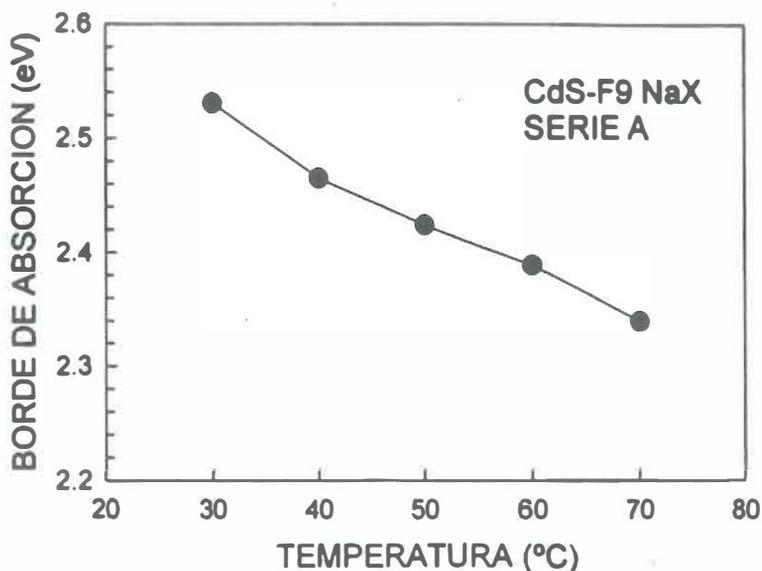


Figura 10. Variación del borde de absorción del CdS de la serie A como función de la temperatura .

Para estimar el tamaño de los nanocristales constituyentes de los agregados en la zeolita se utilizó el modelo de masa efectiva, por ser el más sencillo. Hay que tomar en cuenta que para el caso del tipo de materiales que nos ocupa no se sabe si es el más adecuado. Sin embargo, podemos darnos una idea sobre este factor, para lo cual se utiliza la ecuación

$$E_g' = E_g + \frac{h^2}{8\mu R^2}$$

(Efros & Efros, 1982). En esta ecuación $\Delta E_g = E_g' - E_g$ es el corrimiento del valor de la brecha por efecto del tamaño de partícula, μ es la masa reducida del excitón en el CdS en bulto y R es el radio de la partícula. Se tomó como E_g el valor de la banda de energía prohibida de la muestra de CdS preparada a 70 °C, dado en la figura 9. El tamaño de los nanocristales de CdS calculados por este método para la muestra preparada a 30 °C es 6.4 nm como se puede observar en la figura 11.

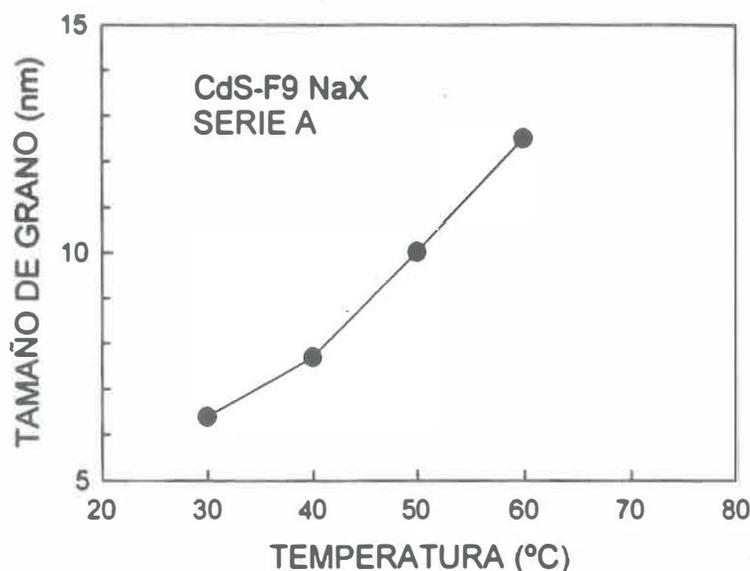


Figura 11. Variación del tamaño de grano del CdS de la serie A como función de la temperatura .

Algunos de los resultados obtenidos por absorción óptica son comprobados por las mediciones de difracción de rayos x. En la figura 12 se muestran los espectros de difracción de rayos x de la serie A. El espectro inferior corresponde al de la zeolita pura. En la parte superior se indican algunos de los planos cristalinos correspondientes a los picos de difracción producidos por la estructura cúbica de la zeolita tipo faujasita F9 (PDF 39-1380). Estos se encuentran en aproximadamente 15.5° , 20° , 23.5° y 27° y corresponden a los planos cristalinos con índices (331), (440), (533) y (642), respectivamente. Los espectros de las muestras de 30 y 40°C no tienen cambios apreciables respecto al espectro de la zeolita pura. A partir de la muestra preparada a 50°C , los espectros de difracción de rayos x presentan cambios graduales en las regiones de 26.5° , 44° y 52° .

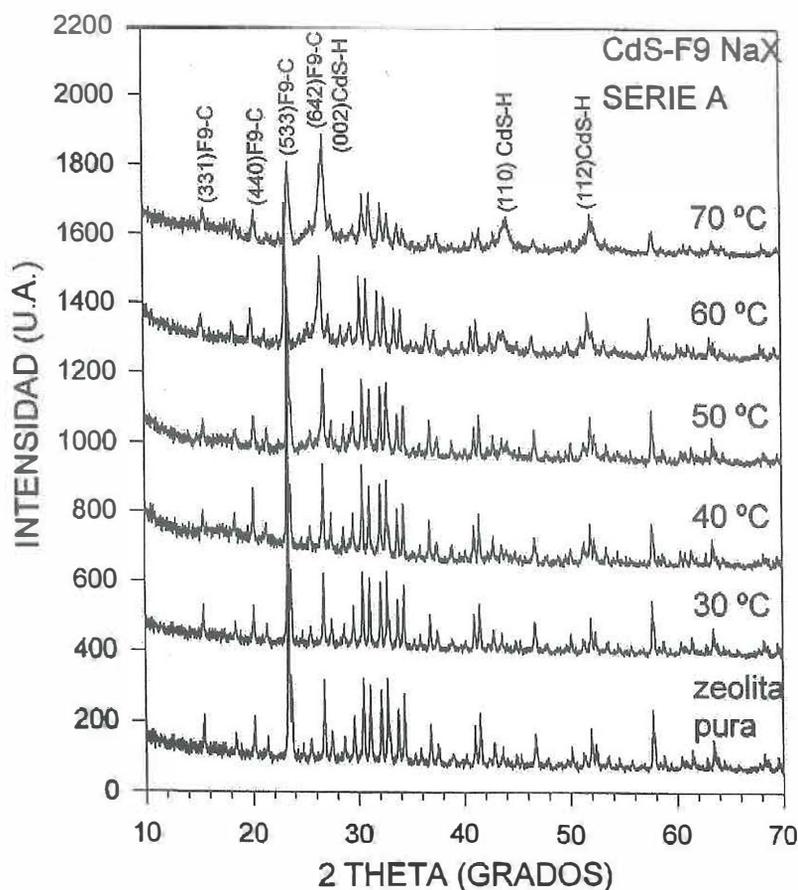


Figura 12. Espectros de difracción de Rayos X de CdS-F9 NaX de la serie A preparadas a varias temperaturas.

El espectro de la muestra de 70 °C presenta un claro ensanchamiento de los picos en las posiciones angulares que son producidas por los planos cristalinos (002), (110) y (112), de la estructura hexagonal del CdS (para fines de comparación ver el espectro de difracción del polvo de CdS hexagonal (PDF 06-0314) en el apéndice A). Estos resultados muestran que lo que forman los agregados en la zeolita es sulfuro de cadmio con una estructura cristalina hexagonal.

Para obtener la información acerca del tamaño de grano del CdS de los espectros de difracción de rayos x, se efectuó la resta del espectro de la zeolita pura a los espectros de las muestras preparadas a 60 y 70°C. La región alrededor de 44° en

donde se localiza el pico producido por los planos (110), se ajustó a una función gaussiana (P) más una señal de fondo (F), como se puede observar en la figura 13. El ancho medio de la gaussiana se utilizó para determinar el tamaño de grano de estas muestras, mediante la ecuación de Debye-Scherrer

$$T = k\lambda / B \cos\theta$$

En esta ecuación T es el tamaño de grano, k es una constante (0.9, para nuestro caso), λ es la longitud de onda de los rayos x igual a 1.5402 y θ es el ángulo de Bragg del pico ajustado y B su ancho medio. En la figura se ha hecho este ajuste al espectro de la muestra preparada a 70°C en donde vemos que el resultado obtenido para el tamaño de grano del CdS de esta muestra es de 11 nm. Para el caso de la muestra de 60°C se obtuvo un valor de 10 nm.

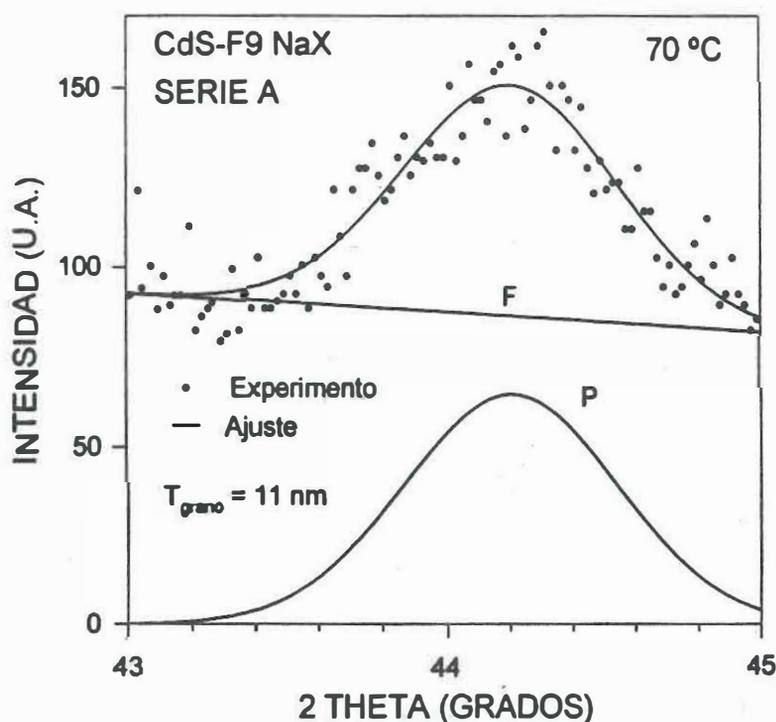


Figura 13. Ajuste a una función gaussiana más una señal de fondo del espectro de difracción de rayos x de la muestra preparada a 70°C, en el rango de 2θ 43-45 grados.

La figura 14 muestra las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) para las muestras preparadas a 30, 50 y 70 °C. La imagen de la muestra de 30 °C nos da la forma de los microcristales de la zeolita utilizada, con un tamaño de 3 micras, aproximadamente. En esta fotografía no se aprecian los agregados como se pueden ver en las otras dos fotografías donde aparecen estas especies como puntos brillantes. También se puede observar que la estructura de la zeolita está afectada debido al gran crecimiento de los agregados de CdS dentro de los microcristales. Esto se ve más claro en las imágenes de la muestra de 70 °C.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) de la figura 15 dan más detalle de las características morfológicas de los agregados en las zeolitas. Se puede observar cómo emergen los agregados policristalinos de la zeolita y como se incrementan en tamaño y concentración a medida que la temperatura de reacción aumenta. Por otro lado, con la imagen de MET se puede observar que la muestra de 30°C presenta esos agregados, que no son posibles detectar con MEB ni con rayos x. El tamaño promedio de los agregados de CdS para las muestras de 30, 50 y 70 °C son 45, 180 y 320 nm, respectivamente.

Mediante ampliaciones de las imágenes de las muestras de 30 y 50°C fue posible calcular el tamaño aproximado de los nanocristales que conforman a los agregados de CdS en estos dos casos. En la figura 16 se muestra un detalle de una imagen correspondiente a la muestra preparada a 30°C. En ésta se ve un microcristal de la zeolita con los agregados de CdS. El tamaño de los nanocristales que conforman estos agregados resultó ser de alrededor de 5 nm. Para el caso de la muestra preparada a 50°C se obtuvo un tamaño de los nanocristales de alrededor de 9 nm.

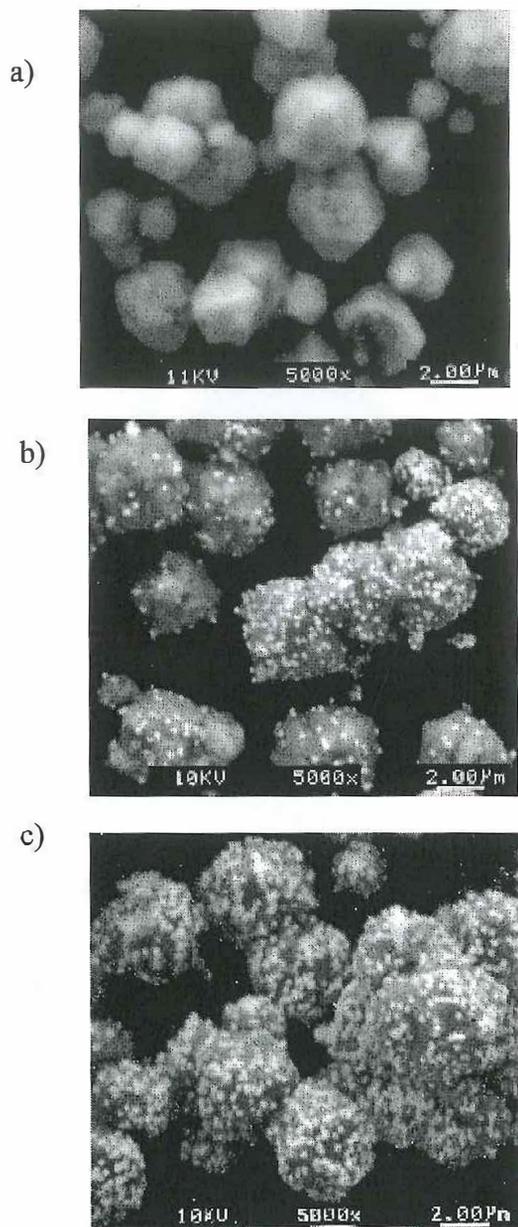


Figura 14. Fotografías de Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras de la serie A obtenidas a las temperaturas de reacción: a) 30°C , b) 50°C y c) 70°C .

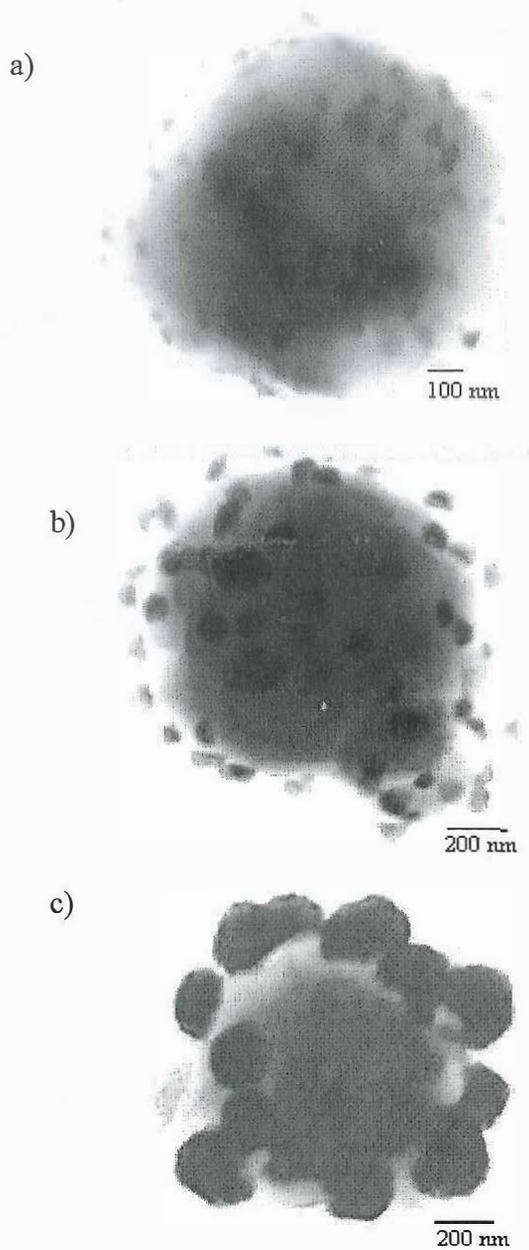
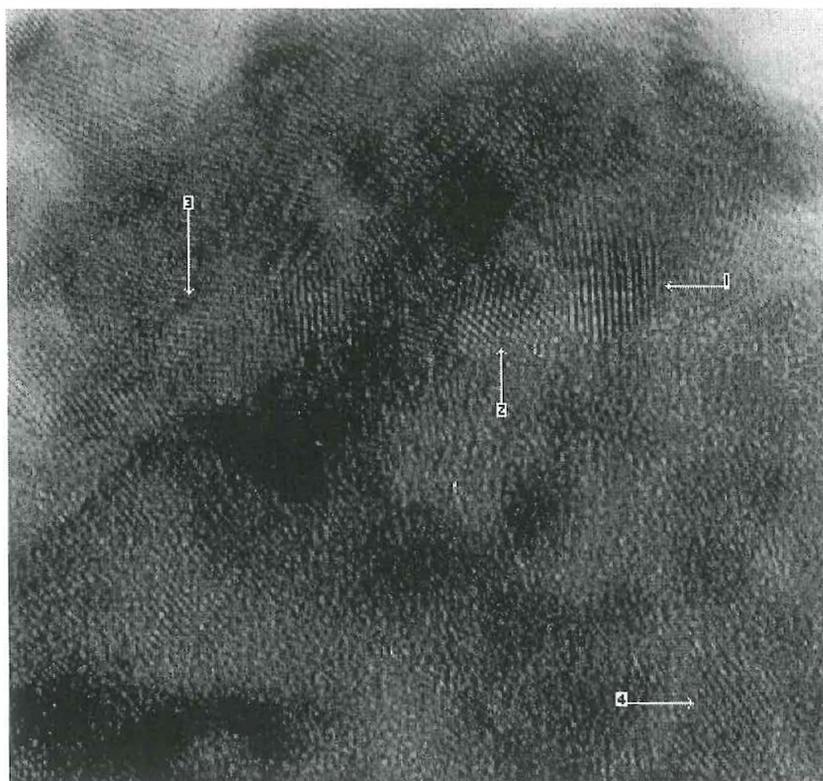


Figura 15. Fotografías de Microscopía Electrónica de Transmisión de las muestras de la serie A, obtenidas a la temperatura de reacción: a) 30°C , b) 50°C y c) 70°C.



5 nm

Figura 16. Detalle de la fotografía de TEM de un agregado en la muestra de 30°C de CdS-F9NaX de la serie A, donde se observan granos de CdS con un tamaño promedio de 5 nm. Los cristales 1 y 4 tienen una $d \sim 3 \text{ \AA}$, planos (002). Los cristales 2 y 3 tienen una $d \sim 2.45 \text{ \AA}$, planos (110)

Finalmente, en la figura 17 comparamos los tamaños de grano obtenidos experimentalmente por difracción de rayos x y por MET con los obtenidos a partir del modelo de masa efectiva de Efros y Efros. Los valores experimentales son consistentes con los valores teóricos y sistemáticamente más pequeños. Para la muestra de 30°C, el tamaño teórico de los cristales de CdS es de 6.4 nm, mientras que por MET se determinó un valor aproximado de 5 nm. De esta manera se encuentra que efectivamente se han obtenido nanopartículas de CdS en la zeolita F9, cuyos tamaños se encuentran en el rango de 5-11 nm. Además, de acuerdo al modelo de masa efectiva,

la variación del tamaño de los cristales de CdS determina el valor de la brecha de los materiales obtenidos.

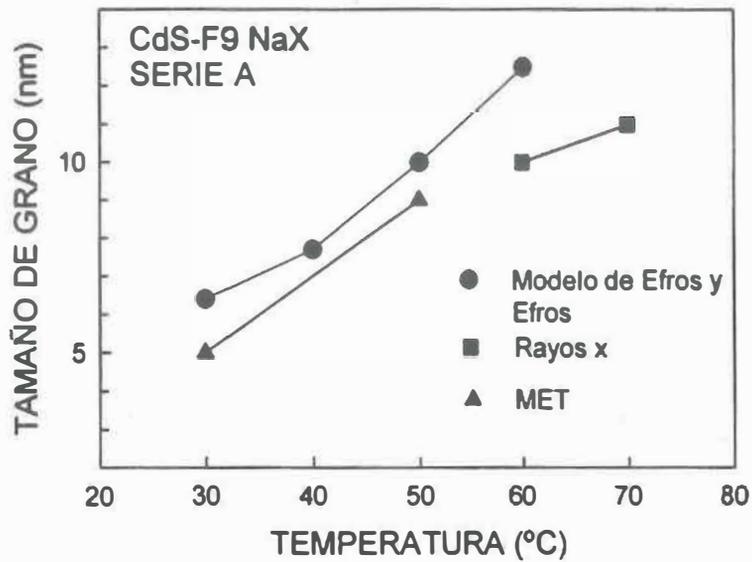


Figura 17.

Comparación de los tamaños de grano teórico y experimental del CdS de la serie A como función de la temperatura .

III.3. Serie B de CdS-F9NaX.

Se obtuvieron seis muestras de CdS-F9NaX utilizando el sistema de reacción B, variando sólo la temperatura de reacción, las cuales fueron 25°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C y 70°C. La justificación para hacer esta nueva serie fue el tratar de aislar el CdS en forma de aglomerados dentro de la zeolita y no mezclado con las demás especies como ocurrió en las muestras de la serie A. Uno de los resultados obtenidos al estudiar la serie A fue que la concentración de CdS en la zeolita es factor predominante para la formación de las diferentes especies. Así, en esencia, el cambio con respecto al sistema de reacción A, fue quitar el exceso de iones de cadmio de la reacción, esto es, tratar de dejar los iones de cadmio que se hubieran intercambiado por los iones sodio de la zeolita en una hora y eliminar los que se encontraran en solución fuera de la zeolita. A continuación se dan los resultados experimentales encontrados al efectuar este cambio.

En la figura 18 se nota la variación de color dependiendo de la temperatura de reacción y si la comparamos con la figura 7, se pueden ver cambios en el color de una serie a otra. La serie B presenta, también, colores de anaranjado y amarillo para las muestras de más alta temperatura, pero con respecto a las muestras de la serie A obtenidas a la misma temperatura, es de mucho más baja tonalidad. Estos resultados nos indican que se ha logrado disminuir la cantidad de CdS formado en la zeolita. Este cambio de tonalidad puede asociarse a una menor concentración de CdS.

En la figura 19 se grafican los espectros de absorción de las muestras de la serie B. Los valores de la absorbancia en longitudes de onda mayores al borde de absorción

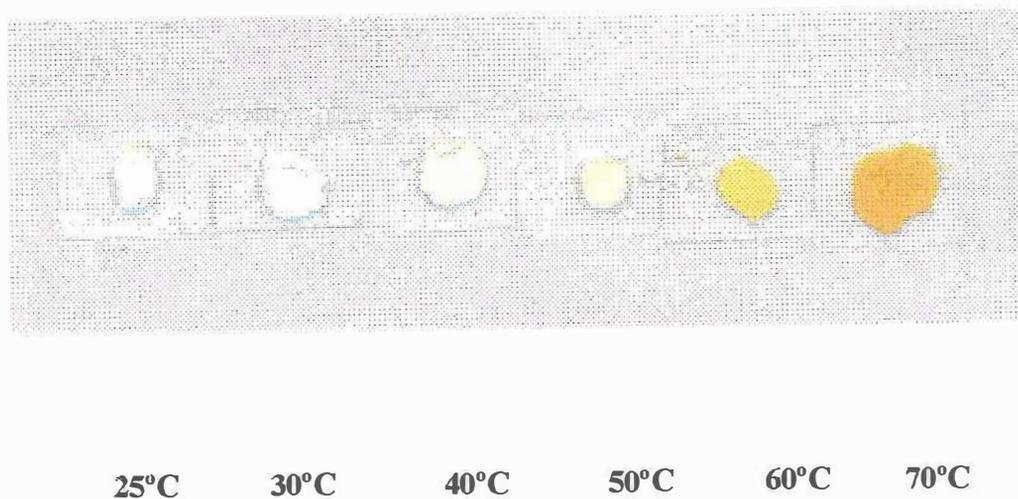


Figura 18. Color presentado por cada una de las muestras de CdS-F9NaX de la serie B, obtenidas a varias temperaturas de reacción.

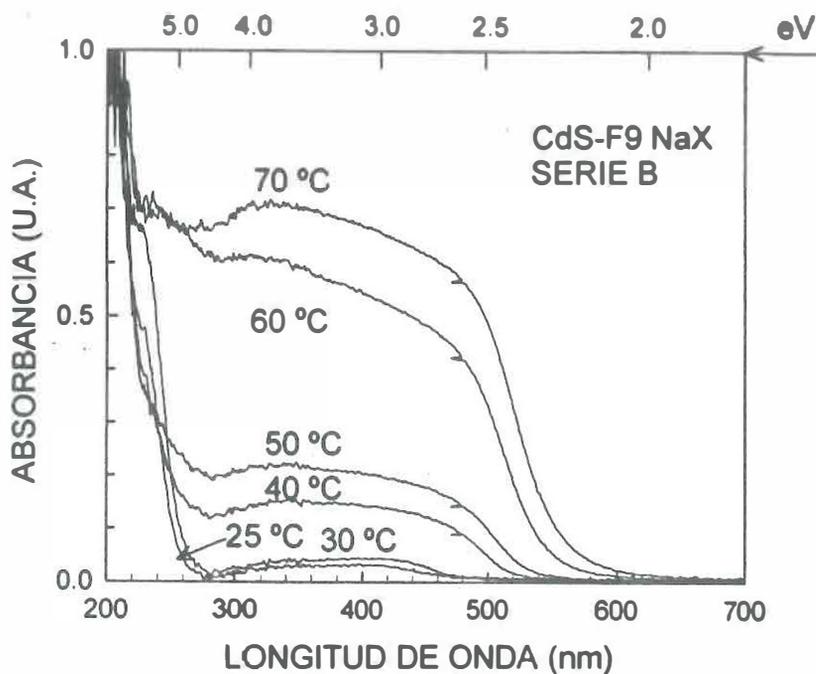


Figura 19.

Espectros de absorción por reflectancia difusa de las muestras CdS-F9 NaX de la serie B preparadas a varias temperaturas.

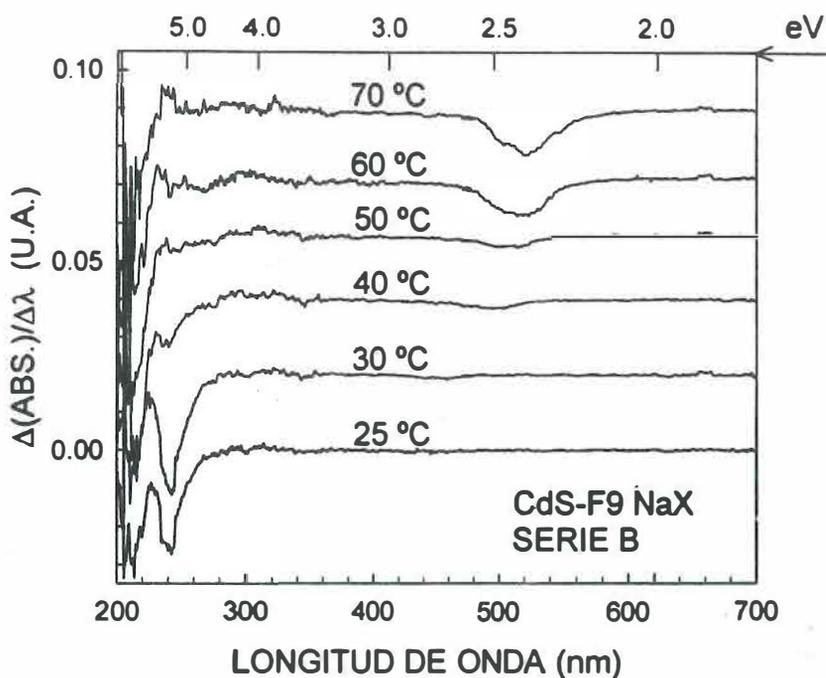


Figura 20.

Espectros de la derivada numérica de los espectros de absorción por reflectancia difusa de las muestras CdS-F9 NaX de la serie B, preparadas a varias temperaturas.

son considerablemente menores a los valores observados en los espectros de la serie A. Esto también se asocia a una menor cantidad de CdS en la zeolita. Las muestras de 40°C a 70°C presentan la transición característica de los agregados o CdS en bulto, apenas perceptible en la muestra de 40°C y poco pronunciada para las muestras de 50, 60 y 70°C. Las muestras de 30°C y de 25°C sólo producen la transición atribuida a los aglomerados de CdS a 240 nm.

Las transiciones descritas en la figura anterior se visualizan más claramente en la figura 20, que corresponde a la derivada numérica de los espectros de absorción. Para el caso del espectro de la muestra de 25 y 30 °C se puede observar una línea recta horizontal hasta llegar cerca de los 240 nm, en donde se presenta la absorción producida sólo por los aglomerados.

Todas las muestras se han mantenido sin cambios de color aparentes durante meses de almacenamiento, probando así su estabilidad a las condiciones del medio ambiente.

Siguiendo el mismo procedimiento de caracterización que para el caso de la serie A, a partir de los espectros de absorción, se obtuvieron las variaciones del borde de absorción y del tamaño de los cristales de CdS que forman los agregados con respecto a la temperatura de reacción. Estos resultados se muestran en las figuras 21 y 22.

En la figura 21 podemos ver que el borde de absorción del CdS se corre hacia el azul al disminuir la temperatura de reacción. La diferencia entre los valores encontrados para la muestra de 40°C y la de 70°C es la misma para las dos series (0.14 eV). Es decir, este sistema de reacción además de permitirnos aislar los aglomerados de CdS,

nos mantiene la misma variación del borde de absorción de los agregados de CdS

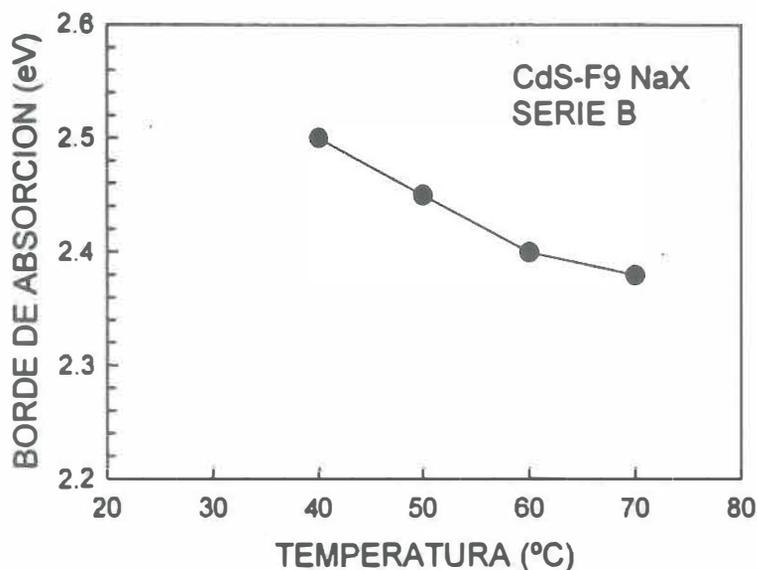


Figura 21. Variación del borde de absorción del CdS de la serie B como función de la temperatura .

obtenida en la serie A. Ante todo, debemos hacer notar que estos resultados nos indican que se formaron agregados, aunque en menor concentración que en la serie A. Además, se comprobó con esto que es suficiente la cantidad de iones de cadmio que logran entrar y estabilizarse dentro de la zeolita para formar los agregados de CdS, así como para aislar a los aglomerados, solamente dependiendo de la temperatura de reacción.

La gráfica del tamaño de grano de las muestras de la serie B (figura 22), calculado también con el modelo de Efron y Efron, presenta un comportamiento muy parecido a la de las muestras de la serie A. El tamaño de grano va aumentando a medida que se va incrementando la temperatura de reacción. Para el caso de la serie B, el tamaño varió de 8 a 20 nm. De acuerdo al modelo teórico también en este caso se están obteniendo cristales nanométricos de CdS en las zeolitas.

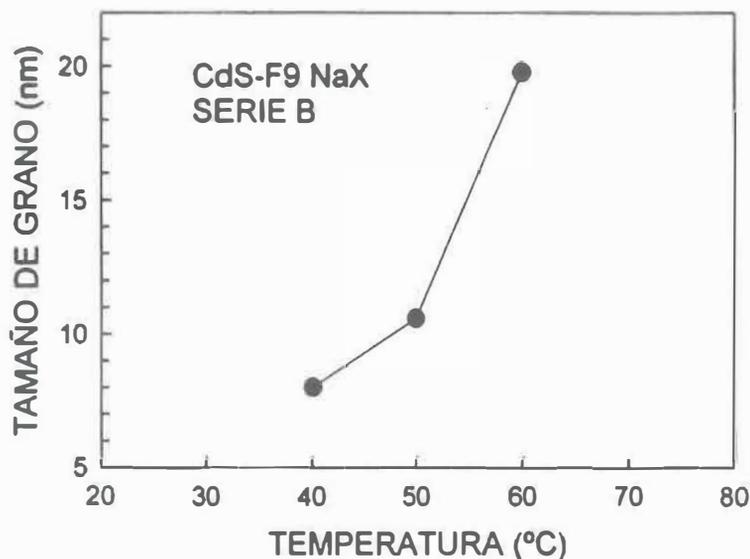


Figura 22. Variación del tamaño de grano del CdS de la serie B como función de la temperatura .

Los espectros de difracción de rayos x de las muestras de la serie B se grafican en la figura 23. En todos los espectros aparecen los picos de difracción de la zeolita F9. La señal del CdS no es apreciable en estos espectros, debido a la baja concentración de agregados de CdS en las zeolitas. Sólo en el espectro de la muestra de 70°C se observan unos cambios muy ligeros alrededor de 27° en donde se encuentra el pico producido por los planos (002) del CdS hexagonal. Esta es la única evidencia de la formación de agregados de CdS en estas muestras. Por consiguiente, estos espectros de difracción no permitieron determinar el tamaño de los cristales de CdS.

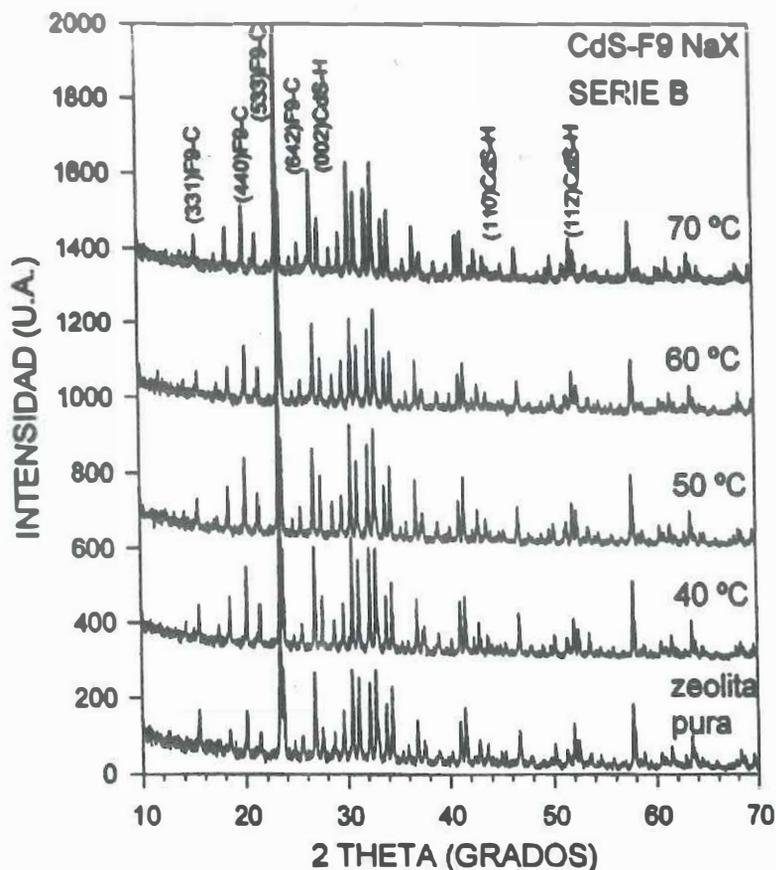


Figura 23. Espectros de difracción de Rayos X de CdS-F9 NaX de la serie B preparadas a varias temperaturas.

Los resultados de difracción de rayos x se pueden constatar al observar las imágenes de MEB en la figura 24. En éstas, sólo la muestra de 70 °C presenta agregados de un tamaño lo suficientemente visibles para notarlos, como puntos brillantes muy pequeños.

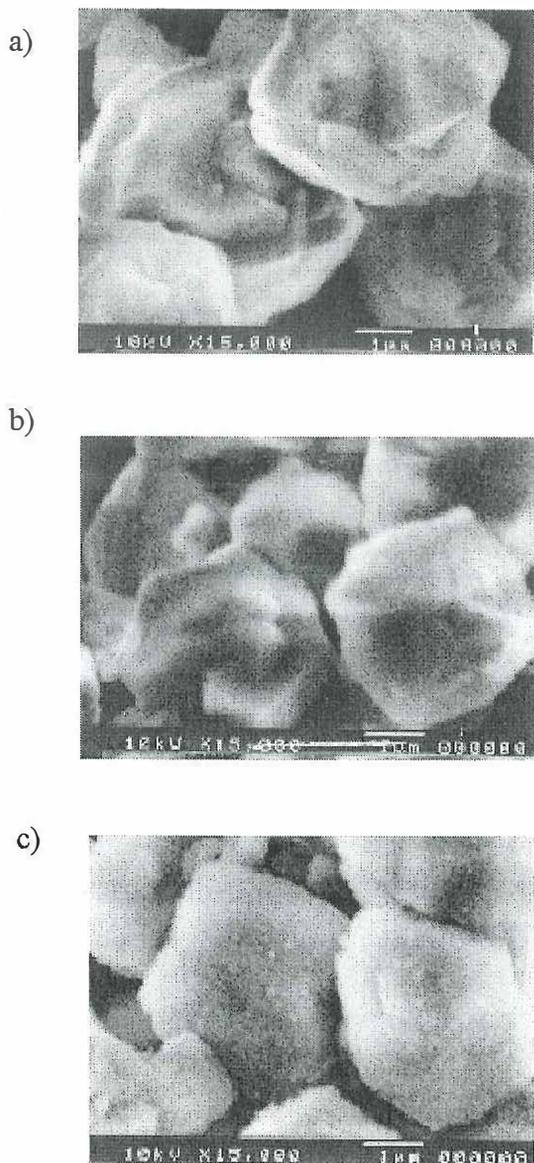


Figura 24. Fotografías de Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras de la serie B , obtenidas a la temperatura de reacción: a) 30°C, b) 50°C y c) 70°C.

En la figura 25 se presenta la fotografía de TEM de la muestra de 30°C y no se ve la presencia de agregados.

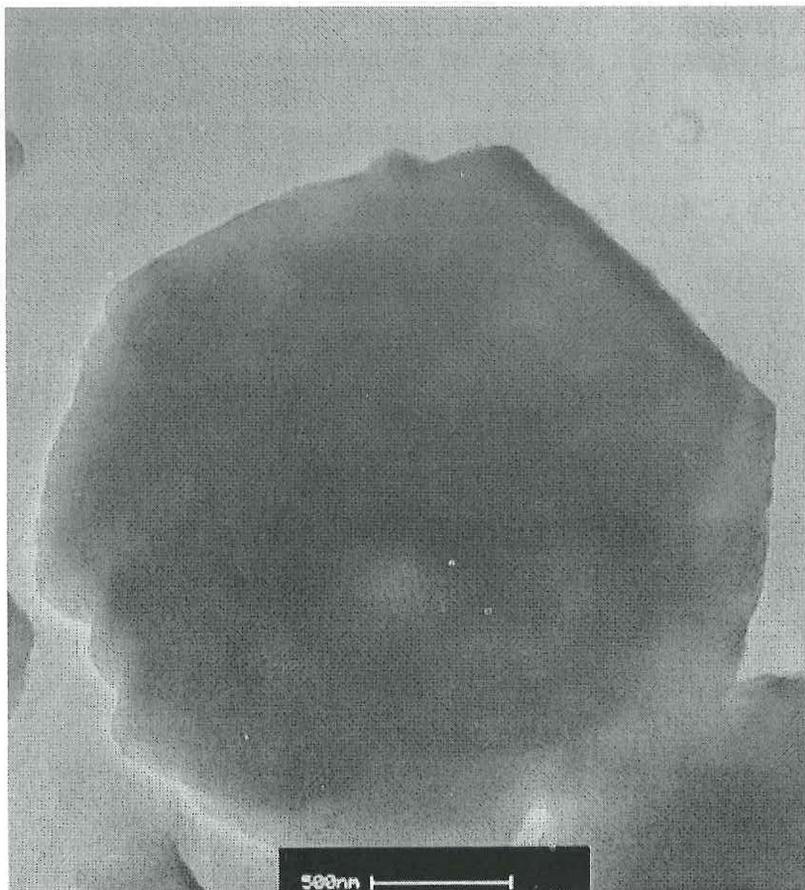


Figura 25. Fotografía de Microscopía electrónica de transmisión de la muestra de CdS-F9NaX de la serie B obtenida a 30°C.

La muestra de 30°C de la serie A si presenta los agregados los cuales se ponen en evidencia claramente por absorción óptica, y es posible verlos en la fotografía de MET. En cambio en la muestra de 30°C de la serie B no hay evidencia de la presencia de agregados por absorción óptica. Efectivamente, por MET se demuestra la ausencia de los agregados en los microcristales de las zeolitas. Por consiguiente, todas las técnicas de caracterización son consistentes y comprueban que las muestras de 25°C y 30°C contienen sólo la forma de aglomerado de CdS en su interior.

III.4. Serie C de CdSe-F9NaX

Esta serie se llevó a cabo utilizando condiciones de reacción similares a las de la serie A. Se estudió la influencia que puede provocar cambiar el anión en la síntesis del composito. Aunque el ion de selenio no es mucho más grande que el ion de azufre (1.84 Å y 1.98 Å, respectivamente) debe tomarse en cuenta dadas las dimensiones de la entrada a las jaulas β (2.2 Å). La inestabilidad de los iones de selenio en solución acuosa es otro factor importante en la síntesis de los materiales compositos de CdSe-F9NaX. Se realizaron varias series de muestras variando diferentes parámetros de la reacción. Lo que encontramos fue un comportamiento azaroso en cuanto a la obtención de los agregados, superaglomerados y aglomerados. La serie denominada C fue la que presentó un mejor comportamiento en cuanto a la obtención de algunas de las especies de CdSe en las zeolitas. La influencia de la temperatura de reacción fue marcada en la síntesis de los agregados de CdSe en la zeolita.

En la figura 26, se muestran los diferentes colores que tomaron los materiales de esta serie dependiendo de la temperatura de reacción, que van desde el blanco hasta varias tonalidades rojas.

Las muestras que se obtuvieron de 25°C a 40°C fueron de color blanco como la zeolita, y en el rango de absorción estudiado (800-200 nm) son transparentes. A medida que la temperatura varió de 90°C a temperaturas más bajas, el borde de absorción que corresponde a los agregados se fue recorriendo hacia el azul, como se observa en la figura 27. Este comportamiento es efecto del tamaño de los cristales que forman a los agregados. A menor temperatura de reacción el tamaño de esos cristales es más pequeño.

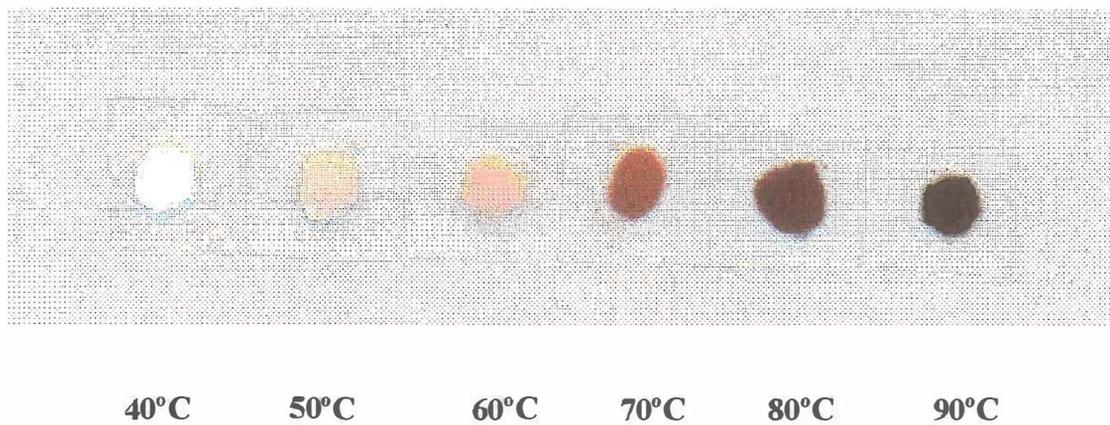


Figura 26. Color presentado por cada una de las muestras de CdSe-F9NaX de la serie C obtenidas a varias temperaturas de reacción.

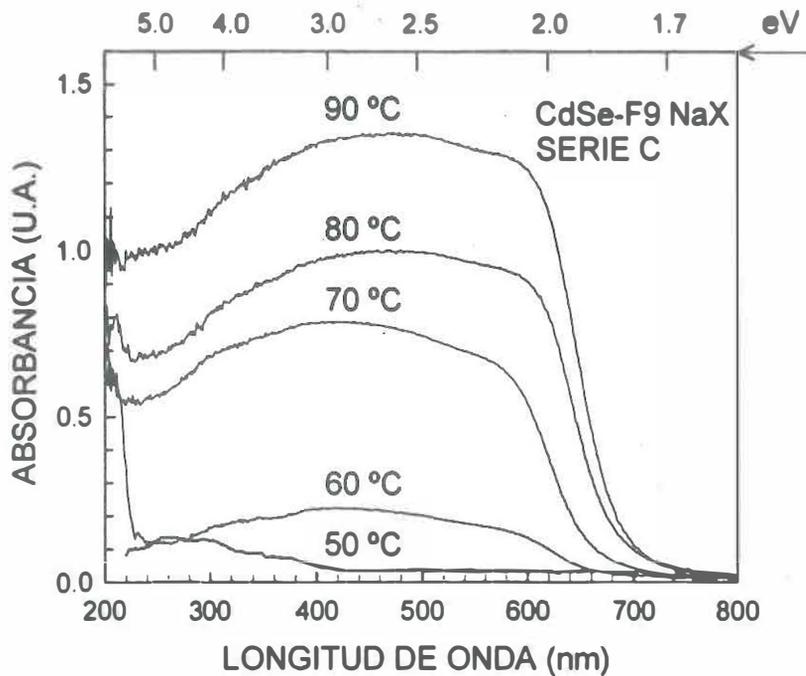


Figura 27 Espectros de absorción por reflectancia difusa de las muestras CdSe-F9 NaX de la serie C preparadas a varias temperaturas.

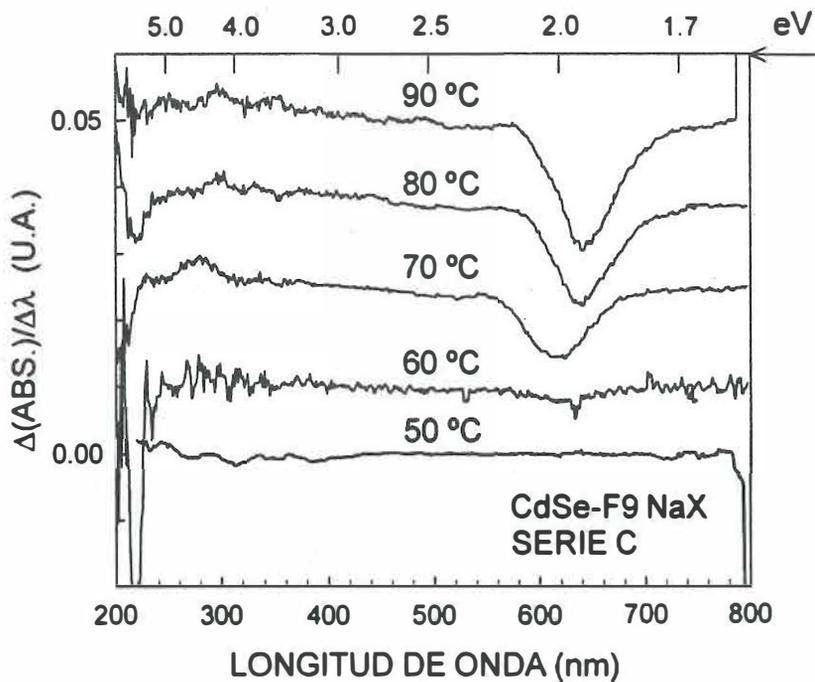


Figura 28. Espectros de la derivada numérica de los espectros de absorción por reflectancia difusa de las muestras CdSe-F9 NaX de la serie C, preparadas a varias temperaturas.

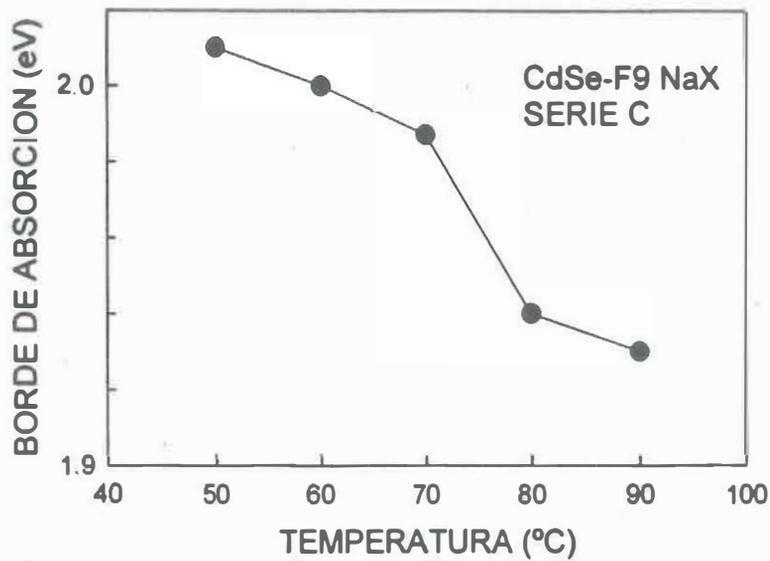


Figura 29. Variación del borde de absorción del CdSe de la serie C como función de la temperatura .

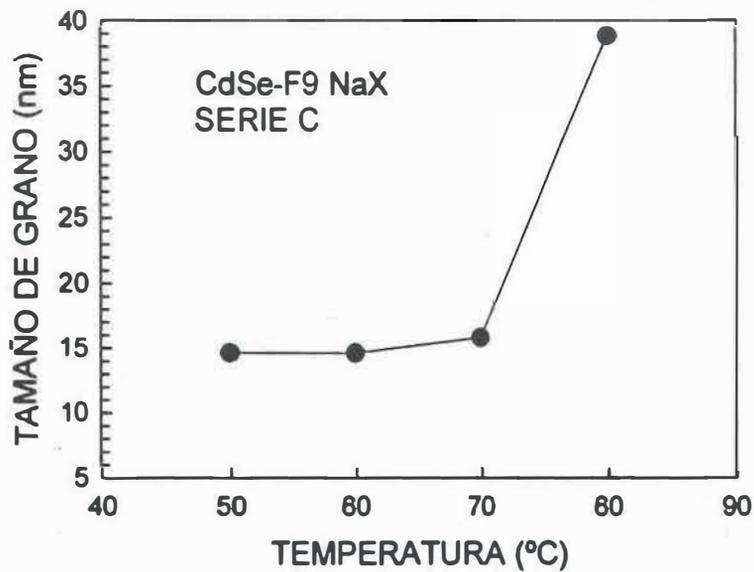


Figura 30. Variación del tamaño de grano del CdSe de la serie C como función de la temperatura .

El espectro de la muestra de 50°C presenta un borde de absorción poco definido alrededor de los 400 nm, característico de los superaglomerados. A partir de la muestra de 60°C y hasta la de 90°C encontramos bordes de absorción alrededor de los 650-700 nm, los cuales corresponden a los agregados de CdSe.

La derivada numérica de los espectros de absorción se grafica en la figura 28. A partir de estos espectros se determinó la brecha de los agregados de CdSe. El espectro de la muestra de 50°C tampoco presenta muy bien definida la transición de los superaglomerados de CdSe alrededor de los 400 nm.

Es muy notorio el cambio que ocurre en la brecha y en el tamaño de grano entre la muestras de 70°C y la de 80°C (figuras 29 y 30), fenómeno que no se presentó en ninguna de las series de CdS en zeolitas, en las cuales el cambio en las propiedades fue gradual. Sin embargo, fue posible determinar un rango de brechas, por lo cual estos materiales también resultaron materiales de brecha sintonizable, en el rango de 1.93-2.13 eV.

Los resultados de difracción de rayos x para esta serie de muestras se presentan en la figura 31. Como en los casos anteriores, los espectros de difracción de los compositos van variando a medida que aumenta la temperatura de la reacción de síntesis. A partir de la muestra de 70°C de CdSe-F9NaX, las regiones alrededor de 26° y 42° se modifican, apareciendo los picos de difracción del CdSe hexagonal, correspondiendo a los planos (002) y (110), respectivamente (en el apéndice A se encuentra el patrón del espectro de difracción del CdSe hexagonal en polvo).

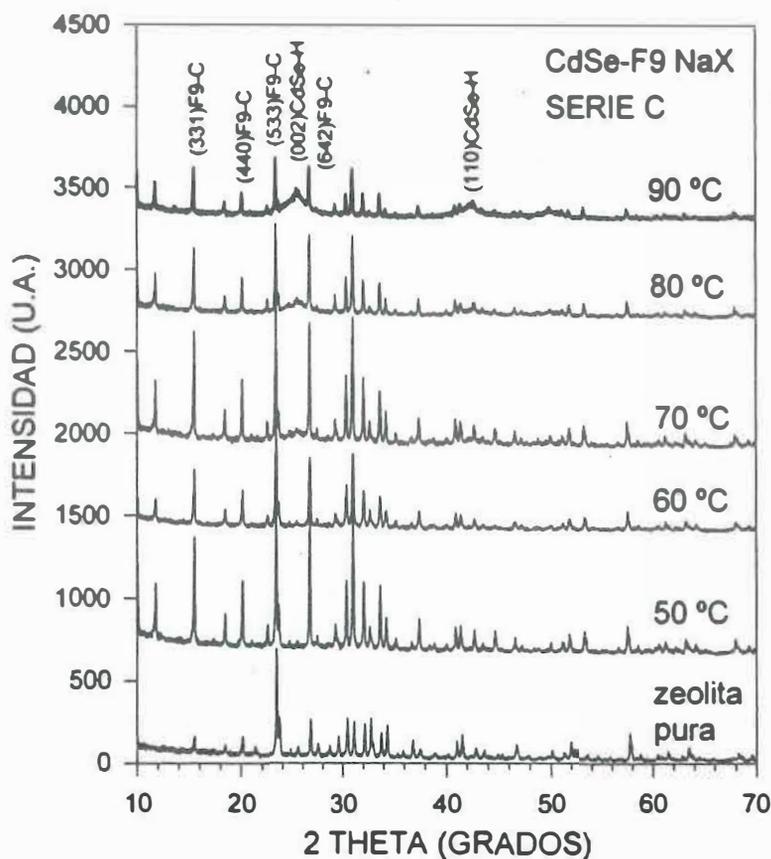


Figura 31. Espectros de difracción de Rayos X de CdSe-F9 NaX de la serie C preparadas a varias temperaturas.

La figura 32 muestra las imágenes de MEB de las muestras de 40, 50 y 80°C. En las imágenes de las muestras de 40 y 50°C no es posible apreciar los agregados de CdSe. En el caso de la muestra de 80°C, se aprecia una gran cantidad de agregados de CdSe emergiendo de la zeolita. A diferencia de los agregados de CdS de las series anteriores, en este caso los agregados de CdSe presentan una distribución muy heterogénea.

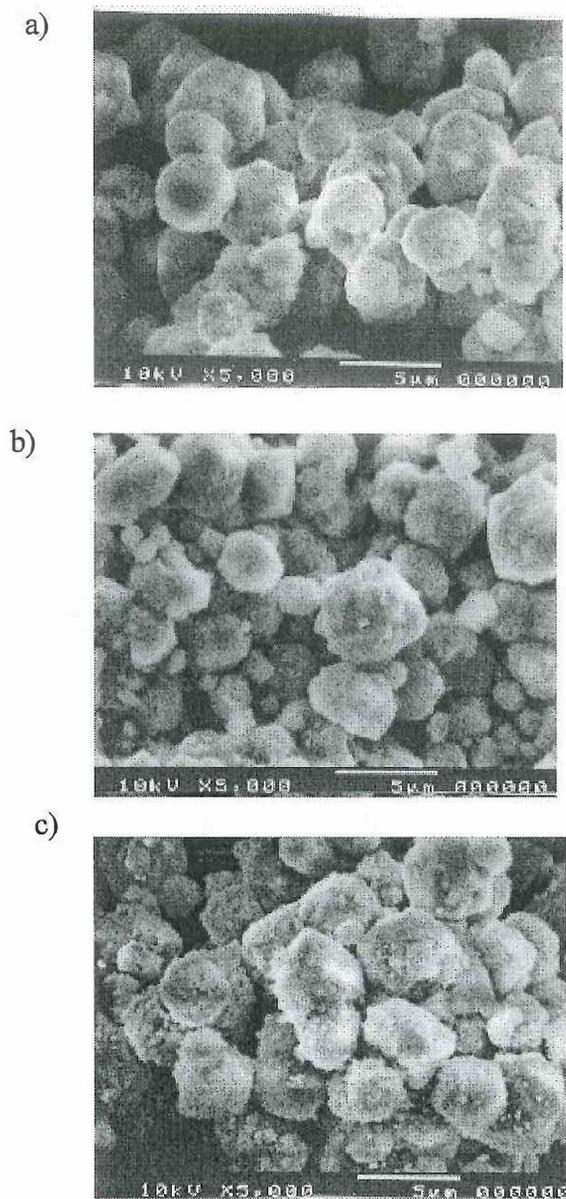


Figura 32. Fotografías de Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras de CdSe-F9NaX de la serie C, obtenidas a las temperaturas de reacción: a) 40°C, b) 50° C y c) 80°C.

En la figura 33 se presenta una fotografía de TEM, donde se muestra un acercamiento a un microcristal de zeolita, en el cual se encuentra emergiendo un agregado de CdSe. Este agregado está formado de nanocristales de CdSe que se aprecian fácilmente. El tamaño de grano calculado a partir de esta figura fue de 9 nm. Este valor experimental para los cristales de CdSe de esta muestra se encuentra por debajo de los aproximadamente 15 nm dado por el modelo de Efros y Efros.



Figura 33. Fotografía de Microscopía electrónica de transmisión de la muestra de CdSe-F9NaX de la serie C, obtenida a 50°C. La parte completamente negra de la izquierda de la fotografía corresponde a la zeolita y lo que continúa define al agregado formado por nanocristales.

Se realizaron estudios de fotoluminiscencia para cuatro muestras de la serie A. Los espectros que se muestran en la figura 34 fueron obtenidos a temperatura ambiente, y fueron excitados con luz de longitud de onda de 200 nm. Las cuatro muestras corresponden a las de 30°, 40°, 50° y 70°C. Todas las muestras presentaron luminiscencia. Se observó la luminiscencia de los superaglomerados y los agregados.

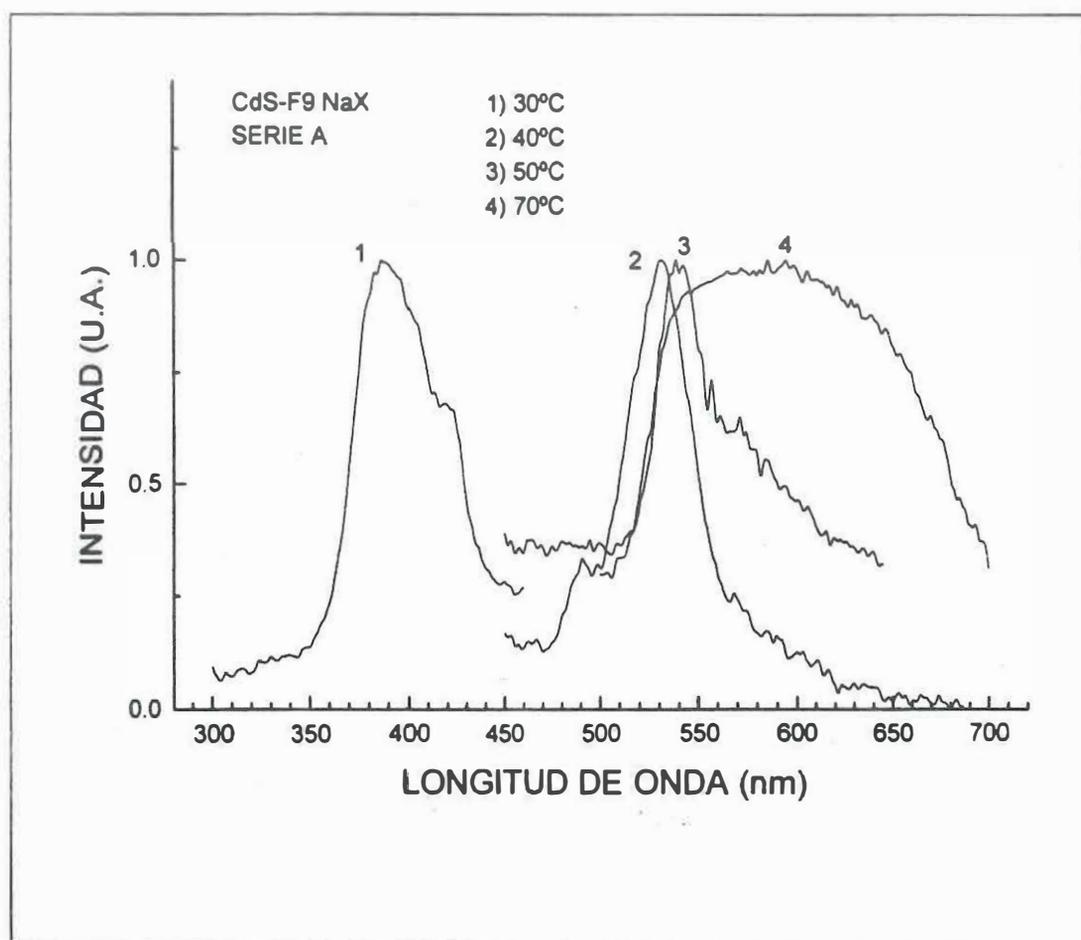


Figura 34. Espectros de fotoluminiscencia de las muestras de 1) 30°C, 2) 40°C, 3) 50°C y 4) 70°C de la serie A de CdS-F9NaX

Los espectros fueron normalizados a la máxima intensidad. La muestra de 30°C presenta una banda centrada de emisión a 390 nm. Esta es la fotoluminiscencia típica de los superaglomerados de CdS en zeolitas, de acuerdo a lo reportado por Chen Wei, *et al.*, y Wang Ying, *et al.* Se presenta un pequeño hombro a 420 nm. Las muestras de 40°C y 50°C presentan un pico máximo de emisión a 530 y 540 nm, respectivamente. Mientras que la muestra de 70°C presentó una banda más ancha centrada en aproximadamente 590 nm. La fotoluminiscencia de las muestras de 40, 50 y 70°C se puede asociar a las emisiones del CdS en forma de bulto (agregados).

Para resumir en la tabla 1, se presentan los datos obtenidos de las nanopartículas de CdS y CdSe sintetizados en este trabajo de tesis.

Tabla I. Especies de nanopartículas de CdS y CdSe obtenidas.

Especies	Serie A Muestras (°C) CdS	Serie B Muestras (°C) CdS	Serie C Muestras (°C) CdSe	Tamaño de los Cristales en nm (Muestra)	% en peso del CdS o del CdSe en la zeolita [*1, *2]	Bordes de absorción nm (eV)	Picos max. De Emisión (Exec. 200 nm) nm
Agregados	30, 40, 50, 60, 70	40, 50, 60, 70	60, 70, 80, 90	5 (30, serie A) 11 (70, serie A) 9 (50, serie C)	20	490-530 (2.53-2.34)	590
Superaglomerados	25, 30	-----	50	-----	4±1	340 (3.64)	390
Aglomerados	25, 30	25, 30	-----	0.5 [*1]	1	240 (5.16)	-----

*1 N. Herron, Y. Wang, M. Eddy, G. Stucky, D. Cox, K. Moller and T. Bein, 1989, "Structure and Optical properties of CdS superclusters in zeolite hosts", J. Am.Soc. 111, 530-540.

*2 W. Chen, Z. Lin, Z. Wang and L. Lin, 1996, "Some new observation and optical properties of CdS clusters in zeolite-Y." Solid State Commun. 100 (2): 101-104.

IV. DISCUSION

El nuevo método de síntesis de nanopartículas de sulfuro de cadmio (CdS) y selenuro de cadmio (CdSe) en zeolitas sintéticas, específicamente la tipo faujasita F9 NaX es sencillo y eficiente, fácil de realizar en un laboratorio con poca infraestructura, en comparación a otros existentes, donde se hace necesario el uso de sistemas de alto vacío y sistemas de reacción más complicados.

Las nanopartículas obtenidas de CdS y CdSe en zeolitas, (CdS-F9NaX y CdSe-F9NaX), son estables al medio ambiente, es decir, al estar en contacto con el aire y la humedad, no cambian de color ni tampoco las características que presentan al estudiarlas por varias técnicas, por ejemplo, absorción óptica, difracción de rayos x o microscopía electrónica.

En nuestro método de síntesis utilizamos la tiourea (H_2NCSNH_2) en vez del ácido sulfhídrico (H_2S), como fuente de los iones de azufre (S^{2-}). En la mayoría de los trabajos reportados en la literatura utilizan al H_2S . Este ácido es difícil de manejar, se necesitan usar soluciones frescas, es neurotóxico y actualmente está prohibido su uso en varios países. Nosotros encontramos el sustituto de esa fuente de iones de azufre, la tiourea, que no presenta esas desventajas. Además nos permite obtener materiales estables al medio ambiente, lo que no sucede para el otro caso.

Otra ventaja de este nuevo método es el tiempo necesario para la obtención del producto, que es de 3 horas. Cuando el tiempo promedio reportado en la literatura es de 24 horas.

La temperatura de reacción máxima usada fue de 90 °C, ya que la síntesis se realiza en solución acuosa. El rango de temperatura fue de 25 a 90 °C. No se necesita de calcinar la

zeolita (para lo cual se usa una temperatura alrededor de los 400 °C), lo cual trae un ahorro energético en la síntesis.

De las condiciones de reacción, la temperatura de reacción resultó ser un parámetro muy importante para la obtención de las nanopartículas de CdS y CdSe en zeolitas, debido a que nos determinó la cantidad del semiconductor formado en la zeolita.

Se obtuvieron tres especies diferentes de nanopartículas de CdS o de CdSe: los aglomerados, los superaglomerados y los agregados. Los tres están relacionados con la cantidad del compuesto semiconductor en la zeolita. De acuerdo a Herron *et al.*, y Chen *et al.*, para CdS si la concentración del semiconductor en la zeolita es de 1 % en peso de CdS se obtienen solamente los aglomerados. A una concentración de 4 ± 1 % en peso, se forman los superaglomerados. En el rango de 5 a 20 % en peso se encuentran mezclas de las especies. Por arriba de ese 20 % predominan los agregados. Para las muestras obtenidas por este nuevo método, cabe esperar que el rango de porcentaje en peso reportado para las distintas especies sea el mismo, dado que las propiedades que se estudian de nuestras muestras con respecto a las reportadas son muy similares.

Por microscopía electrónica de barrido y de transmisión observamos a los agregados, cuyas imágenes no habían sido antes reportadas. Estos agregados son policristalinos y se encuentran emergiendo hacia la superficie de la zeolita, variando en tamaño y cantidad dependiendo de la muestra de que se trate. En las muestras que presentan los aglomerados y los superaglomerados solamente se pueden ver los microcristales de la zeolita, ya que éstos se encuentran dentro de la zeolita y no se observan.

Mediante difracción de rayos x pudimos encontrar que los cristales que forman los agregados son de estructura hexagonal, tanto si se trata de CdS como si se trata de CdSe. Los aglomerados y superaglomerados, debido a su baja concentración, no se detectaron por este método, y sólo fue posible observar los picos correspondientes a la zeolita.

Una de las técnicas que nos permitió detectar y evidenciar la presencia de cada una de las especies fue la de absorción óptica por reflectancia difusa. Se obtienen espectros de absorción en el UV/Vis característicos para los aglomerados, los superaglomerados y los agregados. En la figura 3, se pueden observar estos espectros tomados de la literatura y compararlos con los que se obtuvieron para las series de muestras de este trabajo.

Por el método de síntesis para la serie A de CdS-F9NaX, con tiempo de intercambio iónico de 15 minutos, se obtuvieron los agregados en las muestras de 30, 40, 50, 60 y 70 °C. Todas presentan el espectro característico de los agregados. El borde de absorción presentó corrimientos hacia el azul a medida que la temperatura de reacción fue disminuyendo, en un rango de 2.53 a 2.34 eV (490 a 530 nm). Los agregados de CdS en las zeolitas tienen las propiedades del CdS en bulto. El corrimiento del borde de absorción de los agregados de CdS hacia mayores energías se asocia a la reducción del tamaño de grano de los agregados lo cual es un efecto del tamaño de la partícula. Es un resultado de la mecánica cuántica que cuando se reducen las dimensiones del sistema, las energías de los estados electrónicos se corren a valores mayores. Estos materiales obtenidos pueden aprovecharse como materiales de brecha sintonizable, lo que es difícil de producir con el mismo tipo de compuesto semiconductor en forma de película delgada o de bulto.

El tamaño de los cristales de CdS en los agregados fue de 5 nm para la muestra de 30 °C y de 11 nm para la muestra de 70 °C, lo cual nos demuestra que trabajamos con nanopartículas.

La muestra de 30 °C de la serie A, también presenta en su espectro los bordes de absorción de los superaglomerados y de los aglomerados de CdS a 3.64 y 5.16 eV (340 y 240 nm), respectivamente. Esto es, en la muestra de 30 °C coexisten los aglomerados, los superaglomerados y los agregados.

El mayor corrimiento del borde de absorción para los superaglomerados y aglomerados de CdS se puede interpretar como una reducción del tamaño de los cristales de CdS hasta el tamaño del orden de las cavidades de las zeolitas (sodalitas, diámetro 0.66 nm). Cuando los cristales que se encuentran dentro de las cavidades interactúan se produce un corrimiento hacia el rojo. Aquí puede haber dos interpretaciones, como se había comentado en el capítulo I: a) de acuerdo a Herron, *et al.*, 1989, los aglomerados y superaglomerados de CdS tienen una estructura diferente a la del CdS en volumen (hexagonal) y en este caso la diferencia en la estructura contribuye al corrimiento del borde de absorción (el hecho de que una estructura cristalina tenga diferente brecha que otra se interpreta como que los electrones de valencia están más fuertemente ligados en las estructuras con una brecha más grande). b) de acuerdo a W. Chen, *et al.*, 1996, a los aglomerados y superaglomerados tienen la misma estructura que los cristales de CdS, pero con un tamaño suficientemente pequeño para que la brecha corresponda a los valores observados experimentalmente, es decir, ellos consideran que la estructura del sulfuro de cadmio en volumen se mantiene en estos nanocristales de CdS, en este caso el corrimiento es sólo un efecto de tamaño.

La serie B para CdS-F9NaX, con un tiempo de intercambio de una hora y eliminación de los iones de cadmio en exceso, fue más selectiva que la serie A.

Se aislaron los aglomerados de CdS en las muestras de 25 y 30 °C de la serie B, con un borde de absorción de 5.16 eV (240 nm). Este es un resultado muy importante. Debido a que no hay reportes de que se hayan obtenido aglomerados de CdS estables al medio ambiente.

Las muestras de 40, 50, 60 y 70 °C de la serie B presentaron los agregados de CdS, los cuales produjeron bordes de absorción con corrimientos en un rango que fue de 2.5 a 2.38 eV (496 a 521 nm). Esto permite que también puedan utilizarse como materiales de brecha sintonizable.

En la serie C para CdSe-F9NaX, la cual se hizo para estudiar el efecto de cambiar el anión (Se^{2-} por S^{2-}), se aislaron los superaglomerados de CdSe en la muestra de 50 °C presentando un borde de absorción poco definido alrededor de 3.1 eV (400 nm).

La estructura de aglomerados no se considera presente en la serie C, debido a que ninguno de los espectros de absorción obtenidos de las muestras presenta su borde de absorción característico (alrededor de los 5.16 eV). Tal vez esto puede deberse a que el tamaño del ion de selenio (1.98 Å) es muy cercano al diámetro de la ventana de la sodalita (2.2 Å), lo que no le permite entrar tan fácilmente a la sodalita, para formar a los aglomerados de CdSe. Sin embargo, los iones de selenio pasan a la superjaula y a medida que transcurre la reacción a 50°C, va aumentando esa cantidad de Se^- debido la descomposición del Na_2SeSO_3 , penetrando también a las sodalitas hasta formar los superaglomerados.

Por microscopía electrónica de barrido y de transmisión encontramos que en las muestras obtenidas a temperaturas debajo de los 50 °C, no se presentan los agregados emergiendo a la superficie de la zeolita. En la muestra de 50 °C que por absorción óptica solamente presentó el borde de los superaglomerados, se pudieron observar en las imágenes de MEB los microcristales de las zeolitas con los puntos brillantes de los agregados. Algunas zeolitas presentan gran cantidad de ellos, otras ninguno. Esta heterogeneidad en la síntesis de CdSe estuvo presente. Uno de los factores que pudo afectar fue la inestabilidad que presentan los iones de selenio en soluciones acuosas, y que al variar la concentración de estos aniones afectó la síntesis de CdSe en las zeolitas.

El tamaño de los cristales de CdSe en la muestra de 50 °C por TEM fue de 9 nm. Esto demuestra que las condiciones de reacción utilizadas para esta serie C, fue posible sintetizar nanopartículas de CdSe.

En las muestras de 60, 70, 80 y 90 °C solamente se formaron los agregados de CdSe, que se evidencian por presentar los espectros de absorción característicos de éstos. También, los bordes de absorción se van corriendo hacia el azul a medida que la temperatura de reacción va bajando. El rango obtenido fue de 2.01 a 1.93 eV (617 a 643 nm). Por lo tanto, se establece que los compositos de CdSe-F9NaX también pueden aprovecharse como materiales de brecha sintonizable.

Los estudios de fotoluminiscencia sirvieron como un criterio adicional para comprobar la formación de los superaglomerados en la muestra de 30°C de la serie A. Además estos materiales emiten a temperatura ambiente, probando que su sensibilidad a la excitación con luz es muy buena. Esto corrobora que estos materiales compositos son aplicables a ciertos dispositivos tales como los electroluminiscentes.

Se demostró que no sólo la brecha de los materiales es sintonizable sino que también su emisión es sintonizable.

Finalmente, en esta tesis se cumplió con el cometido de la investigación, al producir las distintas nanopartículas de sulfuro de cadmio y selenuro de cadmio en zeolitas. Por medio del nuevo y sencillo método de síntesis implementado, se obtuvieron materiales estables al medio ambiente, aumentando de esta manera la potencialidad de sus aplicaciones en optoelectrónica.

V. CONCLUSIONES

- ◆ Hasta antes de esta tesis, los grupos que habían estado trabajando en la obtención de nanopartículas de CdS en zeolitas, habían utilizado técnicas bastante sofisticadas y complejas, obteniendo muestras de buena calidad pero inestables al medio ambiente. Bajo estas condiciones la caracterización y sus posibles aplicaciones se veían fuertemente limitadas. En el presente trabajo de tesis logramos por medio de una técnica no sofisticada, pero si eficiente y versátil, materiales de la misma calidad y, además, con la ventaja de que son estables al medio ambiente. Como consecuencia sus aplicaciones potenciales son más factibles.
- ◆ El hecho de haber obtenido compositos estables de CdS-F9NaX por medio de una técnica fácilmente controlable, nos permitió variar algunos de los parámetros físicos del proceso. Gracias a esto, fue posible obtener una amplia gama de muestras. Por ejemplo, se fabricaron series de muestras con alta concentración del semiconductor, obteniéndose compositos con agregados de tamaño de grano controlado y variable. También se obtuvieron series con bajas concentraciones del semiconductor cuyas propiedades físicas son dominadas por la presencia de los aglomerados.
- ◆ Los materiales fueron caracterizados usando las siguientes técnicas: absorción óptica de UV/Vis, fotoluminiscencia, difracción de rayos-x, y microscopía electrónica de transmisión y de barrido. El análisis de los resultados obtenidos nos permitió corroborar que las propiedades físicas de nuestros materiales son similares a las de los obtenidos por las otras técnicas mencionadas. Así mismo, nos permitió identificar y variar el efecto de cada uno de los componentes del composito (como agregados,

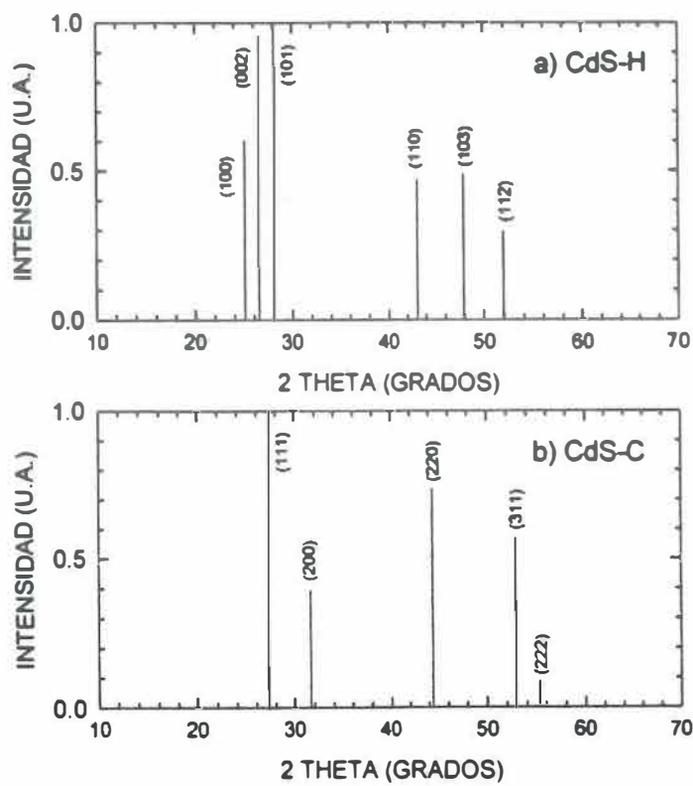
aglomerados y superaglomerados). En particular, una de las contribuciones del trabajo fue el resaltar el efecto de los agregados en las propiedades de estos materiales.

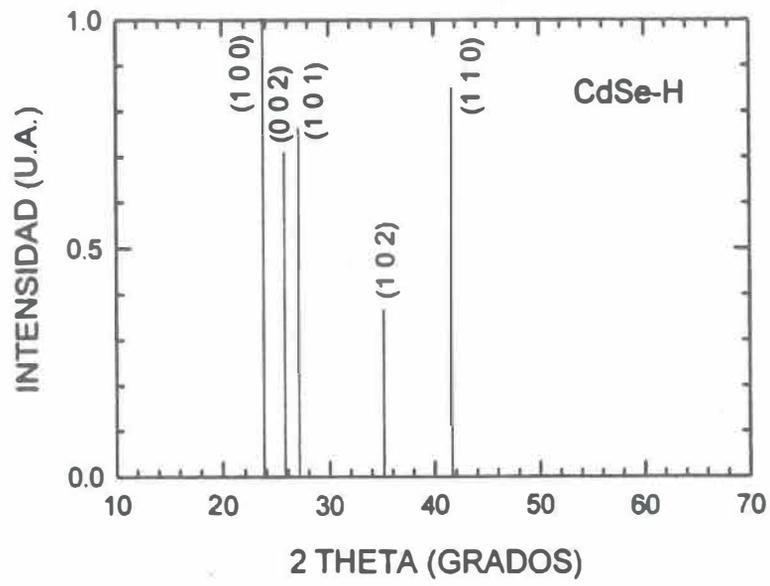
- ◆ Se intentó aplicar el mismo método para introducir CdSe en las zeolitas, pero aunque éste funciona, los compositos obtenidos son de mala calidad. Como consecuencia de los resultados obtenidos concluimos que se necesita un método alternativo para la fabricación de estos compositos con CdSe.

PERSPECTIVAS

- ◆ Estudiar las propiedades ópticas no-lineales de estos materiales.
- ◆ Obtener nuevos materiales cambiando los materiales introducidos en el proceso.

APENDICE A





LITERATURA CITADA

- Bogomolov V.N., M. S. Ivanova, V.P. Petranovskii, V. V. Poborchii, V. G. Solo'ev, and S. I. Shagin. 1991. Synthesis and optical and photoelectric properties of three-dimensional superlattices of CdS clusters in type A and X zeolites. *Pis'ma Zh. Tekh. Fiz.* 17 (17-41): 403-404.
- Chen Wei, Z. Lin, Z. Wang, and L. Lin. 1996. Some new observation on the formation and optical properties of CdS clusters in zeolite-Y. *Solid State Commun.* 100 (2): 101-104.
- Chen Wei, Z. Lin, Z. Wang, and L. Lin. 1996. New observation on the luminescence of CdS clusters in zeolite-Y. *Solid State Commun.* 101 (5): 371-375.
- Chen Wei, Z. Lin, Z. Wang, Z. Lin, J. Qian and L. Lin. 1996. New observation on the formation of PbS clusters in zeolite-Y. *Appl. Phys. Lett.* 68 (14): 1990-1992
- Efros , Al. L. and Efros, A., 1982. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. *Sov. Phys. Semicond.* 16 (7): 772-775
- Flewitt P. E. J. and Wild R K. 1994. "Physical methods for materials characterization". IOP Publishing Ltd. Primera edición. Great Britain. 517 .
- Herron Norman, Ying Wang, M. M. Eddy, G. D. Stucky, D. E. Cox, K. Moller, and T. Bein. 1989. Structure and optical properties of CdS superclusters in zeolite hosts. *J. Am. Chem. Soc.* 111: 530-540.

- Ishida Hatsuo. 1994. "Characterization of composite Materials". Butterworth-Heinemann. Primera edición. USA.
- Nair M. T. S. and Nair P. K., Pathirana H. M. K. K. , Zingaro R. A. and Meyers E. A., 1993. CdSe thin films: Chemical deposition using N, N-dimethyl selenourea and ion exchange reactions to modify electrical conductivity. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, 10:2987-2994.
- Padmanabha S. H., Rangarajan N. and Murali K. R., 1995. Influence of substrate temperature on the structural and optical properties of CdSe thin films. *Phys. stat. sol. (a)* 148, K77-K79.
- Pankove J.I. 1971. "Optical processes in semiconductors." Dove Publication, New York.
- Potter B. G. Jr. and Simmons J. H., 1990. Quantum-confinement effects in CdTe-glass composite thin films produced using rf magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.* 68, 1218-1224.
- Ramírez-Bon R., Sandoval-Inda, N. C, Espinoza-Beltrán F. J., Sotelo-Lerma M., Zelaya-Angel O. and Falcony C. 1997. Structural transition of chemically deposited CdS films on thermal annealing. *J. Phys: Condens. Matter.* 9: 1-8
- Rossetti R. , R. Hull, J. M. Gibson, and L. E. Brus. 1985. Excited electronic states and optical spectra of ZnS and CdS crystallites in the 15 to 50 Å size range: Evolution from molecular to bulk semiconducting properties. *J. Chem. Phys.* 82 (1):552-559.

- Sibilia John P. 1988. "A guide to materials characterization and chemical analysis". VCH
Primera edición. Germany.
- Smart L. y E. Moore. 1995. "Química del Estado Sólido. Una introducción". Addison-
Wesley Iberoamericana. Primera edición. México.
- Smirnova N. P., Kryukov A. I., Korzhak A..V., Eremenko A. M., Kuchmii S. A., Ogenko
V. M. 1997. Electronic spectra and photocatalytic activities of
semiconductor nanoparticles incorporated in silica matrix. J.
Molecular Structure. 408/409: 563-567.
- Sotelo-Lerma M., M. A. Quevedo-López, R. A. Orozco-Terán, R. Ramírez-Bon and F. J.
Espinoza-Beltrán. 1998. Characterization of Cd-NaX composite
material synthesized in alkaline solution. J. Phys. Chem. Solids. 59
(2): 145-149.
- Sugimoto N., A. Koiwai, S. Hyodo, T. Hioki, and S. Noda. 1995. Nonresonant third-order
nonlinear optical susceptibility of CdS clusters encapsulated in
zeolite A and X. J. Appl. Phys. Lett. 66 (8): 923-925.
- Sun T. and Seff K. 1994. Silver clusters chemistry in zeolites. Chemical Reviews 94 (4):
857-870.
- Wang Ying, N. Herron, W. Mahler, and A. Suna. 1989. Linear-and non linear-optical
properties of semiconductor clusters. J. Opt. Soc. Am. B/6 (4):
808-813.
- Wang Ying, and Norman Herron. 1990. Quantum size effects on the exciton energy of CdS
clusters. Phys. Rev. B 42 (11): 7253-7255.

Wark M., G. Schulz-Ekloff and N.I. Jaeger. 1991. Particle size and photoabsorption of NaX encapsulated CdS and PbS. *J. Catalysis Today* 8: 467-478.

Zelaya Angel O, L. Hernández, O de Melo, J. J. Alvarado, R. Lozada-Morales, C. Falcony and H. Vargas and R. Ramírez-Bon. 1995. Band-gap shift in CdS: phase transition from cubic to hexagonal on thermal annealing. *J. Vaccum* 46 (8-10): 1083-1085.

Zelaya Angel O, A.E. Esparza-García, C. Falcony , R. Lozada-Morales, and R. Ramírez-Bon. 1995. Photoluminescence effects associated with thermally induced crystalline structure changes in CdS films. *Solid State Commun.* 94 (1): 81-85.