



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"

# **UNIVERSIDAD DE SONORA**

**DIVISION DE CIENCIAS EXACTAS Y  
NATURALES**

**Departamento de Investigación en Física**

**Obtención y Estudio de Nanopartículas de  
Calcogenuros de Cobre, Plata y Cadmio-Zinc  
utilizando el método de reacción química controlada.**

**Para obtener el grado de  
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)**

**Presenta**

**Sayra Guadalupe Ruvalcaba Manzo**

**Director**

**Rafael Ramírez Bon**

**Codirector**

**Santos Jesús Castillo**

**Hermosillo, Sonora, México, Agosto 2018.**

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess



*A Manuel Manzo Figueroa y Said Saul Manzo Sanez.*

*Que me faltan. Pero siempre están.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer a toda mi familia, por su cariño y apoyo incondicional en mi preparación académica a lo largo de estos años. Un agradecimiento especial a mi madre, María Jesús, por creer en mí y comprender que para un físico el desvelo forma parte de su rutina diaria.

A mi nana Juanita y a mi tía Rosalva, que son como segunda y tercera madre ya que desde mi niñez han estado ahí para mí e indudablemente les debo mucho. A mis tíos, José Manuel, Cesar, Norberto, Horacio y a mis primos pues sus palabras de aliento me animan para seguir esforzándome.

A mi director y codirector, Dr. Ramírez Bon y Dr. Castillo, por ser guías en este trabajo de investigación.

Al Dr. Ochoa Landín y al Dr. Flores, quienes siempre me brindaron consejos para el desarrollo de este proyecto de tesis.

A la Dra. Tanori y al Dr. Larios, por su contribución para llevar a cabo la caracterización TEM de los sistemas estudiados en esta investigación. Los experimentos de microscopía electrónica fueron realizados en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión de la Universidad de Sonora.

A mis amigos físicos, que también culminan esta etapa. Me siento muy contenta por haberlos conocido. Aunque nuestros caminos se separan, los recordaré con mucho cariño, ya que compartimos incontables momentos de risas, estrés y horas de estudio.

A Temis y Patricio, por sus consejos y su amistad a lo largo de estos años.

Al DIFUS, por la oportunidad para formar parte del programa de maestría 2016-2018.

Al CONACYT, al concederme la beca de maestría para realizar esta investigación de Tesis.

GRACIAS a todos. Me faltan palabras para expresar mi gratitud por el apoyo y la confianza que he recibido. Se que aún me falta un largo camino que recorrer, pero me siento satisfecha y orgullosa por cada paso que he dado. Por lo aprendido. Por lo que me queda por aprender, ya que esto significa que habrá más retos, más sueños y sin duda más ganas para lograrlos.

Sayra G. R. Manzo

## RESUMEN

En este trabajo de investigación se propuso el estudio y una nueva ruta de síntesis para nanopartículas de calcogenuros binarios (Cobre y Plata) y ternarios (Cadmio-Zinc). En la hipótesis se supone un método de síntesis simplificado, tanto en tiempo como en reactivos con resultados efectivos que no requiera de altos costos de producción, el cual consiste en el uso de una fuente de iones calcógenos, una de iones metálicos y un agente complejante para controlar la reacción. Los parámetros tomados en cuenta en las formulaciones obtenidas fueron temperatura, concentración y tiempo de reacción. En el desarrollo del proceso de la síntesis de nanopartículas se estudiaron sus propiedades estructurales, ópticas, morfológicas, utilizando técnicas de caracterización como Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-vis) y Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS).

Los resultados obtenidos a partir de TEM mostraron las siguientes estructuras y tamaños para una nanopartícula muestra en particular:  $D(\text{Ag}_2\text{S})=14.83$  nm,  $D(\text{Cu}_2\text{S})=11.71$  nm,  $D(\text{Cu}_2\text{Se})=21.90$  nm,  $D(\text{AgTe})=15.37$  nm,  $D(\text{CuTe})=5.33$  nm,  $D(\text{CdTe})=4.42$  nm y  $D(\text{CdZnTe})=6.73$  nm. Respecto a los valores reportados en bulto se observaron corrimientos en las energías de banda prohibida de las nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{AgTe}$ ,  $\text{CuTe}$ ,  $\text{CdTe}$  y  $\text{CdZnTe}$  hacia energías mayores. Con los espectros de energía de enlace obtenidos mediante la técnica de XPS se verificó la presencia de los elementos que forman cada uno de los sistemas materiales obtenidos.

**Palabras clave:** Calcogenuros, Nanopartículas, Semiconductores, Dispositivos.

## **ABSTRACT**

In this research work is proposed the study and a new synthesis route for nanoparticles of binary chalcogenides of copper and silver and a ternary system cadmium-zinc-tellurium. Is developed a simplified synthesis method, both in time and in reagents with effective results that does not require high production costs, it consists at the use of a source of chalcogen ions, a metal ion, and a complexing agent to control the reaction. The parameters considered in the formulations obtained were: temperature, concentration, and reaction time. In the development of the nanoparticle synthesis process, their structural, optical and morphological properties were studied, using characterization techniques such as Transmission Electron Microscopy (TEM), Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-vis) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

The results obtained from TEM showed the following structures and sizes for a single nanoparticle:  $D(\text{Ag}_2\text{S}) = 14.83 \text{ nm}$ ,  $D(\text{Cu}_2\text{S}) = 11.71 \text{ nm}$ ,  $D(\text{Cu}_2\text{Se}) = 21.90 \text{ nm}$ ,  $D(\text{AgTe}) = 15.37 \text{ nm}$ ,  $D(\text{CuTe}) = 5.33 \text{ nm}$ ,  $D(\text{CdTe}) = 4.42 \text{ nm}$  and  $D(\text{CdZnTe}) = 6.73 \text{ nm}$ . Comparing the values obtained experimentally with the values reported in bulk, shifts were observed in the band gap energies of the nanoparticles of  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{AgTe}$ ,  $\text{CuTe}$ ,  $\text{CdTe}$  and  $\text{CdZnTe}$  towards higher energies. About the binding energies spectra obtained by the XPS technique, was verify the presence of the elements that were contained in the synthesized material systems.

**Keywords:** Chalcogenides, Nanoparticles, Semiconductors, Devices.

# Contenido

LISTA DE TABLAS .....	VII
LISTA DE FIGURAS .....	VIII
ABREVIATURAS Y ACRONIMOS .....	XII
INTRODUCCIÓN .....	1
<b>CAPÍTULO I: ANTECEDENTES .....</b>	<b>6</b>
<b>Física de Semiconductores .....</b>	<b>6</b>
<b>Clasificación de los materiales.....</b>	<b>6</b>
<b>Estructura cristalina.....</b>	<b>7</b>
<b>Teoría de Bandas .....</b>	<b>9</b>
<b>Clasificación de Semiconductores .....</b>	<b>14</b>
<b>Semiconductores nanoestructurados o puntos cuánticos .....</b>	<b>16</b>
<b>Densidad de estados de un semiconductor .....</b>	<b>17</b>
<b>Semiconductores de band gap directo e indirecto .....</b>	<b>19</b>
<b>Absorción óptica en semiconductores .....</b>	<b>23</b>
<b>Calcogenuros .....</b>	<b>25</b>
<b>Técnica de Caracterización .....</b>	<b>25</b>
<b>Espectroscopia UV-vis.....</b>	<b>25</b>
<b><i>Ley de Beer</i> .....</b>	<b>26</b>
<b>Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) .....</b>	<b>30</b>
<b>Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) .....</b>	<b>31</b>
<b>Técnicas de Síntesis .....</b>	<b>33</b>
<b>Físicas.....</b>	<b>34</b>
<b><i>Ablación Laser pulsado</i> .....</b>	<b>34</b>
<b>Químicas .....</b>	<b>35</b>
<b><i>Síntesis solvotermica</i>.....</b>	<b>35</b>
<b><i>Agregación química</i> .....</b>	<b>36</b>
<b>CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>37</b>
<b>Formulaciones de fuentes Calcógenas .....</b>	<b>37</b>
<b>Formulaciones.....</b>	<b>38</b>



<b>Método de síntesis: Baño químico</b> .....	42
<b>Equipamiento</b> .....	43
<b>CAPÍTULO III: RESULTADOS</b> .....	46
<b>Sulfuros</b> .....	46
<b>Nanopartículas de Ag<sub>2</sub>S</b> .....	46
<b>Nanopartículas de Cu<sub>2</sub>S</b> .....	53
<b>Seleniuro</b> .....	60
<b>Nanopartículas de Cu<sub>2</sub>Se</b> .....	60
<b>Teleruros</b> .....	66
<b>Nanopartículas de AgTe</b> .....	66
<b>Nanopartículas de CuTe</b> .....	72
<b>Nanopartículas de CdTe</b> .....	79
<b>Nanopartículas de CdZnTe</b> .....	85
<b>CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES</b> .....	93
<b>REFERENCIAS</b> .....	95
<b>APENDICE A: Desarrollos de electrodinámica</b> .....	98
<b>Ecuaciones de Maxwell</b> .....	98
<b>Desarrollos electromagnéticos</b> .....	98
<b>Potencial vectorial</b> .....	103
<b>Vector de Poynting</b> .....	105
<b>APENDICE B: Desarrollos de Mecánica cuántica</b> .....	106
<b>Regla de oro de Fermi</b> .....	106
<b>Absorción óptica en semiconductores</b> .....	111
<b>APENDICE C: Ecuación de Brus</b> .....	113
<b>APENDICE D: Difractogramas</b> .....	115
<b>APENDICE E: EDS y Tabla comparativa de Band Gaps.</b> .....	122

## LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1. Valores típicos de Resistividad</i> .....	6
<i>Tabla 2. Material de laboratorio y reactivos utilizados para la síntesis de los sistemas de nanopartículas de calcogenuros binarios y el sistema ternario.</i> .....	37
<i>Tabla 3. Formulación de nanopartículas de Ag<sub>2</sub>S.</i> .....	39
<i>Tabla 4. Formulación de nanopartículas de Cu<sub>2</sub>S.</i> .....	39
<i>Tabla 5. Formulación de nanopartículas de Cu<sub>2</sub>Se.</i> .....	40
<i>Tabla 6. Formulación de nanopartículas de AgTe.</i> .....	40
<i>Tabla 7. Formulación de nanopartículas de CuTe</i> .....	41
<i>Tabla 8. Formulación de nanopartículas de CdTe.</i> .....	41
<i>Tabla 9. Formulación de nanopartículas de CdZnTe.</i> .....	42
<i>Tabla 10. Comparativo entre distancias interplanares obtenidas experimentalmente en el espacio recíproco con una base de datos cristalográficos; e índices de Miller.</i> .....	51
<i>Tabla 11. Comparación entre distancias interplanares obtenidas experimentalmente y distancias interplanares de una referencia cristalográfica; e índices de Miller.</i> .....	57
<i>Tabla 12. Distancias interplanares experimentales y de referencia e índices de Miller de las nanopartículas de Cu<sub>2</sub>Se sintetizadas</i> .....	64
<i>Tabla 13. Comparativa entre distancias interplanares y distancias de referencia. Índices de Miller.</i> .....	70
<i>Tabla 14. Comparación entre distancias interplanares y distancias reportadas en la ficha cristalográfica PDF#07-0110 para CuTe; e índices de Miller correspondientes.</i> .....	76
<i>Tabla 15. Distancias interplanares calculadas de manera experimental y distancias interplanares correspondientes a la ficha cristalografía PDF#65-8879 e índices de Miller.</i> .....	83
<i>Tabla 16. Comparativo entre distancias interplanares calculadas y distancias reportadas en la ficha cristalográfica PDF#53-0554 para CdZnTe; e índices de Miller correspondientes.</i> .....	90
<i>Tabla 17. Comparativa de Band Gap directo e indirecto entre el material nanoestructurado sintetizado y en bulk.</i> .....	124

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Comparación entre un material en bulto y las tres clasificaciones de nanomateriales, pozo cuántico, hilo cuántico y punto cuántico.</i>	3
<i>Figura 2. Clasificación de sólidos de acuerdo con su ordenamiento.</i>	7
<i>Figura 3. Se presenta un esquema que contiene imágenes en perspectiva de las 14 diferentes celdas o geometrías conocidas [17].</i>	8
<i>Figura 4. De izquierda a derecha, estados disponibles en un átomo aislado, estados disponibles en <math>N</math> átomos no interactuantes y bandas en <math>N</math> átomos interactuantes.</i>	9
<i>Figura 5. Clasificación de los materiales de acuerdo con su conductividad: conductor, semiconductor y aislante.</i>	10
<i>Figura 6. Semiconductor tipo <math>p</math>, <math>p \gg n</math>.</i>	15
<i>Figura 7. Semiconductor tipo <math>n</math>, <math>n \gg p</math>.</i>	15
<i>Figura 8. Energías permitidas en función de número de onda <math>k</math> para transiciones directas e indirectas.</i>	20
<i>Figura 9. Esquema del montaje experimental del espectrofotómetro de UV-vis.</i>	26
<i>Figura 10. Esquema del proceso de absorción en un material.</i>	27
<i>Figura 11. Microscopio electrónico de transmisión convencional [26].</i>	31
<i>Figura 12. Representación del proceso de fotoemisión.</i>	32
<i>Figura 13. Proceso de emisión de electrones Auger.</i>	33
<i>Figura 14. Obtención de nanopartículas mediante el método de ablación láser pulsado.</i>	34
<i>Figura 15. Esquema donde se enlistan los parámetros importantes para obtener la solución y la reacción durante el proceso de síntesis solvotérmica.</i>	35
<i>Figura 16. Esquema General de Elaboración de Nanopartículas por el Método de Reacción Química.</i>	36
<i>Figura 17. Nanopartículas de <math>Ag_2S</math> color ambar.</i>	38
<i>Figura 18. Nanopartículas de <math>Cu_2S</math> color azul.</i>	39
<i>Figura 19. Nanopartículas de <math>Cu_2Se</math> con tonalidad azul grisáceo.</i>	39
<i>Figura 20. Nanopartículas de <math>AgTe</math> color ambar.</i>	40
<i>Figura 21. Nanopartículas de <math>CuTe</math> de color azul claro.</i>	40
<i>Figura 22. Nanopartículas de <math>CdTe</math> color marrón.</i>	41
<i>Figura 23. Nanopartículas del sistema ternario <math>CdZnTe</math> con un tono marrón claro.</i>	41
<i>Figura 24. Espectrofotómetro UV-visible Genesis 10S.</i>	43
<i>Figura 25. Microscopio electrónico de transmisión JEM 2010F.</i>	44
<i>Figura 26. Espectroscopio de fotoelectrones por rayos X phi 5100.</i>	45
<i>Figura 27. Espectro de absorción de nanopartículas de sulfuro de plata (<math>Ag_2S</math>) en función de las longitudes de onda.</i>	47
<i>Figura 28. Espectro de absorción de nanopartículas de sulfuro de plata (<math>Ag_2S</math>) en función de las energías.</i>	48
<i>Figura 29. a) Band gap directo para el sulfuro de plata obtenido con el método de Tauc. b) Band gap de transiciones indirectas para el sulfuro de plata obtenido por el método de Tauc.</i>	49

<i>Figura 30. a), b) y c) corresponden a micrografías de contraste por TEM a distintas escalas de trabajo para nanopartículas de Ag<sub>2</sub>S, d) presenta la transformada de Fourier de la imagen c), con etiquetas de distancias recíprocas e índices de Miller.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 31. Espectro tipo Survey de XPS para el sistema Ag<sub>2</sub>S, incluyendo el valor de referencia para el carbono 1s. ....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 32. Espectros de alta resolución de XPS obtenidos del material sintetizado de nanopartículas de Ag<sub>2</sub>S, para los elementos a) carbono, b) oxígeno, c) plata y d) azufre..</i>	<i>53</i>
<i>Figura 33. a) Espectro de absorción de nanopartículas de sulfuro de cobre, Cu<sub>2</sub>S, en función de la longitud de onda. b) Espectro de absorción de nanopartículas de sulfuro de cobre, Cu<sub>2</sub>S, en función de la energía. ....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 34. Band gap de transiciones directas para Cu<sub>2</sub>S, obtenido mediante el método de Tauc. Se muestran dos regiones lineales. ....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 35. Band gap de transiciones indirectas para el sulfuro de cobre obtenido por el método de Tauc. ....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 36. a), b) y c) corresponden a micrografías de contraste por TEM a distintas escalas de trabajo de nanopartículas de Cu<sub>2</sub>S, d) presenta la transformada de Fourier de la imagen c), con etiquetas para 6 distancias recíprocas e índices de Miller. ....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 37. Espectro de baja resolución de XPS para el sistema Cu<sub>2</sub>S, mostrando el valor de referencia para el carbono 1s. ....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 38. Señales de alta resolución de XPS obtenidos del material sintetizado de nanopartículas de Cu<sub>2</sub>S, para los elementos a) carbono, b) oxígeno, c) cobre y d) azufre.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 39. Espectro de absorción en función de la longitud de onda, de la muestra de nanopartículas de seleniuro de cobre con estequiometría Cu<sub>2</sub>Se. ....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 40. Gráfico de Absorción vs Energía para la muestra de Cu<sub>2</sub>Se. ....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 41. a) Gráfico de band gap directo por el método de Tauc para muestra de Cu<sub>2</sub>Se. ....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 42. a), b) y c) muestran micrografías de contraste de TEM a distintas escalas de trabajo, d) presenta la transformada de Fourier de la imagen c), con etiquetas para 5 distancias recíprocas e índices de Miller para el sistema de nanopartículas de Cu<sub>2</sub>Se. ....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 43. Espectro de baja resolución o Survey de XPS, para nanopartículas de Cu<sub>2</sub>Se.</i>	<i>64</i>
<i>Figura 44. Espectro de alta resolución de XPS de nanopartículas con estequiometría Cu<sub>2</sub>Se, para los elementos a) carbono, b) oxígeno, c) cobre y d) azufre. ....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 45. Espectro de absorción en función de la longitud de onda en el rango UV-visible para el telururo de plata, AgTe. ....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 46. Espectro de absorción en función de la energía para nanopartículas de AgTe.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 47. a) Gráfica de Band gap directo para nanopartículas de telururo de plata con estequiometría AgTe. b) Gráfica de Band gap Indirecto para nanopartículas de AgTe. ....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 48. a) y b) representan micrografías de contraste a diferentes escalas, c) distancias en el espacio recíproco de la imagen b) para nanopartículas de AgTe. ....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 49. Espectro de baja resolución para energías de enlace del sistema de nanopartículas de AgTe. ....</i>	<i>71</i>

<i>Figura 50. Espectro de energías de enlace en alta resolución para nanopartículas con estequiometría AgTe, de los elementos a) carbono, b) oxígeno, c) plata y d) telurio. ....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 51. a) Espectro de absorción en función de la longitud de onda para nanopartículas de CuTe. b) Espectro de absorción en función de la energía para nanopartículas de CuTe. ....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 52. Representación gráfica de transiciones directas para nanopartículas de CuTe. ....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 53. Representación gráfica de transiciones indirectas para nanopartículas de CuTe. ....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 54. a), b) y c) son micrografías de contraste a diferentes escalas para nanopartículas de CuTe, siendo d) distancias en el espacio recíproco de Fourier correspondientes a la imagen c). ....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 55. Espectro de XPS de baja resolución para las nanopartículas de CuTe. ....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 56. Espectro de XPS en alta resolución para nanopartículas de CuTe. a) y b) corresponden al carbono y oxígeno elementos contaminantes atmosféricos presentes en el equipo, c) y d) cobre y telurio, respectivamente. ....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 57. Gráfica de absorción vs longitud de onda para nanopartícula de CdTe. ....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 58. Gráfica de absorción vs energía para nanopartícula de CdTe. ....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 59. a) Band gap de transiciones directas para nanopartículas de CdTe. b) ....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 60. Los incisos a), b) y c) corresponden a micrografías de contraste en distintas escalas de trabajo para el material CdTe; d) transformada de Fourier en el espacio recíproco de c). ....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 61. Espectro de XPS de baja resolución para nanopartículas con estequiometría CdTe. ....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 62. Espectro de XPS en alta resolución para los elementos contaminantes, a) carbono, b) oxígeno y elementos principales que corresponden al material sintetizado, c) cadmio y d) telurio. ....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 63. Gráfica de absorción vs longitud de onda para CdZnTe. ....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 64. Gráfica de absorción vs energía para CdZnTe. ....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 65. a) Band gap directo para el sistema ternario, CdZnTe. b) Band gap indirecto para el sistema ternario, CdZnTe. ....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 66. a), b) y c) micrografías de contraste a distintas escalas de trabajo; d) es la transformada rápida de Fourier de la imagen c) para el sistema de nanopartículas de CdZnTe. ....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 67. Espectro de XPS tipo Survey para nanopartículas de CdZnTe. ....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 68. Espectro de XPS en alta resolución correspondiente a las energías de enlace para los elementos a) carbono, b) oxígeno, c) cadmio, d) zinc y e) telurio. ....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 69. a) difractograma mediante FTT de la figura 30. b) difractograma eligiendo una base vectorial para generar 30d), mientras que en el inciso c) se verifica el ángulo formado por d3 y d5. ....</i>	<i>115</i>

<i>Figura 70. a) difractograma mediante FTT de la figura 36. b) difractograma eligiendo una base vectorial para generar 36d), mientras que en el inciso c) se verifica el ángulo formado por <math>1/2d_2</math> y <math>d^*</math>.</i>	116
<i>Figura 71. a) difractograma mediante FTT de la figura 42. b) difractograma eligiendo una base vectorial para generar 42d), mientras que en el inciso c) se verifica el ángulo formado por <math>d_2</math> y <math>d_4</math>.</i>	117
<i>Figura 72. a) difractograma mediante FTT de la figura 48. b) difractograma eligiendo una base vectorial para generar 48c), mientras que en el inciso c) se verifica el ángulo formado por <math>d_3</math> y <math>d_5</math>.</i>	118
<i>Figura 73. a) difractograma mediante FTT de la figura 54. b) difractograma eligiendo una base vectorial para generar 54d), mientras que en el inciso c) se verifica el ángulo formado por <math>d_3</math> y <math>d_5</math>.</i>	119
<i>Figura 74. a) difractograma mediante FTT de la figura 60. b) difractograma eligiendo una base vectorial para generar 60d), mientras que en el inciso c) se verifica el ángulo formado por <math>d^*</math> y <math>d_5</math>.</i>	120
<i>Figura 75. a) difractograma mediante FTT de la figura 66. b) difractograma localizando distancia <math>d_1</math>.</i>	121
<i>Figura 76. Espectro de EDS en una región determinada de la muestra preparada para TEM del material <math>Ag_2S</math>.</i>	122
<i>Figura 77. Espectro de EDS en una región determinada de la muestra preparada para TEM del material <math>Cu_2S</math>.</i>	122
<i>Figura 78. Espectro de EDS en una región determinada de la muestra preparada para TEM del material <math>Cu_2Se</math>.</i>	123
<i>Figura 79. Espectro de EDS en una región determinada de la muestra preparada para TEM del material <math>CdTe</math>.</i>	123

## ABREVIATURAS Y ACRONIMOS

### AFM

Microscopía de Fuerza Atómica, 1

### Ag<sub>2</sub>S

Sulfuro de plata, III, IV, 3, 5, 38, 39, 44, 46, 47, 48, 50, 51, 52, 53, 93

### AgNO<sub>3</sub>

Nitrato de plata, 39, 40, 42

### AgTe

Teleruro de plata, III, IV, 5, 40, 44, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 93

### *Band Gap*

*Brecha de energías prohibidas, 5*

### CdCl<sub>2</sub>

Cloruro de cadmio, 41, 42

### CdTe

Teleruro de cadmio, III, IV, 4, 5, 41, 44, 66, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 89, 93, 94, 114

### CdZnTe

Teleruro de cadmio zinc, III, IV, 4, 5, 41, 42, 44, 66, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 93, 94

### Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Nitrato de cobre, 39, 40, 41, 42

### Cu<sub>2</sub>S

Sulfuro de cobre, III, IV, 3, 5, 39, 44, 46, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 93

### Cu<sub>2</sub>Se

Selenuro de cobre, III, IV, 3, 5, 39, 40, 44, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 93

### CuTe

Teleruro de cobre, III, IV, 4, 5, 40, 41, 44, 66, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 93, 94

### PEI

polietilenimina, 35, 39, 40, 41, 42, 75, 82, 84

### STM

Microscopía de Efecto Túnel, 1

### Survey

Análisis de XPS de baja resolución, 33, 52, 59, 64, 77, 91

### TAA

Tioacetamida, 39

### TEM

Microscopía electrónica de Trasmisión, II, III, IV, 5, 30, 43, 49, 50, 56, 57, 61, 63, 69, 75, 81, 89

### UV-vis

Ultravioleta Visible, III, IV, 5, 25, 26, 43, 46, 53, 60, 66, 79, 85

### XPS

Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X, III, IV, 5, 31, 32, 33, 44, 46, 51, 52, 53, 58, 59, 64, 65, 70, 77, 78, 83, 84, 85, 90, 91, 92

### ZnC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>

Acetato de zinc, 42

## INTRODUCCIÓN

El mundo acorde a cómo funcionaba cuando se desconocían los avances científicos y tecnológicos en comparación a como lo conocemos hoy en día, nos indica que en la actualidad sería inconcebible la vida, debido a que con estos avances se ha podido entender un poco más la estructura de la materia, su constitución más fundamental, su interacción y sus propiedades, lo cual ha permitido que sea posible la creación de tecnología que facilite enormemente las actividades diarias de los seres humanos. Específicamente, en los últimos años con respecto a los nanomateriales se ha manifestado un enorme interés en la comunidad científica e industrial. Por un lado, los científicos buscan optimizar y controlar determinadas propiedades de los nano materiales, mediante el uso de las leyes físicas fundamentales de la materia y el estudio cuidadoso de los procesos que intervienen durante su síntesis. Mientras que el mundo industrial desea encontrar posibles aplicaciones de dichos nanomateriales que permitan resultados novedosos y eficientes, por ejemplo, para el tratamiento de enfermedades, en la fabricación de dispositivos, etc.

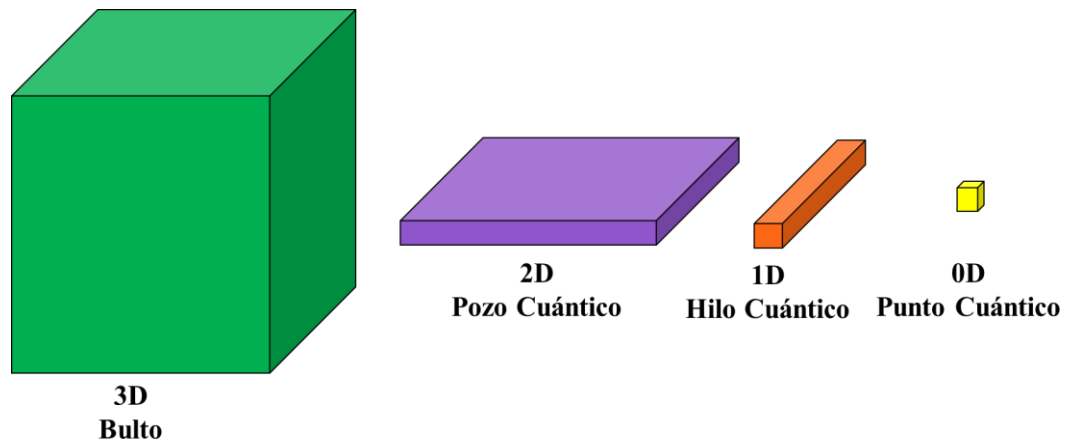
El comienzo y desarrollo de la nanociencia podría asociarse a la conferencia “There’s Plenty of Room at the Bottom” [1], brindada por Richard Feynman en diciembre de 1959. Feynman intentó describir los beneficios que representaba para la sociedad el introducirse a esta disciplina desconocida entonces, con el fin de manipular la materia a niveles nanométricos y proponiendo que no existiría un límite para la aplicación de los principios de la Física a niveles atómicos. Es bien sabido que en esa época existían dificultades relacionadas con el control y manipulación de sistemas en escala nanométrica, pero que, en las últimas décadas han sido superadas, propiciando el desarrollo de la nanociencia y nanotecnología como la conocemos hasta ahorita, por lo que, para muchos investigadores, la conferencia de Feynman marca el nacimiento de dicha disciplina. Pero 30 años después, el avance tecnológico hizo posible que las técnicas experimentales permitieran “ver átomos”. En 1981, Gerd Binnig (Nobel de Física de 1985), hizo funcionar por primera vez un Microscopio de Efecto Túnel (STM) [2], el cual posibilitaba obtener imágenes de la disposición atómica de la muestra. Mas adelante, fue creado el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) [2] basado en la



interacción entre la punta y la superficie de muestras sólidas, proporcionando imágenes tridimensionales de la morfología del material y otras propiedades físicas como viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética.

La nanociencia tiene como finalidad la investigación y por lo tanto el desarrollo tecnológico a niveles moleculares y atómicos de la materia, en una escala comprendida entre 1 y 100 nm. Es posible realizar una clasificación de acuerdo con las dimensiones en las que el material está nanoestructurado, donde la aparición de fenómenos únicos relacionados al tamaño propicia el surgimiento de nuevas aplicaciones debido a que la materia adquiere un comportamiento particular cuando su tamaño deja de ser macroscópico. Por ello, el enfoque hacia la investigación para la síntesis de nuevos materiales tales como nanoestructuras, es muy atractivo hoy en día debido a que sus propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y químicas pueden diferir significativamente a las de los materiales en bulto o inclusive es posible el surgimiento de nuevas propiedades no observadas en los materiales en bulto (*bulk*) o películas delgadas. En este sentido, los materiales nanoestructurados además de aportar nuevos conocimientos a la ciencia básica presentan aplicaciones en muchas áreas tecnológicas, entre ellas las áreas de electrónica, sensores, celdas solares, medicina, etc. Por esta razón es de gran interés estudiar y comprender las propiedades físicas de estos materiales. Los nanomateriales se pueden obtener en gran variedad de formas: nanohilos, nanobarras, nanoplacas, nanoesferas, nanocubos y un sin número de formas.

Por otro lado, el concepto de dimensionalidad es muy útil para la clasificación de nano materiales ya que existen pozos cuánticos, hilos cuánticos y puntos cuánticos. Cuando dos dimensiones se mantienen a nivel nanométrico o superior y es reducida una de ellas a nivel nanométrico, se habla de un pozo cuántico. Si se reducen dos dimensiones a nivel nanométrico se refiere a un hilo cuántico. En el caso en que las tres dimensiones del material son reducidas a nivel nanométrico, el sistema es un punto cuántico.



*Figura 1. Comparación entre un material en bulto y las tres clasificaciones de nanomateriales, pozo cuántico, hilo cuántico y punto cuántico.*

Se han reportado sistemas materiales de nanopartículas mono-elementales, binarias, ternarias y múltiples, las cuales reciben su denominación dependiendo del número de elementos que intervienen en su composición.

En base a los sistemas materiales de plata con azufre se han estudiado diversas estequiometrias, sin embargo, en este trabajo de tesis se obtuvo una formulación para el compuesto sulfuro de plata con la estequiometría  $\text{Ag}_2\text{S}$ , presenta propiedades optoelectrónicas y termoeléctricas para su aplicación en el diseño de celdas fotovoltaicas, detectores infrarrojos y sensores de campo magnético [3], recientemente con potenciales usos en el área biomédica para la obtención de bio imágenes o su uso como biosensor.

Para el caso del sulfuro de cobre con estequiometría  $\text{Cu}_2\text{S}$ , sus aplicaciones directas son celdas solares, biosensores y fotocatalisis [4] [5].

En cuanto al seleniuro de cobre con estequiometría  $\text{Cu}_2\text{Se}$  ha sido estudiado por su potencial aplicación en celdas solares, dispositivos optoelectrónicos, convertidores termoeléctricos, y en la fabricación de sensores. En general, su band gap y estabilidad térmica varían de acuerdo

con su composición estequiométrica, la cual depende estrechamente del método de síntesis empleado [6].

Experimentos recientes han revelado que el telurio de plata tiene grandes efectos magnetoresistivos [7], lo cual manifiesta perspectivas tecnológicas para dicho compuesto. Ha recibido una considerable atención para su uso en sistemas biológicos debido a su alta biocompatibilidad que presenta en comparación con otros nanomateriales, además de sus propiedades fotoluminiscentes y fotoelectrónicas [8].

Sobre el material CuTe se reportan su aplicación termoeléctrica y conductividad iónica, debido a sus altos valores de potencia térmica [9]. Recientemente, las nanopartículas de telurio de cobre han sido consideradas como una alternativa médica para la destrucción de células cancerígenas mediante terapia fototérmica [10].

CdTe se ha utilizado por su alto coeficiente de absorción y energía de banda prohibida que permitirían una eficiente conversión y absorción de la energía solar [11]. Así mismo, es considerado como un material semiconductor muy prometedor para la detección de rayos X y de rayos  $\gamma$  desde comienzos de la década de 1970 [12].

El sistema ternario CdZnTe Ha sido usado de manera destacable en el diseño de detectores radiación nuclear utilizados para mediciones espectrométricas de Rayos X y radiación  $\gamma$  [13] [12]. Además, en sistemas para la obtención de imágenes médicas, como tomografía, mamografía y densitometría ósea que emplean fotones de rayos  $\gamma$  [14].

El presente trabajo de investigación está enfocado en la obtención y estudio de propiedades de nanopartículas de calcogenuros binarios de cobre, plata, y el sistema ternario cadmio-zinc, en el capítulo 1 se exponen los conceptos de la física de semiconductores para conocer las características de los materiales sintetizados así como las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de nanopartículas anteriormente mencionadas: Espectroscopia de

Ultravioleta-Visible, Microscopia Electrónica de Trasmisión (TEM) y XPS, enfatizando los principios físicos involucrados en cada técnica y su arreglo experimental. Por último, son descritos los métodos de síntesis de nanopartículas enfatizando en el método de reacción química controlada, utilizado para la síntesis de los sistemas,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{AgTe}$ ,  $\text{CuTe}$ ,  $\text{CdTe}$  y  $\text{CdZnTe}$ .

En el capítulo 2 se expone de forma detallada las formulaciones obtenidas, que permitieron la fabricación de los 7 sistemas de nanopartículas,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{AgTe}$ ,  $\text{CuTe}$ ,  $\text{CdTe}$  y  $\text{CdZnTe}$ .

Los resultados correspondientes al análisis de las propiedades ópticas, estructurales, morfológicas, de tamaño y composición química de los siete sistemas de nanopartículas se discuten en el capítulo 3.

En el capítulo 4, se presentan las conclusiones generales de los productos obtenidos.

Finalmente, en la sección de anexos se presentan desarrollos de electrodinámica y mecánica cuántica para el cálculo del coeficiente de absorción con el fin de obtener teóricamente la expresión para el cálculo de *Band Gap* directo.

# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

## Física de Semiconductores

El estudio de las propiedades físicas para el desarrollo de aplicaciones de los materiales semiconductores hasta el día de hoy representa un avance científico-tecnológico para nuestra sociedad, por ejemplo, los transistores son la aplicación tecnológica más destacada de los semiconductores, estando presentes en los dispositivos electrónicos con los que interactuamos diariamente, televisores, teléfonos celulares, computadora, por mencionar algunos ejemplos. Pero más allá de usar la tecnología está la necesidad de entender los principios físicos fundamentales que están presentes en dichos dispositivos.

### Clasificación de los materiales

Uno de los estados de la materia de suma relevancia tanto de la humanidad como de la ciencia es sin duda el estado sólido, dentro del estado sólido son concebidas varias clasificaciones, por ejemplo, se pueden definir sólidos amorfos y sólidos cristalinos, policristalinos dependiendo de su ordenamiento atómico o molecular. Otra clasificación de los sólidos gira en torno a sus propiedades eléctricas, teniendo en esta clasificación los términos de conductor, aislante y en término medio semiconductor [15] [16]. Siendo la conductividad  $\sigma$  y resistividad  $\rho$ , propiedades eléctricas inversas. Ambas son propiedades intensivas de la materia que no dependen de la cantidad de sustancia presente.

*Tabla 1. Valores típicos de Resistividad*

Material	Resistividad ( $\rho$ ) $ohm \cdot cm$	Ejemplo
Conductor	$10^{-8} - 10^{-3}$	Au, Ag, Cu
Semiconductor	$10^{-3} - 10^8$	Si, Ge, CdS
Aislante	$10^8 - 10^{18}$	$Al_2O_3$ , $SiO_2$

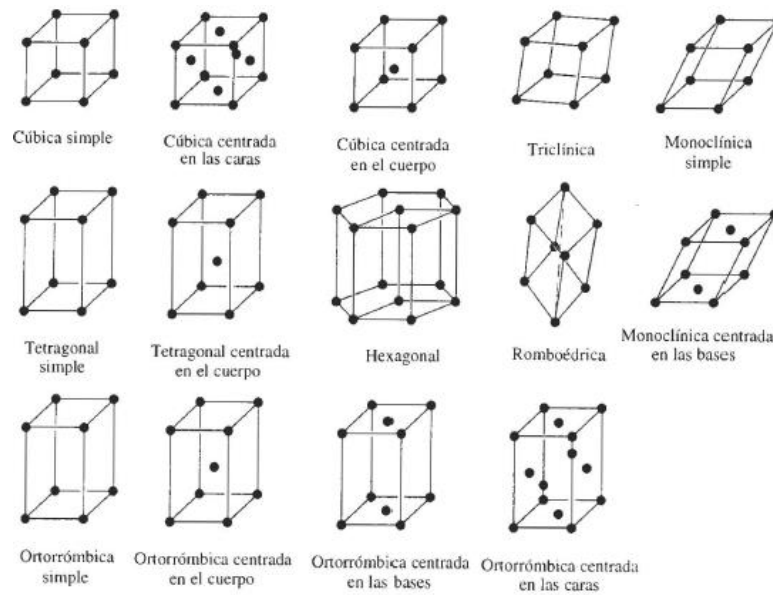
## Estructura cristalina

Los materiales están formados por átomos y la manera en que estén ordenados determina si poseen una estructura cristalina o amorfa. Cuando los átomos siguen un patrón repetitivo, regular y bien definido hablamos de materiales cristalinos. Se dice que su ordenamiento es de largo alcance, ejemplo de ellos son los metales, semiconductores, cerámicos, sales y algunos polímeros. Al mismo tiempo es posible encontrar sólidos con ordenamiento de corto alcance y reciben el nombre de sólidos policristalinos, los cuales presentan un ordenamiento regular, con secciones orientadas de forma distinta. Por otro lado, si los átomos están posicionados aleatoriamente, es decir no siguen un orden específico o bien siguen un ordenamiento de corto alcance, se dice que el material es amorfo, un ejemplo típico es el vidrio.



*Figura 2. Clasificación de sólidos de acuerdo con su ordenamiento.*

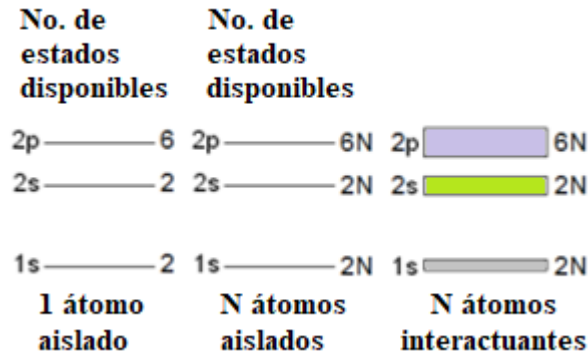
El arreglo más pequeño de átomos que conforman a cualquier material y que nos permite describir al cristal, se le denomina celda unitaria. Cada material está formado por celdas tridimensionales. Actualmente, se han identificado catorce diferentes tipos de celdas unitarias clasificadas en siete sistemas cristalinos. La más sencilla es la red cubica, en ella los átomos que conforman a la celda unitaria están acomodados en los vértices de un cubo, la distancia entre átomos es la misma y el ángulo que forman en cada vértice es de  $90^\circ$ .



*Figura 3. Se presenta un esquema que contiene imágenes en perspectiva de las 14 diferentes celdas o geometrías conocidas [17].*

Ahora, es importante resaltar lo que sucede con los electrones en estados energéticos de átomos aislados y en estados energéticos de átomos interactuantes como en el caso de un cristal [15]. La teoría cuántica, nos dice que cada átomo tiene niveles de energía discretos, sin embargo, cuando se trata de  $N$  átomos no interactuantes, los estados disponibles de cada átomo se ven multiplicados por  $N$ . Cuando estos  $N$  átomos son acercados entre sí para formar una estructura cristalina, los estados disponibles además de ser multiplicados por  $N$  ya no coinciden con los estados energéticos de los  $N$  átomos aislados, dándose la compartición de los niveles de energía más externos para todos los átomos, es decir y debido a que el espaciamiento entre estos niveles de energía es tan insignificante se forman bandas de energía. La banda formada por los niveles de excitación se le llama banda de conducción que bajo condiciones normales se encuentra libre de electrones y la banda formada por los niveles de valencia se le conoce como banda de valencia en la que los electrones de valencia permiten los enlaces entre átomos y ya no pertenecen a un solo átomo. Con lo anterior, se habla de la existencia de una banda de energías prohibidas que corresponde a un intervalo de energías entre la banda de valencia y la banda de conducción en la que no hay niveles de energía

permitidos para los electrones, y se le conoce como *band gap*, el cual representa una propiedad particular para cada material.



*Figura 4. De izquierda a derecha, estados disponibles en un átomo aislado, estados disponibles en N átomos no interactuantes y bandas en N átomos interactuantes.*

### Teoría de Bandas

En líneas anteriores se mencionó que, en la naturaleza, los materiales pueden clasificarse en conductores, aislantes y semiconductores, de acuerdo con la facilidad con la que conducen la corriente eléctrica. En los conductores, la banda de conducción y de valencia están superpuestas y sin una barrera significativa de energía no hay restricción para el paso de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, por lo que, sin estímulos externos conducen la corriente eléctrica fácilmente. En el caso de los semiconductores, generalmente no son buenos conductores de corriente eléctrica, pero al ser estimulados energéticamente, su conductividad aumenta considerablemente, permitiendo a los electrones de valencia llegar a la banda de conducción superando la banda de energía prohibida (*band gap*). Los aislantes, no conducen la corriente eléctrica a menos que sean estimulados por algún tipo de fuente de radiación, ya sea térmica y la energía en forma de radiación electromagnética (fotones), ya que la energía necesaria para que los electrones pasen de la banda de valencia a la banda de conducción es muy grande. Si nos enfocamos en su propiedad de brecha de energías prohibidas los conductores tienen un valor de aproximadamente cero eV (~0.1), mientras que los semiconductores se encuentran en el rango de 0.1-4 eV y los



aislantes toman valores mayores que 4 eV, hay quienes consideran el límite de esta energía entre los semiconductores y los aislantes como 4.5 eV.

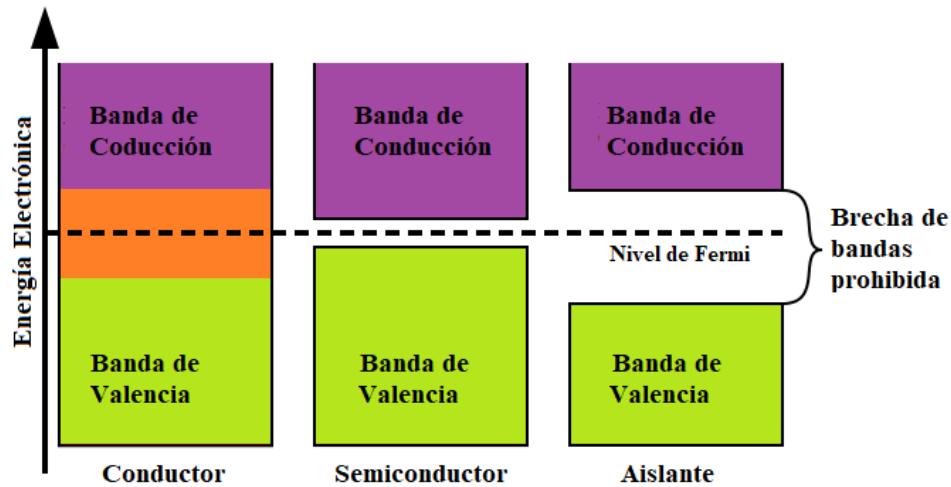


Figura 5. Clasificación de los materiales de acuerdo con su conductividad: conductor, semiconductor y aislante.

Para entender las transiciones electrónicas en un semiconductor, se plantea la ecuación de Schrödinger correspondiente al cristal. Esto requiere un conjunto de aproximaciones para resolver el problema. Primero se parte del problema más general, se necesita plantear la ecuación de Schrödinger para el problema de muchos cuerpos, ya que involucra todos los átomos que conforman al cristal y por lo tanto a todos sus electrones. Se necesita plantear un potencial cuya periodicidad sea igual a la periodicidad del cristal.

El hamiltoniano que describe al cristal completo viene dado por la expresión

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V}$$

El cual contiene a la energía cinética de los electrones  $i$  y núcleos  $k$  que constituyen al sólido y la energía potencial de las interacciones entre parejas de electrón-electrón, núcleo-núcleo y electrón-núcleo. En el problema de muchos cuerpos se vuelve imposible hablar de los niveles energéticos para cada átomo de manera individual, en cambio, es posible hablar de

los niveles de energía de todos los átomos. Entonces definiendo al operador de energía cinética como

$$\hat{K} = - \left( \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 \right) \quad (1)$$

Y al operador de energía potencial,

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{l \neq k} \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (2)$$

donde los primeros dos términos corresponden a la repulsión coulombiana de los electrones y núcleos, respectivamente. El último término se refiere a la atracción coulombiana entre los electrones y núcleos. Siendo  $\vec{r}$ ,  $\vec{R}$  los radios vectores de electrones y de los núcleos respectivamente.

La ecuación de Schrödinger para el cristal, que describe el problema de n electrones sin incluir efectos relativistas:

$$\left[ - \left( \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{l \neq k} \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \right] \Psi = E\Psi \quad (3)$$

La función de onda  $\Psi$  depende de las coordenadas espaciales de cada electrón y neutrón, y del tiempo

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n, t) \quad (4)$$

Debido a su complejidad no se puede obtener una solución analítica. Por ello, es necesario realizar dos consideraciones: separar electrones de valencia y electrones del núcleo, donde los primeros son los electrones más externos que contribuyen a la formación de enlaces y refiriéndonos a los últimos como aquellos que se encuentran en los orbitales llenos y energéticamente más bajos, es decir, están cercanos al núcleo, formando en conjunto con el núcleo iones de coraza, pues se dice que siguen al núcleo, debido a que los electrones sienten al núcleo como si estuviera en reposo mientras que el núcleo experimenta a los electrones como una nube de carga. Por ejemplo, en el caso del silicio (Si) estos electrones llenan los orbitales  $1s^2, 2s^2 2p^6$ . Por otro lado, debido a que los núcleos son más masivos en comparación de los electrones, su movimiento será distinto y por ello, es posible tomarlos en reposo, esta aproximación recibe el nombre de aproximación de Born-Oppenheimer o aproximación adiabática y se propuso en 1927 [18]. Los radio-vectores de los núcleos ahora representan coordenadas fijas de los puntos de red, el operador de energía cinética se reduce ya que la energía cinética de los núcleos se anula, mientras que la energía potencial de la interacción núcleo-núcleo es constante y la ecuación de Schrödinger se expresa:

$$\left[ -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \right] \Psi = E' \Psi \quad (5)$$

$$\text{Con } E' = E - \frac{1}{2} \sum_k \sum_{l \neq k} \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (6)$$

Donde  $\sum_k \sum_{l \neq k} \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|}$  es un termino constante que puede considerarse cero o bien dejarse expresado pues influye en los niveles de energía del sólido.

La aproximación más drástica es reducir la ecuación de Schrödinger multielectrónica a la de un electrón, mediante la siguiente suposición

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n) = \Psi(\vec{r}_1)\Psi(\vec{r}_2) \dots \Psi(\vec{r}_n) \quad (7)$$

Usando el método de Hartree-Fock, que indica que todos los electrones experimentan el mismo potencial. Esencialmente, se necesita reducir el problema multielectrónico al de un electrón en presencia de un potencial, es decir, es necesario considerar que el  $i$ -ésimo electrón experimenta un potencial central creado por el resto de los electrones [19]. De esta manera, la ecuación de Schrödinger que describe al problema mono electrónico es la misma para cada electrón y está dada por:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi_n(\vec{r}) = E_n \Psi_n(\vec{r}) \quad (8)$$

donde  $\Psi_n$ ,  $E_n$  corresponden a la función de onda y energía de un electrón en el eigenestado  $n$ , respectivamente. Es de vital importancia en el caso de un sistema cristalino, considerar su simetría, asumiendo  $V(\vec{r})$  como un potencial periódico, dado que los átomos que conforman al cristal se encuentran situados de manera repetitiva, entonces la forma del potencial será:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{r}') \quad (9)$$

La importancia de utilizar el Teorema de Bloch radica en que si el periodo de la red es igual al periodo del potencial  $V(\vec{r})$  la función de onda que es solución a la ecuación de Schrodinger tiene la forma:

$$\psi(\vec{r}) = U_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (10)$$

La ecuación 10 representa ondas planas moduladas por una función  $U_k(\vec{r})$  arbitraria, además cumple con la condición de periodicidad  $U_k(\vec{r}) = U_k(\vec{r} + \vec{r}')$ , y son conocidas como estados de Bloch de un electrón, ya que describen el comportamiento electrónico de todo el cristal.

### **Clasificación de Semiconductores**

Como ya se hizo mención anteriormente, en el caso de los semiconductores, las bandas de energía se encuentran separadas por brechas de energía prohibida ( $E_g$ ). La banda de conducción consiste en los estados desocupados del sólido, la banda de valencia corresponde a los niveles más externos ocupados, donde los electrones permanecen enlazados fuertemente a sus átomos correspondientes.

En los semiconductores existe una brecha de energías entre la banda de conducción y la banda de valencia, que está entre 0.1 y 4 eV, de tal manera que, con un incremento pequeño de energía, son promovidos los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia que también se denomina portador de carga.

De acuerdo con su pureza se distinguen dos tipos de semiconductores: intrínsecos y extrínsecos tipo p y tipo n. Un material semiconductor intrínseco es aquel sin impurezas ni defectos en su red cristalina, En condiciones de 0 K no se producen portadores de carga positivos (huecos), debido a que no hay lugar para transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción por lo cual esta última permanece vacía. En cambio, al aumentar la temperatura se tiene la misma cantidad de electrones  $n$  y de huecos libres  $p$  en la banda de conducción y de valencia respectivamente, ocurriendo la producción de portadores de carga intrínsecos ( $n_i$ ).

$$n_i(T) = n(T) = p(T) \quad (11)$$

Cuando un semiconductor tiene impurezas (está dopado) o su estructura cristalina presenta defectos, en condiciones de temperatura ambiente, se generan niveles de energía en la banda prohibida. Si predominan portadores de carga positivos (huecos) en la banda de valencia en comparación con la cantidad de electrones en la banda de conducción, se denomina al semiconductor como tipo p, recíprocamente, cuando predominan portadores de carga negativos (electrones) en la banda de conducción en comparación con los huecos prevaecientes en la banda de valencia, el semiconductor es tipo n. Tanto en los semiconductores tipo n y tipo p, la conductividad aumenta con respecto a la temperatura al incrementarse el número de portadores libres y la carga neta es cero. Este comportamiento es contrario al que presentan los metales. Por lo tanto, en los semiconductores tipo p:

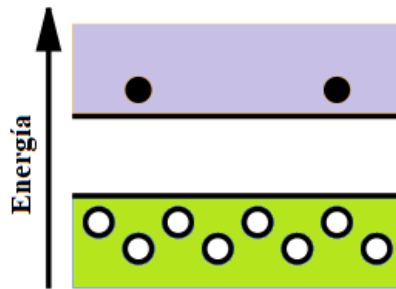


Figura 6. Semiconductor tipo p,  $p \gg n$ .

Cada impureza receptora genera un hueco  $h +$  transformándose en un ion negativo fijo en la red. Para lo semiconductores tipo n:

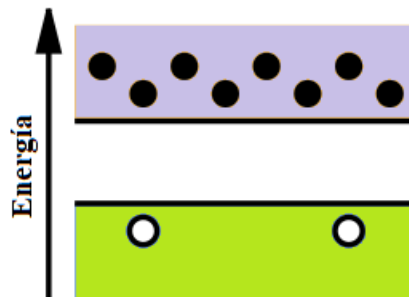


Figura 7. Semiconductor tipo n,  $n \gg p$ .

Cada impureza donadora genera un e libre transformándose en un ion positivo fijo en la red. En ambos casos, dentro de la banda prohibida las impurezas ocupan niveles de energía.

### **Semiconductores nanoestructurados o puntos cuánticos**

Como se mencionó en líneas anteriores, en el caso de los semiconductores, los electrones pueden ser excitados (térmicamente o con luz) hacia la banda de conducción, produciéndose un hueco en la banda de valencia, considerando la existencia de una partícula (hueco) con la masa del electrón y carga del electrón positiva, creando un par electrón-hueco o bien una cuasi-partícula eléctricamente neutra denominada excitón que es muy importante para entender la física de semiconductores.

Cuando el semiconductor tiene un tamaño aproximado a la longitud del par electrón-hueco, se manifiesta la cuantización de la energía, dando como resultado que las propiedades ópticas del material semiconductor finito difieran significativamente de un material semiconductor en bulto [20]. La longitud de un par electrón hueco se refiere como radio de excitón de Bohr, y es inversamente proporcional a la masa efectiva del portador.

El término punto cuántico es asociado a nanocristales semiconductores con un radio cercano o menor al radio de Bohr del excitón de dicho material. En 1980 se descubrió experimentalmente que el tamaño depende de las propiedades ópticas del nanocristal semiconductor, y fue probado en dos diferentes materiales: en semiconductores dopados con vidrios por Ekimov *et al.* [21], y en soluciones coloidales por Henglein *et al.* [22]; en ambos casos se muestra que el color en el que emite el nanocristal está ligado al tamaño de la nanopartícula. Después de un tiempo Brus y Efros *et al.* [23], realizaron los cálculos teóricos demostrando que la banda prohibida de un semiconductor incrementa su valor cuando el tamaño de los semiconductores se reduce a nano escala, por lo tanto, las propiedades ópticas de cualquier nanocristal semiconductor podrían controlarse por el tamaño de partícula.

La descripción de puntos cuánticos es consistente con el modelo de partícula confinada en una caja. Resolviendo la ecuación de Schrödinger donde las funciones de onda satisfacen las condiciones de frontera que son impuestas por la dimensión del cristal. La energía para el sistema está representada por la ecuación (12).

$$E = E_g^{bulk} + \frac{h^2}{8R^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon R} \quad (12)$$

Donde  $E_g^{bulk}$  corresponde a la brecha de energía prohibida del semiconductor en bulto, el segundo término se refiere a la corrección por el confinamiento de las partículas en una caja, por otro lado,  $h$  es la constante de planck y  $m_e$  y  $m_h$  las masas efectivas del electrón y hueco respectivamente,  $R$  el radio de la nanopartícula y  $\epsilon$  es la constante dieléctrica. El tercer término describe la interacción del par electrón-hueco que forman al excitón. De acuerdo con la expresión, la energía necesaria para crear portadores es inversamente proporcional al tamaño de la partícula.

### Densidad de estados de un semiconductor

La función de onda para un electrón confinado en una caja de lados  $L_x, L_y, L_z$  con una energía  $E=0$  en el interior y  $E=\infty$  en el exterior, es:

$$\psi_{k_x, k_y, k_z} = \left( \frac{2}{L_x L_y L_z} \right)^{3/2} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \quad (13)$$

$$\psi_{n_x, n_y, n_z} = \left( \frac{2}{L_x L_y L_z} \right)^{3/2} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right) \quad (14)$$

Donde  $k_x = \frac{n_x \pi}{L_x}$ ,  $k_y = \frac{n_y \pi}{L_y}$ ,  $k_z = \frac{n_z \pi}{L_z}$  y tomando  $L_x = L_y = L_z = a$ , es decir una caja cuadrada, además  $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$  y  $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$



Con una energía  $E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  (15)

Debido a que considerar valores negativos para los números cuánticos  $n$ , representaría una degeneración o una indeterminación de dos estados para el electrón, entonces las  $n$  se escogen positivas,  $n=1, 2, 3, \dots, \infty$

Para calcular la densidad de estados de un semiconductor directo, se considera una esfera en el espacio del vector de onda  $\vec{k}$ . El volumen de la esfera en el espacio de los números de onda es,

$$V_k = \frac{4}{3} \pi k^3 \quad (16)$$

En un octante

$$V_k^* = \frac{1}{8} \left( \frac{4}{3} \pi k^3 \right) = \frac{1}{6} \pi k^3 \quad (17)$$

Por otro lado, si la degeneración del spin es considerada se multiplica por 2 la ecuación 17,

$$V_k^{**} = 2V_k^* = 2 \left( \frac{1}{6} \pi k^3 \right)$$

$$V_k^{**} = \frac{1}{3} \pi k^3 \quad (18)$$

El volumen de un cubo

$$V_{estado} = k_x k_y k_z = \left( \frac{n_x \pi}{L_x} \right) \left( \frac{n_y \pi}{L_y} \right) \left( \frac{n_z \pi}{L_z} \right) \quad (19)$$

Dividiendo la ecuación (18) entre la ecuación (19), para  $n_x = n_y = n_z = 1$ , es decir, el estado fundamental y  $L_x = L_y = L_z = a$ .

$$\frac{V_k^{**}}{V_{estado}^{fundamental}} = \frac{\frac{1}{3}\pi k^3}{\frac{\pi^3}{a^3}}$$

$$\frac{V_k^{**}}{V_{estado}^{fundamental}} = \frac{1}{3\pi^2} k^3 a^3 = N(k) \quad (20)$$

La densidad por unidad de volumen de un electrón es

$$\rho^*(k) = \frac{N(k)}{a^3} = \frac{1}{3\pi^2} k^3 \quad (21)$$

### **Semiconductores de band gap directo e indirecto**

Otra clasificación de semiconductores de acuerdo con la teoría de bandas se refiere a si son de tipo de band gap directo o indirecto. Los semiconductores en los cuales el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción coinciden con el mismo valor de vector de onda  $\vec{k}$  y, por lo tanto, se conserva el momento, se les denomina de gap directo. En el caso de los semiconductores de band gap indirecto,  $\vec{k}$  no corresponde con el mismo valor para el mínimo de la banda de conducción y para el máximo de la banda de valencia, es necesaria la intervención de un fonón para que sea posible la conservación del momento.

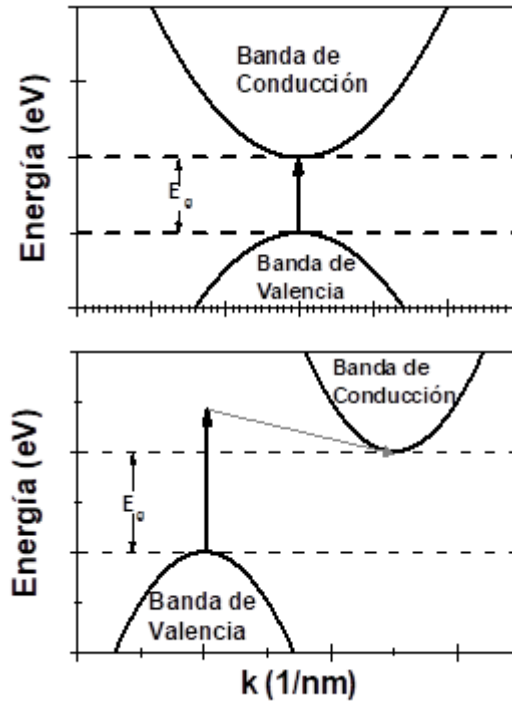


Figura 8. Energías permitidas en función de número de onda  $k$  para transiciones directas e indirectas.

Para el caso en que se dan transiciones de electrones entre la banda de valencia y la banda de conducción. La energía en cada banda para transiciones directas esta expresada,

$$E_{bc} = E_c^{min} + \frac{\hbar^2 k_c^2}{2m_e} \quad (22)$$

$$E_{bv} = E_v^{max} - \frac{\hbar^2 k_v^2}{2m_h} \quad (23)$$

Con  $k_v$ , el valor inicial del número de onda en la banda de valencia y  $k_c$ , el valor final del número de onda de la banda de conducción,  $E_v^{max}$  es el borde de energía máximo de la banda de valencia y  $E_c^{min}$  es el borde de energía mínimo de la banda de conducción. Mientras que

$m_e$  y  $m_h$ , son las masas efectivas del electrón y del hueco. En la transición directa, el momento  $p = \hbar k$  se conserva. Es decir, el momento inicial y final son iguales

$$p_{bc} = p_{bv} + p_{foton}$$

$$\hbar k_c = \hbar k_v + \hbar k_{foton}$$

Para el electrón, se obtuvo anteriormente que  $k = \frac{n\pi}{a}$ , mientras que para el fotón  $k_{foton} = \frac{2\pi}{\lambda}$  y como  $\lambda \gg a$ , ya que  $a$  representa distancias interatómicas del orden de  $10^{-10}$  y  $\lambda$  corresponde a longitudes de onda ópticas de la luz visible del orden de  $10^{-7}$ . Esto implica que

$k_{foton} \ll k$ . Por otro lado, de la conservación del momento lineal se tiene que  $\hbar k_v \cong k_c = k$ , y es por lo que se dice que las transiciones ópticas son verticales entre la banda de valencia y banda de conducción en el espacio  $k$ .

De la conservación de la energía:

$$E_{bv} + \hbar\omega = E_{bc}$$

$$E_v^{max} - \frac{\hbar^2 k_v^2}{2m_h} + \hbar\omega = E_c^{min} + \frac{\hbar^2 k_c^2}{2m_e}$$

$$E_c^{min} + \frac{\hbar^2 k_c^2}{2m_e} - E_v^{max} + \frac{\hbar^2 k_v^2}{2m_h} = \hbar\omega$$

Definiendo  $E_g = E_c^{min} - E_v^{max}$  y agrupando términos

$$E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) = \hbar\omega$$

Y como la masa efectiva se define  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$

$$E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = \hbar\omega = E \quad (24)$$

Es decir,  $\hbar\omega \geq E_g$ .

La energía mínima del fotón es  $E_g$  para que exista una transición entre la banda de valencia a la banda de conducción.

De la ecuación (24), se despeja k

$$k = \sqrt{\frac{2\mu(E-E_g)}{\hbar^2}} \quad (25)$$

Sustituyendo en (21)

$$\rho^*(E) = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2\mu(E-E_g)}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (26)$$

La cual cuantifica el número de estados por unidad de volumen en términos de la energía, para obtener la densidad de estados por intervalo de energía se requiere derivar  $\rho^*(E)$  con respecto a las energías  $\rho = \frac{d\rho^*}{dE}$ . Esta cantidad viene dada por la ecuación (27).

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_g} \quad (27)$$

Que representa la densidad de estados del electrón para transiciones directas.

### **Absorción óptica en semiconductores**

Los siguientes desarrollos van dirigidos a probar la relación de Tauc para el cálculo de band gap directo en materiales semiconductores, en el apéndice de esta tesis se muestran adicionalmente todos los desarrollos matemáticos utilizados para obtener la expresión de Tauc.

El coeficiente de absorción se define como

$$\alpha = \frac{\text{Energía total absorbida por unidad de tiempo}}{\text{intensidad total incidente}} \quad (28)$$

O bien

$$\alpha = \frac{\hbar\omega(\text{probabilidad de transición/ volumen}\cdot\text{unidad de tiempo})}{\text{intensidad total incidente}} \quad (29)$$

Que conduce a la expresión matemática

$$\alpha = \frac{\hbar\omega P_{if}}{I} \quad (30)$$

Por lo que se calcula  $I$  en el apéndice B y  $P_{if}$  en los apéndices A y B para obtener la expresión del coeficiente de absorción para transiciones directas.

$$\alpha = \frac{\hbar\omega \left[ \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{q}{m} \right)^2 |\vec{A}_0|^2 \frac{2m^2 E_g}{2\mu} \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_g} \right]}{\left[ \frac{\omega^2}{4\pi c} |\vec{A}_0|^2 \right]} \quad (31)$$

Simplificando la expresión

$$\alpha = \frac{4cq^2 E_g}{\omega} \left[ \frac{1}{\hbar^2} \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{1/2} \sqrt{E - E_g} \right]$$

$$\alpha = \frac{4cq^2 E_g}{\hbar} \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{E - E_g}}{\hbar\omega}$$

$$\alpha = D \frac{\sqrt{E - E_g}}{\hbar\omega} \quad (32)$$

Con el termino constante,  $D = \frac{4cq^2 E_g}{\hbar} \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{1/2}$ .

La variable de Tauc [24] [25] se expresa

$$(\tilde{\alpha}\hbar\omega)^2 = (E - E_g) \quad (33)$$

Haciendo  $\tilde{\alpha} = \frac{\alpha}{D}$

$$(\tilde{\alpha}\hbar\omega)^2 = (\hbar\omega - E_g) \quad (34)$$

$$(\tilde{\alpha}E)^2 = (E - E_g) \quad (35)$$

Con esta expresión mostrada en las diferentes formas (33), (34) y (35), en la bibliografía científica se construye la gráfica de la función de la variable de Tauc en términos de las energías incidentes en el material de estudio o análisis y realizando una extrapolación lineal que intersecte el eje de las energías, se evalúa la brecha de energías prohibidas entre la banda de valencia y de conducción del material.

## **Calcogenuros**

Los calcógenos pertenecen al grupo 16 de la tabla periódica, es decir, oxígeno (O), azufre (S), selenio (Se), telurio (Te) y polonio (Po), siendo este último un elemento radiactivo. En ocasiones, el oxígeno es excluido del grupo de los calcógenos debido a que su comportamiento químico es muy diferente comparado con el de selenio, azufre, telurio y polonio. Esta investigación se enfocó en tres calcógenos azufre, selenio y telurio.

Los calcogenuros son materiales que contienen uno o más elementos calcógenos (Ej. S, Se o Te) como constituyente principal. Son materiales unidos por enlaces covalentes. Fundamentalmente son semiconductores con estructuras cristalina o amorfa, dependiendo de su composición su brecha de banda prohibida puede estar en el rango 1-3 eV.

## **Técnica de Caracterización**

### **Espectroscopia UV-vis**

Un espectrofotómetro UV-vis consiste en una fuente de luz, una rejilla de difracción ya sea un prisma o monocromador para dispersar las diferentes longitudes de onda, y por supuesto, un detector. La luz monocromática pasa a través de la muestra, el espectrómetro es calibrado tomando el espectro de absorbancia correspondiente a una sustancia de referencia para posteriormente obtener la absorbancia de todas las sustancias que se midan con respecto a la sustancia puesta a cero inicial.



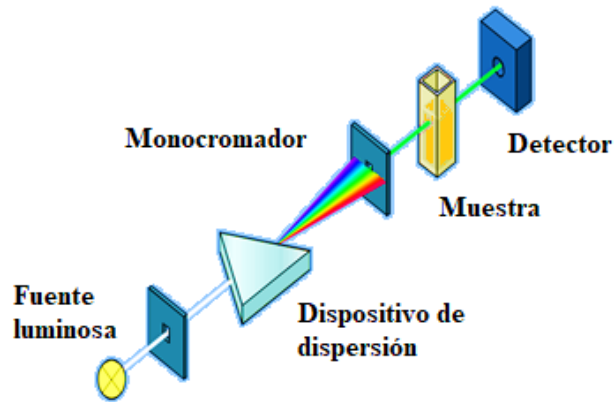


Figura 9. Esquema del montaje experimental del espectrofotómetro de UV-vis.

### ***Ley de Beer***

La espectroscopía de absorción óptica está basada en la medición de la absorbancia de muestras líquidas colocadas en celdas transparentes de cuarzo cuya longitud de trayectoria  $b$  que recorre la luz es conocida. La concentración  $c$  del material absorbente es directamente proporcional a la absorbancia, de acuerdo con la ley de Beer.

$$A = \alpha bc \quad (36)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción.

Por otro lado, la absorción también se relaciona con la transmitancia de acuerdo con la ecuación

$$A = -\log T = \log \frac{P_o}{P} \quad (37)$$

Con  $P_o$  como potencia de luz incidente y  $P$  potencia de luz transmitida.

Para interpretar la ecuación (37) se considera un haz de radiación monocromática de potencia  $P_0$  que choca y después atraviesa un bloque de longitud  $b$  de algún material absorbente ya sea líquido, sólido o gas, el cual contiene  $n$  átomos. La potencia disminuye a un valor  $P$  debido a la absorción. Su espesor infinitesimal es  $dx$  y el área de sección transversal del bloque es  $S$ , dicha sección contiene  $dn$  átomos que interaccionan con fotones y por ello, se da el fenómeno de absorción, el área total en la que sucede la absorción del fotón es  $dS$ , al referirse a la suma de todas las áreas debe ser proporcional al número de partículas, es decir

$$dS = adn \quad (38)$$

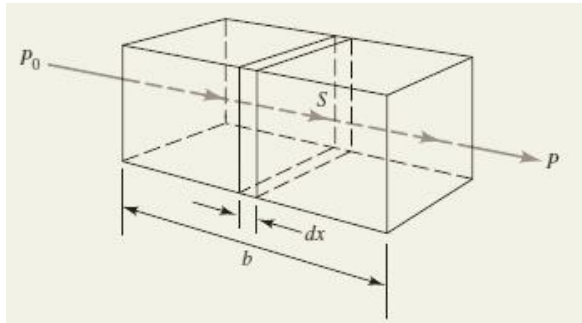


Figura 10. Esquema del proceso de absorción en un material.

Por otro lado, si  $P_x$  es la potencia que entra en la sección y  $dP_x$  la potencia absorbida en la sección es posible definir la ecuación (39)

$$-\frac{dP}{P_x} = \frac{dS}{S} \quad (39)$$

El lado izquierdo indica el decremento de la potencia absorbida en la región. El lado derecho se interpreta como la probabilidad de absorción de fotones en la sección transversal. Entonces, sustituyendo (38) en (39).

$$-\frac{dP}{P_x} = \frac{adn}{S} \quad (40)$$

Integrando (40)

$$\int_{P_0}^P -\frac{dP}{P_x} = \int_0^n \frac{adn}{S} \quad (41)$$

Queda

$$-\ln \frac{P}{P_0} = \frac{an}{S} \quad (42)$$

Debido a que se trata de una muestra líquida, es necesario cambiar a base 10 en el logaritmo.

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{an}{2.303S} \quad (43)$$

Por otro lado, el área S puede expresarse en términos de un cociente entre el volumen del bloque y su longitud

$$S = \frac{V}{b} \quad (44)$$

Sustituyendo la ecuación (44) en (43)

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{anb}{2.303V} \quad (45)$$

Luego, como  $c = \frac{n}{V}$  representa una concentración de partículas por volumen, se necesita cambiar a moles por litro y de la definición de número de moles

$$\text{No. de mol} = \frac{n \text{ partículas}}{6.02 \times 10^{23} \text{ partículas/mol}}$$

$$c = \frac{n}{6.02 \times 10^{23}} \text{ mol} \frac{1000 \text{ cm}^3 / \text{L}}{V / \text{cm}^3}$$

$$c = \frac{1000n}{6.02 \times 10^{23} V} \text{ mol/L} \quad (46)$$

Usando (46) en la ecuación (45)

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \frac{6.02 \times 10^{23} a n b}{2.303 \times 1000} \quad (47)$$

Agrupando constantes

$$A = \log \frac{P_0}{P} = abc \quad (48)$$

Se obtiene la Ley de Beer. De esta manera, determinando la ley de Beer para todas las longitudes de onda  $\lambda$  y a partir de estos valores la magnitud del coeficiente de absorción  $\alpha$ , se puede obtener el espectro de absorción  $A(\lambda)$ . Además, se puede calcular el band gap a partir del espectro de absorción mediante el método de Tauc. Los cálculos de band gap realizados en este trabajo de tesis fueron obtenidos a partir del modelo de Tauc, cuyas expresiones para transiciones directas (49) e indirectas (50) se muestran a continuación.

$$\alpha \hbar \omega = C_2 (\hbar \nu - E_g)^{1/2} \quad (49)$$

$$\alpha \hbar \omega = C_1 (\hbar \nu - E_g)^2 \quad (50)$$

## Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión funciona de forma similar a un microscopio óptico, sin embargo, son utilizados electrones en lugar de fotones, ya que ambos aprovechan la naturaleza ondulatoria de dichas partículas protagonistas en el proceso de formación de imágenes. Las lentes electromagnéticas sustituyen a las lentes ópticas y las imágenes son visualizadas en una pantalla fluorescente en lugar de los oculares. Debido a la longitud de onda de De Broglie asociada a los electrones, las micrografías obtenidas con TEM son de muy alta resolución en comparación con las que se obtendrían a partir de un microscopio de luz. A partir de la ecuación de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (51)$$

Para el caso de electrones acelerados a través de una diferencia de potencial de 50 V,  $v \sim 4.2 \times 10^6$  m/s y  $\lambda \sim 0.17$  nm. Por lo tanto, la longitud de onda es comparable a las dimensiones atómicas.

En el TEM, un haz de electrones monoenergéticos producidos por un cañón de electrones es acelerado debido a una diferencia de potencial eléctrico entre el cátodo y ánodo, con las lentes condensadoras o magnéticas se define el diámetro del haz de electrones y son enfocados, ya que al estar en movimiento respecto del campo magnético y estar cargados eléctricamente, por efecto de la fuerza de Lorentz, cambian su dirección de movimiento en cada instante de tiempo por la naturaleza de partícula cargada de los electrones, siendo transmitidos a través de la muestra que es colocada sobre una rejilla especial. El haz interactúa con la muestra, parte de los electrones rebotan en la superficie de la muestra y otros pasan a través de ella. Estos últimos son de utilidad para el microscopio de transmisión ya que de esta manera forman una imagen o micrografía de contraste; con la que se obtendrá información que permitirá conocer el tamaño de las nanopartículas, los planos que se forman si se trata de una muestra cristalina. El lente objetivo es el más importante, con ella se da la formación de la

imagen en el espacio real y el patrón de difracción en el espacio recíproco. Y las lentes proyectoras son usadas para magnificar la imagen formada.

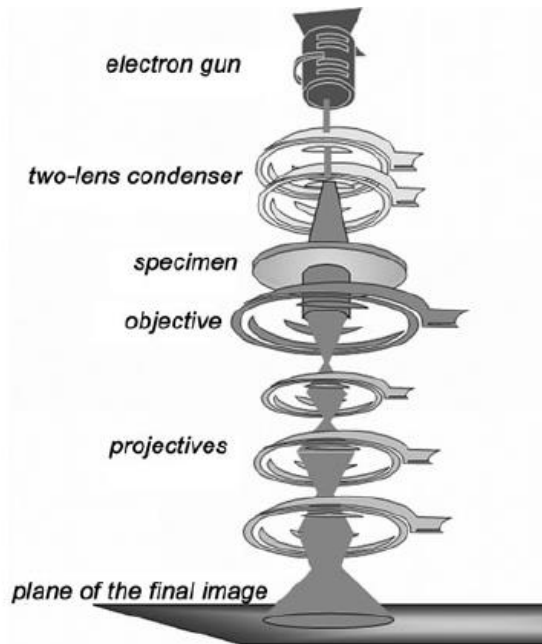


Figura 11. Microscopio electrónico de transmisión convencional [26].

El análisis de las micrografías de contraste en alta resolución se realizó mediante el uso del software Digital Micrograph Gatan [27], para obtener las distancias interplanares y tamaños diametrales.

### **Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)**

El físico sueco K. Siegbahn, recibió el Premio Nobel en Física en 1981 por la creación de la técnica XPS. Esta técnica, denominada Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X, proporciona información no solo relacionada con la composición atómica de la muestra, sino también de la estructura y el estado de oxidación de los elementos que están siendo estudiados [28].

En la técnica de XPS, la superficie de la muestra es irradiada por fotones de rayos X con energía  $h\nu$ , generados mediante un ánodo de una fuente de  $Al K_\alpha$  (1253.6 eV) o  $Mg K_\alpha$  (1486.6 eV). El fotón interacciona con un electrón de los niveles más internos cuya energía de enlace es  $E_b$ , de esta manera se crea un estado ionizado, y es emitido un fotoelectrón con una energía cinética  $K$  que deberá superar la energía de enlace, la función trabajo de la muestra  $\Phi_s$  y la función trabajo del equipo  $\Phi_A$ , para finalmente ser detectado.

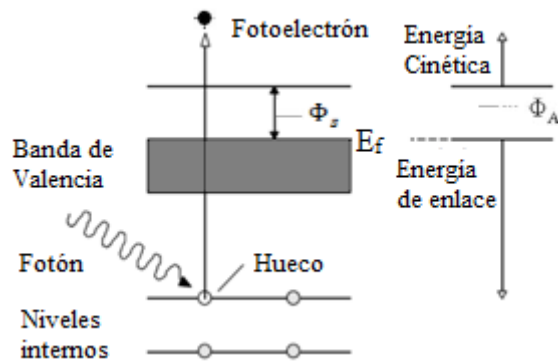


Figura 12. Representación del proceso de fotoemisión

Por conservación de energía

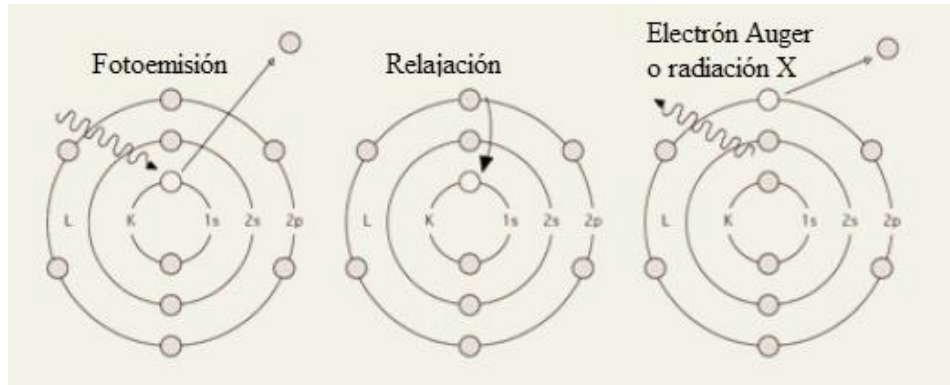
$$h\nu = E_b + \Phi_s + (\Phi_A - \Phi_s) + K \quad (52)$$

simplificando (52)

$$h\nu = E_b + \Phi_A + K \quad (53)$$

Debido a que la función trabajo de la muestra se cancela, que la energía del fotoelectrón es conocida y la función trabajo del analizador es constante, es posible determinar la energía cinética a partir de la energía de enlace y viceversa.

Por otro lado, el lugar vacante tras la salida del fotoelectrón de un nivel interno es ocupado por otro electrón proveniente de un nivel más externo, el exceso de energía provoca la emisión de radiación que permitirá posteriormente la emisión de un electrón Auger o bien como radiación X.



*Figura 13. Proceso de emisión de electrones Auger.*

En los espectros de XPS, tanto de baja y alta resolución se grafica la intensidad como función de la energía de enlace. El espectro de baja resolución o Survey, es graficado en un rango de energías de enlace de 0-1100 eV, con el fin de identificar los elementos químicos presentes en la muestra. Los picos que se observan en el espectro corresponden a niveles internos de los elementos presentes en la muestra analizada y a emisiones Auger, por lo que cada elemento posee un espectro único con una energía de enlace asociada. En el espectro de alta resolución o Multiplex, son seleccionadas varias regiones espectrales correspondientes a cada elemento químico presente, obteniéndose picos de alta resolución para cada uno de ellos.

## **Técnicas de Síntesis**

Existe una gran cantidad de técnicas para síntesis de nanopartículas. Se pueden clasificar en métodos físicos y síntesis química. Cada uno de ellos presenta sus ventajas y desventajas, por ejemplo en el caso de los métodos físicos generalmente involucran equipamiento muy

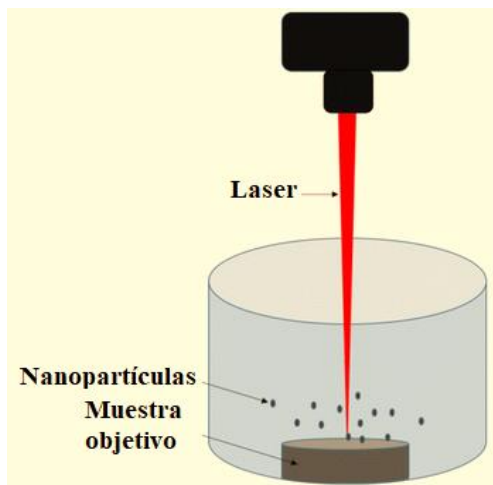


específico, en ocasiones procedimientos complejos, ciertas condiciones de vacío y alta temperatura, lo cual genera altos costos a la hora de producir materiales, en el caso de los métodos químicos se necesita condiciones atmosféricas específicas, reacción en soluciones acuosas, temperaturas específicas de acuerdo con el solvente utilizado y tiempo de reacción que dependerá del material sintetizado.

## **Físicas**

### ***Ablación Laser pulsado***

Es una técnica poderosa para la fabricación de nanopartículas con alta pureza, muy rápida en comparación con las rutas de síntesis química. Siendo una técnica sencilla pues consta de un láser, una cámara de vacío, un sustrato y un blanco. Las nanopartículas son producidas irradiando el material en bulto, de tal forma que el haz laser “desprende” material de la superficie ya sea de un sólido, líquido o en un medio gaseoso. La posibilidad de manejar de forma independiente las características del láser, como es la longitud de onda, densidad de energía, duración del pulso, tasa de repetición del pulso y la geometría de irradiación permiten controlar tamaño y composición de la nanopartícula [29].

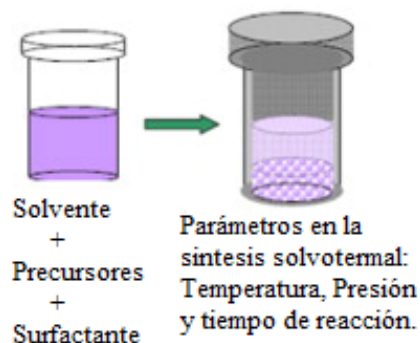


*Figura 14. Obtención de nanopartículas mediante el método de ablación laser pulsado.*

## Químicas

### *Síntesis solvotermica*

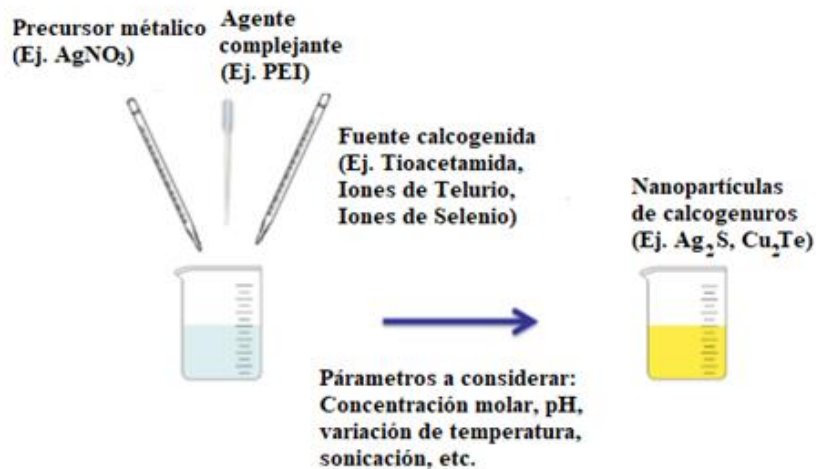
Este método de síntesis consiste en obtener una reacción en presencia de un solvente líquido. El procedimiento de síntesis solvotermal o solvotérmico es la utilización de precursores, surfactantes y un solvente mezclados y sometidos a condiciones de alta presión y alta temperatura dentro de un recipiente hermético. Por ejemplo, la PEI, regula la reacción permitiendo el control de la fase cristalina, tamaño y morfología de las nanopartículas. Por otro lado, la presión en el interior es mayor a la presión ambiental por lo que el solvente al estar por encima de su punto de ebullición facilita que se den reacciones químicas que en condiciones ordinarias no ocurren, es decir, a temperatura ambiente y a bajas presiones, de esta manera las estructuras cristalinas son obtenidas. Si el solvente utilizado es agua, el método de síntesis es llamado hidrotermal. Con este método es posible obtener distintas fases cristalinas, las cuales dependen solamente de propiedades intensivas como la temperatura y presión. La importancia de dichas fases cristalinas radica en que las propiedades físicas de un material están relacionadas al tipo de fase en que este se encuentre. Rajamathi y Seshadri *et al* [30], han utilizado el método solvotérmico para la preparación de óxidos y nanopartículas de calcogenuros. Una desventaja del método es la imposibilidad de observar el crecimiento del monocristal ya que se necesita un recipiente hermético especial para que ocurran las reacciones químicas en condiciones de alta presión y alta temperatura, durante horas.



*Figura 15. Esquema donde se enlistan los parámetros importantes para obtener la solución y la reacción durante el proceso de síntesis solvotérmica*

## ***Agregación química***

La síntesis química comúnmente utilizada consiste en el crecimiento de nanopartículas en un medio líquido conformado por la participación de varios reactivos, en general se necesita la participación de precursores, agentes complejantes y un medio acuoso. Nanopartículas de diferentes tamaños y formas pueden ser obtenidas dependiendo de las condiciones de reacción, tales como temperatura, presión, concentración molar y los reactivos utilizados. Es importante que la concentración de los precursores y los agentes complejantes sean ajustables para que puedan disolverse correctamente, de tal forma que las estructuras obtenidas sean más estables y su distribución de tamaños sea de partículas más pequeñas. Algunas de las ventajas frente a los métodos físicos son, bajo costo de producción de nanopartículas, además de ser un proceso de síntesis sencillo que ocurre a bajas temperaturas ( $< 350^\circ \text{C}$ ), siendo posible diferentes formas y tamaños de nanopartículas. Además, aunque se encuentran suspendidas en líquidos, pueden obtenerse polvos o películas delgadas de manera sencilla.



*Figura 16. Esquema General de Elaboración de Nanopartículas por el Método de Reacción Química.*

## CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se presentan los materiales y métodos utilizados para la síntesis de los sistemas de nanopartículas binarios y ternarios. Los reactivos, material de laboratorio, se enlistan en la tabla siguiente:

Tabla 2. Material de laboratorio y reactivos utilizados para la síntesis de los sistemas de nanopartículas de calcogenuros binarios y el sistema ternario.

Material de laboratorio	Reactivos	No. CAS
Vaso de precipitado 10 mL, 100 mL	Agua desionizada (H <sub>2</sub> O)	-
Pipeta volumétrica de 1 mL, 5 mL, 10 mL	Nitrato de Cobre	10031-43-3
Tubos de ensayo con tapón 20, 40 mL	Nitrato de Plata	7761-88-8
Viales 1, 3 mL	Polietilenimina,	9002-98-6
Guantes de vinil,	Rongalita,	6035-47-8
Cubre boca,	Hidróxido de Amonio	1336-21-6
Cinta parafilm	Selenio elemental	7782-49-2
Caja Petri,	Telurio elemental	13494-80-9
porta objetos de vidrio <i>corning</i> .	Trietanolamina	102-71-6
	Cloruro de cadmio	7790-78-5
	Acetato de Zinc	5970-45-6

### Formulaciones de fuentes Calcógenas

Para la realización de las formulaciones que se implementaron, fue necesario elaborar tres soluciones de compuestos químicos de interés, una para polietilenimina a la cual se le denotará con molaridad,  $x$  Molar, una para los iones de Telurio a la cual se le denotará con molaridad,  $y$  Molar, y una para iones Selenio a la que se denomina,  $z$  Molar.

La solución de polietilenimina consiste en diluir 3.5 ml de polietilenimina ramificada, concentrada en 50 ml de agua desionizada.

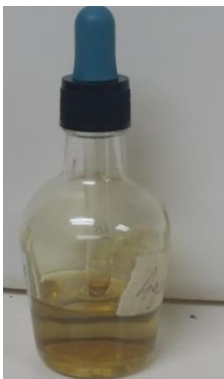
La solución de iones Telurio se prepara bajo el siguiente procedimiento y en el orden que se indica: en un matraz graduado de 100 ml se colocan 0.02 gr de Telurio en polvo, se le agrega 10 ml de Rongalita 1 M, posteriormente se añaden 10 ml de hidróxido de sodio 2 M y finalmente 10 ml de agua desionizada; enseguida se agita el contenido para homogenizarlo y

se coloca en “baño maría” a una temperatura de 90-95 °C, tapando y destapando intermitentemente para librear presión y hasta obtener un color purpura e ir observando la disolución del polvo de telurio.

La solución de iones Selenio es preparada siguiendo el procedimiento siguiente: en un matraz graduado de 250 ml se añaden 2.5 g de sulfito de sodio, posteriormente se agrega 0.5 g de Selenio en polvo y finalmente es añadido un volumen de 125 ml de agua desionizada; manteniéndose en agitación a una temperatura de 45 °C, durante un periodo de tiempo de 12-18 horas. La solución queda transparente e incolora. Todos los reactivos mencionados anteriormente fueron utilizados sin purificación extra.

### **Formulaciones**

A continuación, se detallarán las formulaciones desarrolladas para obtención de nanopartículas de calcogenuros de plata, cobre y cadmio-zinc. Las formulaciones son presentadas en tablas para cada uno de los casos que se estudiaron. Para obtener cada sistema de nanopartículas se realizaron varias pruebas con diferentes formulaciones hasta llegar a las adecuadas y finales con las que se obtuvieron resultados favorables mediante técnicas de caracterización esenciales.



*Figura 17. Nanopartículas de Ag<sub>2</sub>S color ambar.*

*Tabla 3. Formulación de nanopartículas de Ag<sub>2</sub>S.*

Orden y compuesto	Concentración	Volumen
1. H <sub>2</sub> O	-	2 ml
2. AgNO <sub>3</sub>	0.1 M	0.15 ml
3. Polietilenimina (PEI)	x Molar	0.10 ml
4. Tioacetamida (TAA)	0.1 M	0.10 ml
5. H <sub>2</sub> O	-	17 ml



*Figura 18. Nanopartículas de Cu<sub>2</sub>S color azul.*

*Tabla 4. Formulación de nanopartículas de Cu<sub>2</sub>S.*

Orden y compuesto	Concentración	Volumen
1. H <sub>2</sub> O	-	2 ml
2. Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1 M	0.20 ml
3. Polietilenimina (PEI)	x Molar	0.10 ml
4. Tioacetamida (TAA)	0.1 M	0.10 ml
5. H <sub>2</sub> O	-	17 ml



*Figura 19. Nanopartículas de Cu<sub>2</sub>Se con tonalidad azul grisáceo.*

*Tabla 5. Formulación de nanopartículas de Cu<sub>2</sub>Se.*

Orden y compuesto	Concentración	Volumen
1. H <sub>2</sub> O	-	2 ml
2. Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1 M	0.15 ml
3. Polietilenimina (PEI)	x Molar	0.10 ml
4. H <sub>2</sub> O	-	17 ml
5. Iones Se	z M	0.05 ml



*Figura 20. Nanopartículas de AgTe color ambar.*

*Tabla 6. Formulación de nanopartículas de AgTe.*

Orden y compuesto	Concentración	Volumen
1. H <sub>2</sub> O	-	2 ml
2. AgNO <sub>3</sub>	0.1 M	0.15 ml
3. Polietilenimina (PEI)	x Molar	0.10 ml
4. H <sub>2</sub> O	-	17 ml
5. Iones Te	y Molar	0.10 ml



*Figura 21. Nanopartículas de CuTe de color azul claro.*

*Tabla 7. Formulación de nanopartículas de CuTe*

Orden y compuesto	Concentración	Volumen
1. H <sub>2</sub> O	-	2 ml
2. Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1 M	0.20 ml
3. Polietilenimina (PEI)	x Molar	0.10 ml
4. H <sub>2</sub> O	-	17 ml
5. Iones Te	y Molar	0.10 ml



*Figura 22. Nanopartículas de CdTe color marron.*

*Tabla 8. Formulación de nanopartículas de CdTe.*

Orden y compuesto	Concentración	Volumen
1. H <sub>2</sub> O	-	18 ml
2. CdCl <sub>2</sub>	0.01 M	1.5 ml
3. Polietilenimina (PEI)	x Molar	0.75 ml
4. Iones Te	y Molar	0.75 ml



*Figura 23. Nanopartículas del sistema ternario CdZnTe con un tono marron claro.*



*Tabla 9. Formulación de nanopartículas de CdZnTe.*

Orden y compuesto	Concentración	Volumen
1. H <sub>2</sub> O	-	18 ml
2. CdCl <sub>2</sub>	0.01 M	1.5 ml
3. Polietilenimina (PEI)	x Molar	0.75 ml
4. ZnC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	0.01 M	1.5 ml
5. Iones Te	y Molar	0.75 ml

### **Método de síntesis: Baño químico**

Es utilizada una solución acuosa y es necesario asegurarse que los rangos de temperaturas se encuentren entre temperatura ambiente hasta antes del punto de ebullición del agua.

Parámetros en consideración durante el baño químico:

- ✓ La temperatura.
- ✓ El pH. Generalmente se trabaja con baños químicos con pH alto.
- ✓ Concentraciones molares de los compuestos participantes

La síntesis de nanopartículas binarias de calcogenuros, se realizó haciendo reaccionar controladamente la sal precursora correspondiente, nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>), nitrato de cobre Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, o cloruro de cadmio (CdCl<sub>2</sub>), utilizando polietilenimina como agente complejante, que permitió controlar la reacción con la fuente calcogenida (tioacetamida, iones de telurio, iones de selenio) de esta manera obteniendo la formación molecular del compuesto.

En el caso del compuesto ternario el mecanismo de síntesis es similar, coexistiendo dos fuentes metálicas como puede ser el caso de cadmio y zinc complejadas con polietilenimina para que reaccionen con una fuente de telurio.

Las muestras obtenidas se sometieron a un proceso de sonicación durante 20 minutos y el aspecto de ellas cambio llegando a una etapa de estabilidad y homogenización.

## Equipamiento

Los equipos, y por lo tanto técnicas de caracterización utilizadas en la formalización de esta investigación de tesis fueron los siguientes:

- Espectrofotómetro UV-vis

Los espectros de absorción correspondientes a los siete sistemas de nanopartículas de calcogenuros fueron realizados en el rango de 290-1100 nm usando un espectrofotómetro ThermoScientific modelo Genesis 10S.



*Figura 24. Espectrofotómetro UV-visible Genesis 10S.*

- Microscopio Electrónico de Transmisión

Para la obtención de las micrografías de contraste se utilizó el Microscopio electrónico de Transmisión marca JEOL, modelo JEM 2010F Field Emission Electron Microscopy, el cual opera con una aceleración de electrones a 200 kV. Los experimentos fueron realizados en el laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión de la Universidad de Sonora. Con este equipo fueron caracterizados los siete sistemas de nanopartículas de calcogenuros presentados en este trabajo de tesis, las cuales se depositaron sobre rejillas de TEM recubiertas de cobre-carbono en el caso de los sistemas de calcogenuros de plata y cadmio-zinc y para los sistemas binarios de calcogenuros de cobre se utilizó una rejilla de níquel-

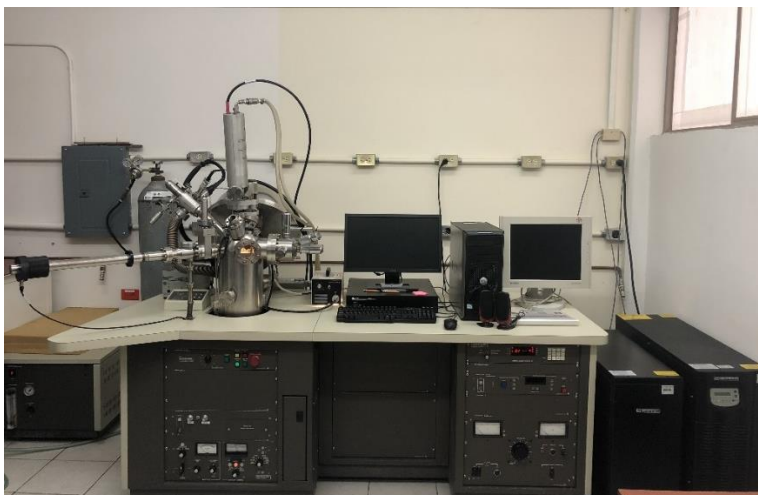
carbono. Las micrografías de contraste de alta resolución se analizaron con el Software Digital Micrograph Gatan.



*Figura 25. Microscopio electrónico de transmisión JEM 2010F.*

- Espectroscopio de fotoelectrones por rayos X

El equipo empleado para el análisis XPS de los sistemas binarios  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{AgTe}$ ,  $\text{CuTe}$  y  $\text{CdTe}$  y del sistema ternario  $\text{CdZnTe}$ , es un espectroscopio de fotoelectrones por rayos X, modelo Phi 5100 marca  $\Phi$ , el cual está integrado con una cámara de ultra alto vacío de  $2.1 \times 10^{-9} \text{Torr}$ . La fuente dual de excitación de rayos X utilizada marca Perkin Elmer trabaja en un rango de energías de 0 a 1100 eV. Previo a cada análisis es realizada una limpieza superficial con iones de argón en condiciones de ultra alto vacío, aun así, es común la presencia de señales correspondientes a carbono y oxígeno debido a su adsorción en la superficie de las muestras.



*Figura 26. Espectroscopio de fotoelectrones por rayos X phi 5100.*

## **CAPÍTULO III: RESULTADOS**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones realizadas a las nanopartículas de calcogenuros sintetizadas (propiedades ópticas, propiedades estructurales, propiedades de composición química). Primero se estudiaron las propiedades ópticas a partir de los espectros de absorción. Por otro lado, para identificar los compuestos correspondientes de las nanopartículas sintetizadas, así como su estructura cristalográfica mediante la observación y análisis de imágenes proporcionadas por la técnica de microscopía electrónica de transmisión en conjunción con bases de datos cristalográficos establecidos mediante difracción de rayos X. La caracterización de XPS contribuyó en la verificación de los estados de oxidación de elementos químicos presentes en los materiales obtenidos, así mismo, la presencia de compuestos residuales relacionados con impurezas u otras fases químicas formadas.

### **Sulfuros**

Los sulfuros obtenidos en esta tesis fueron el sulfuro de plata y sulfuro de cobre con estequiometrias  $\text{Ag}_2\text{S}$  y  $\text{Cu}_2\text{S}$ , respectivamente.

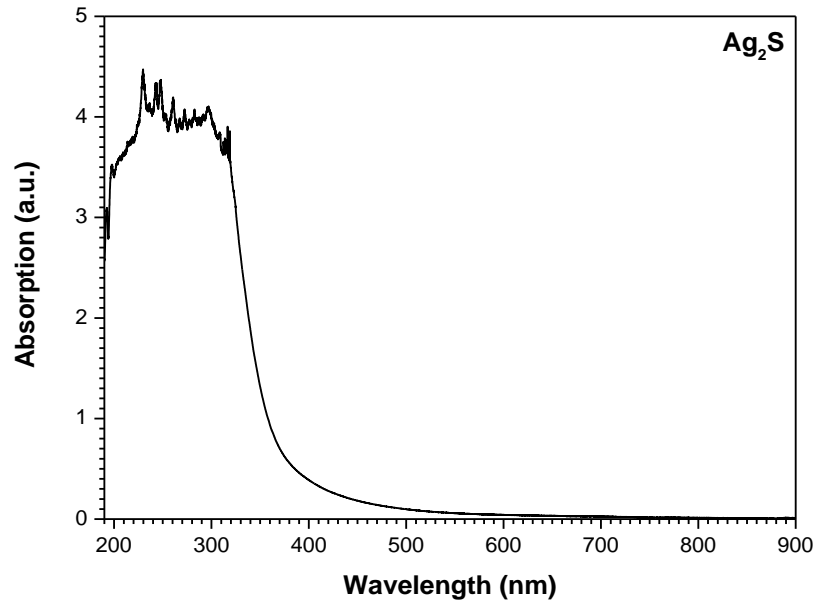
### **Nanopartículas de $\text{Ag}_2\text{S}$**

El conjunto completo de caracterizaciones realizadas para el sulfuro de plata obtenido se presenta a continuación.

- UV-vis

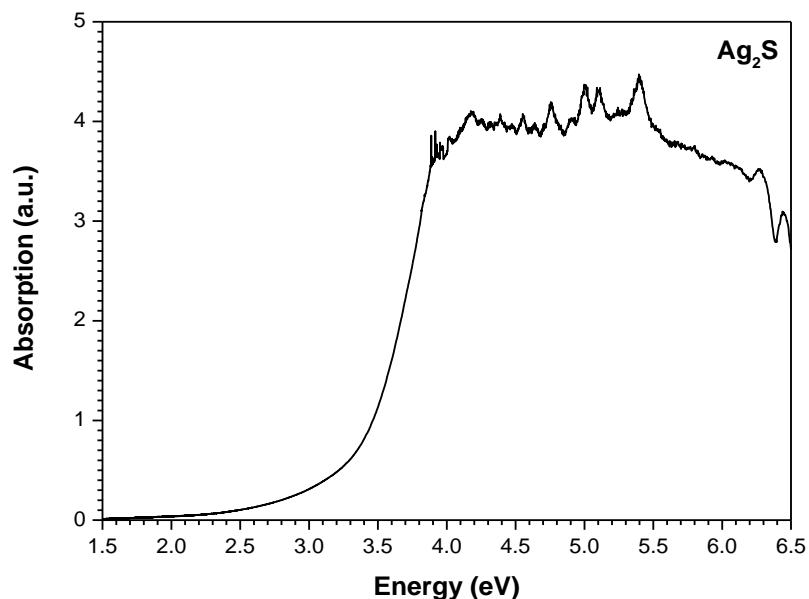
El espectro de absorción nos muestra las regiones correspondientes a las longitudes de onda en las que el material absorbe o deja pasar la radiación en el rango UV-visible, parecería un estudio cualitativo, sin embargo, es altamente sensible a transiciones electrónicas en los materiales que revelan cuando los electrones pasan de la banda de valencia a la banda de conducción. Por lo tanto, es posible utilizar procedimientos para obtener cuantitativamente la brecha de energías prohibida (band gap) del material.

En el espectro de absorción correspondiente a la figura 27, se puede observar una subida abrupta en la absorción para longitudes de onda menores a 370 nm, de acuerdo con lo reportado para el sulfuro de plata en bulto se esperaría el mismo comportamiento, pero en longitudes de onda mayores [31].



*Figura 27. Espectro de absorción de nanopartículas de sulfuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) en función de las longitudes de onda.*

En la figura 28, se muestra el gráfico de la absorción ahora en función de la energía, debido a que la energía y la longitud de onda son inversamente proporcionales la gráfica aparece invertida mostrándose el umbral de absorción comenzando entre 3 a 3.5 eV. En energías mayores a 3.83 eV se perciben fluctuaciones ruidosas, lo cual se supone que corresponde a los límites del equipo. La notoria subida abrupta entre 3.5-3.83 eV seguramente está asociada con las transiciones electrónicas del  $\text{Ag}_2\text{S}$ , posteriormente se muestra el cálculo detallado utilizando esta información de la brecha de energías prohibidas de este material, de la cual se espera presente un valor más grande que el valor de bulto debido al confinamiento cuántico por lo pequeño de las estructuras que se formaron.



*Figura 28. Espectro de absorción de nanopartículas de sulfuro de plata (Ag<sub>2</sub>S) en función de las energías.*

En la figura 29 a), se procesaron los datos obtenidos a partir del espectro de absorción para mostrar la variación entre la denominada variable de Tauc directa vs Energía, de esta manera se puede calcular el band gap de los materiales cuando se asume que en estos ocurren transiciones directas, es decir, en estas transiciones los electrones no cambian su momento lineal al pasar de la banda de valencia a la banda conducción. El comportamiento lineal es utilizado mediante extrapolación para encontrar el corte con el eje de las energías y determinando así el band gap en 3.56 eV correspondiente a las nanopartículas de Ag<sub>2</sub>S, en bulto su band gap directo está en el rango 0.9-1.05 eV [32]. Cabe señalar que la variable de Tauc directa es una expresión cuadrática. De manera similar en la figura 29 b), realizado el cálculo de band gap indirecto apegado al procedimiento de Tauc para el sulfuro de plata sintetizado, obtenido un valor calculado por extrapolación de 1.89 eV, en la bibliografía es reportado un band gap indirecto de 1.76 eV [3] para nanopartículas de Ag<sub>2</sub>S, por otro lado, el momento lineal de los electrones difiere al pasar a la banda de conducción. En este caso, la variable de Tauc indirecta es una expresión con raíz cuadrada (radical).

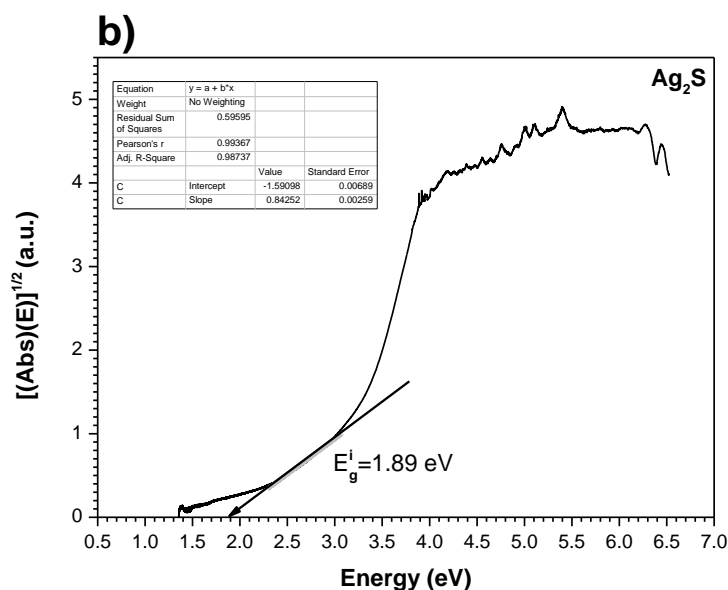
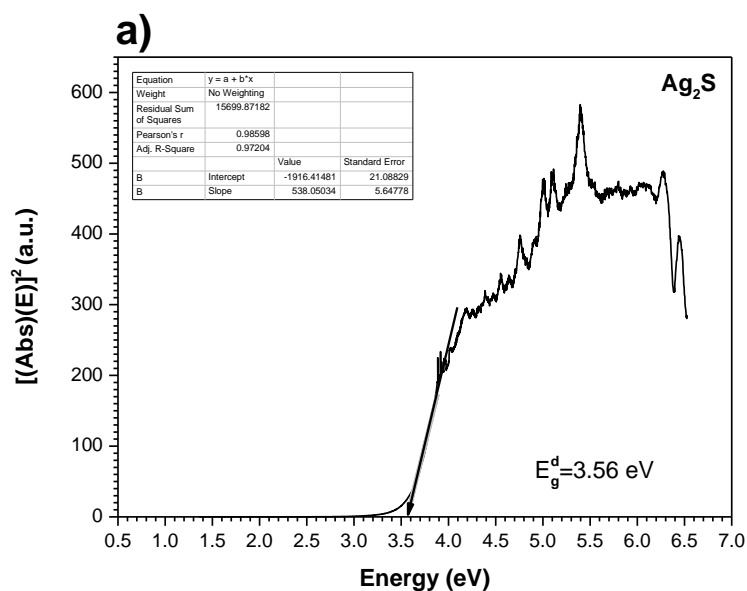


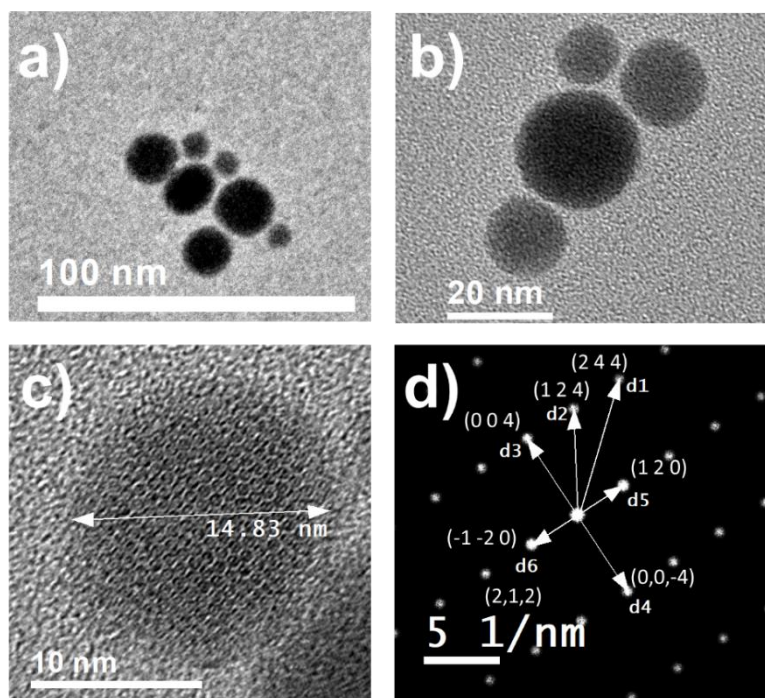
Figura 29. a) Band gap directo para el sulfuro de plata obtenido con el método de Tauc. b) Band gap de transiciones indirectas para el sulfuro de plata obtenido por el método de Tauc.

- TEM

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión se han organizado bajo el siguiente esquema, primeramente, en la figura 30 de los incisos a), b) y c) se muestran micrográficas



denominadas de contraste a diferentes escalas de trabajo, 100, 20 y 10 nm, respectivamente. La morfología de contraste que se observa tanto en a) y b) revelan una simetría esférica del compuesto material  $\text{Ag}_2\text{S}$ , la imagen c) permitió establecer una estimación del tamaño diametral de 14.83 nm de una nanopartícula que se analizó de forma aislada. Sobre la nanopartícula seleccionada en c), se realizó la transformada rápida de Fourier, lo cual revelo la existencia de una estructura cristalina Ortorrónica con parámetros de red  $4.77 \times 6.92 \times 6.88$  Angstrom, en el espacio de Fourier se midieron las cinco distancias interplanares que se observan en d), estas distancias fueron comparadas con base de datos cristalográficos y de esta manera se identificó el material sintetizado con estequiometria  $\text{Ag}_2\text{S}$ , así como sus índices de Miller que se indican en d).



*Figura 30. a), b) y c) corresponden a micrografías de contraste por TEM a distintas escalas de trabajo para nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{S}$ , d) presenta la transformada de Fourier de la imagen c), con etiquetas de distancias reciprocas e índices de Miller.*

A continuación, se muestra la tabla 10, de distancias interplanares experimentales y de las proporcionadas por la ficha cristalográfica PDF#03-0844, que corresponde con una estructura ortorrómbica.

*Tabla 10. Comparativo entre distancias interplanares obtenidas experimentalmente en el espacio recíproco con una base de datos cristalográficos; e índices de Miller.*

Distancia	Experimental (Å)	PDF# 03-0844 (Å)	h	k	l
d1	1.085	-	2	4	4
d2	1.453	1.46	1	2	4
d3	1.705	1.72	0	0	4
d4	1.705	1.72	0	0	-4
d5	2.805	2.81	1	2	0
d6	2.805	2.81	-1	-2	0

- XPS

En la caracterización de espectroscopia de fotoelectrones por rayos X para el compuesto nanoestructurado obtenido, Ag<sub>2</sub>S, se comenzará con un análisis en todo el rango de energía de enlace que va de 0 hasta 1100 eV. En la figura 31, se puede observar paradójicamente que las señales correspondientes a los elementos principales, azufre y plata, se encuentran con muy bajas intensidades, siendo apantalladas hasta por algunos elementos que constituyen el sustrato (Si, O) en el que fue goteado el material en suspensión, también aparece el elemento nitrógeno que se puede atribuir en un caso extremo a dos de los precursores utilizados en la síntesis los cuales son la polietilenimina y tioacetamida. Finalmente, tenemos que el oxígeno y carbono pueden ser contaminantes atmosféricos. Esto condujo a hacer un análisis de XPS de alta resolución (denominado Multiplex), en el cual se selecciona una región de energías de enlace en la que opera el detector de fotoelectrones, definiendo las señales de los elementos que se presuponen como principales.

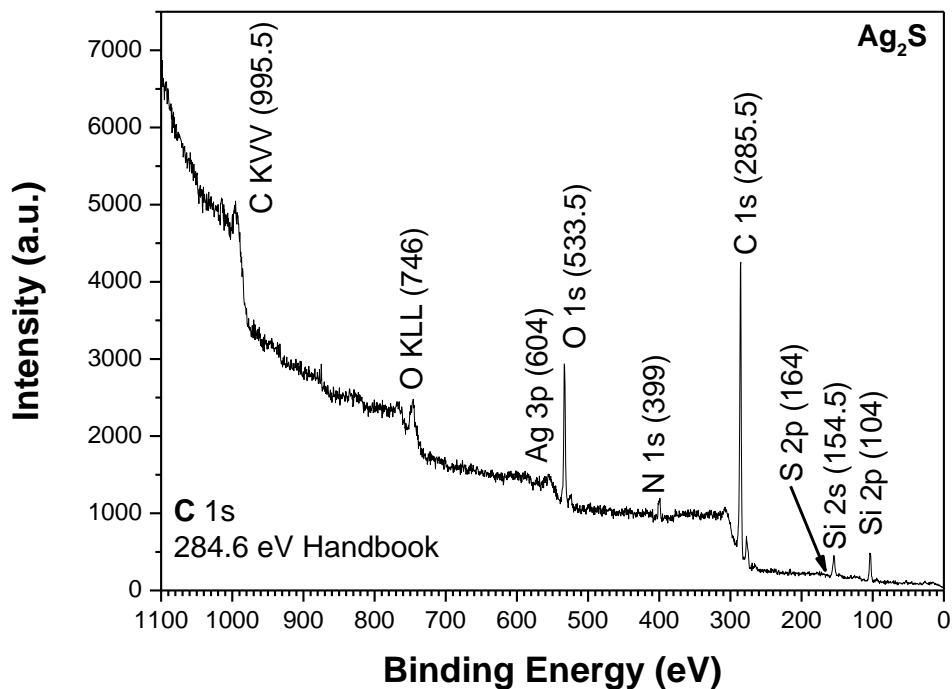


Figura 31. Espectro tipo Survey de XPS para el sistema  $\text{Ag}_2\text{S}$ , incluyendo el valor de referencia para el carbono 1s.

El análisis complementario de XPS consistente de alta resolución, se realizó en las regiones en torno a los subniveles de energía C 1s, O 1s, Ag 3d y S 2p, estos espectros localizados se muestran en la figura 32, la imagen correspondiente al inciso a) nos mostró la presencia del carbono 1s con un máximo valor en 285.825 eV el cual se encuentra desfasado 1.225 eV respecto a un valor estándar conocido para el carbono [28]. La grafica b) evidencia la presencia de oxígeno con una energía de enlace estimada de 533.275 eV, así como el valor estándar para el oxígeno 1s, del manual utilizado. La parte c) de la figura 33, muestra picos que corresponden a un doblete electrónico de la plata  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$  con valores de energía de enlace que se indica en la figura. Finalmente, la parte d) consiste en la distribución de electrones colectados por el azufre 2p.

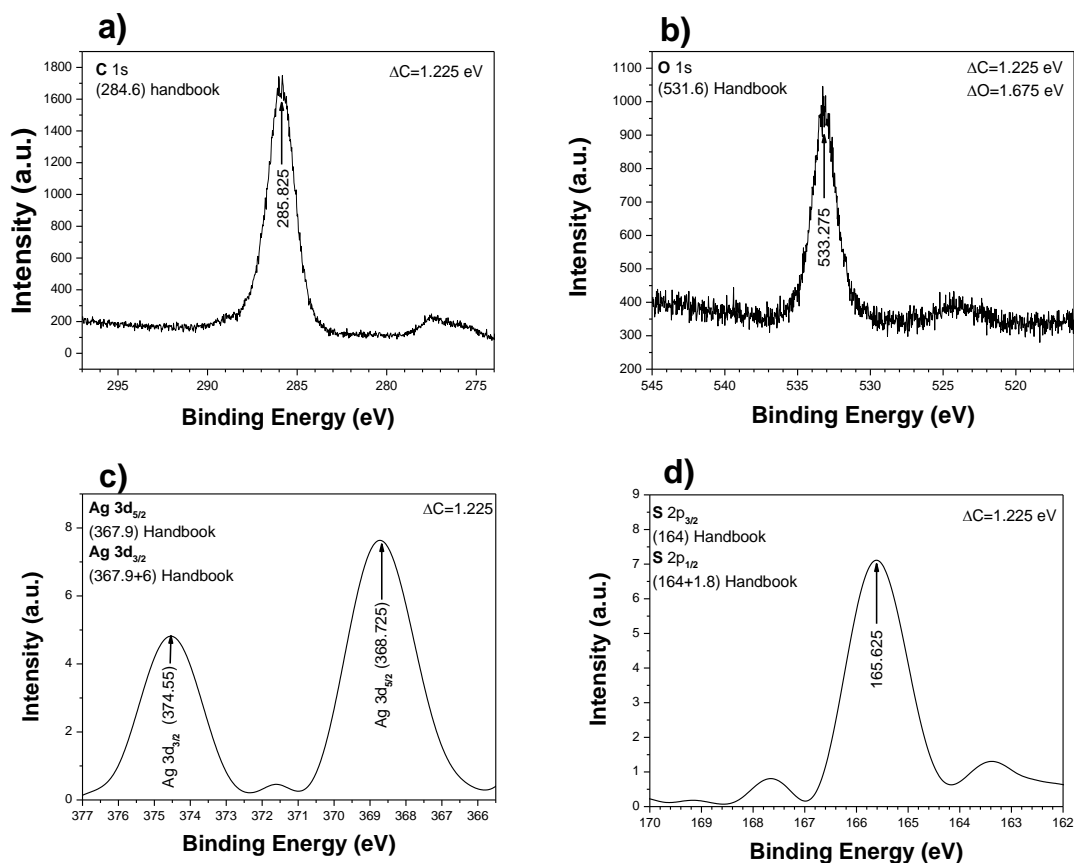


Figura 32. Espectros de alta resolución de XPS obtenidos del material sintetizado de nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{S}$ , para los elementos a) carbono, b) oxígeno, c) plata y d) azufre.

## Nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{S}$

- UV-vis

El siguiente material sintetizado que se analizará es el sulfuro de cobre,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , como se observa la estequiometría obtenida fue similar al compuesto anterior donde se considera al cobre como un ion con valencia (+1). En la gráfica de absorción óptica en el rango UV-visible en función de las longitudes de onda, véase figura 33 a), se aprecia un borde de absorción pronunciado alrededor de 340 nm, y entre los 500-950 nm hay una banda de absorción extendida de baja intensidad en comparación al borde de absorción. La figura 33 b), muestra el comportamiento de la absorción óptica en función de las energías, donde se aprecia un incremento de la absorción alrededor de 3.25 eV, de esta manera cualitativamente,

podemos conocer a partir de que valor de la energía pueden ocurrir las transiciones de electrones entre bandas.

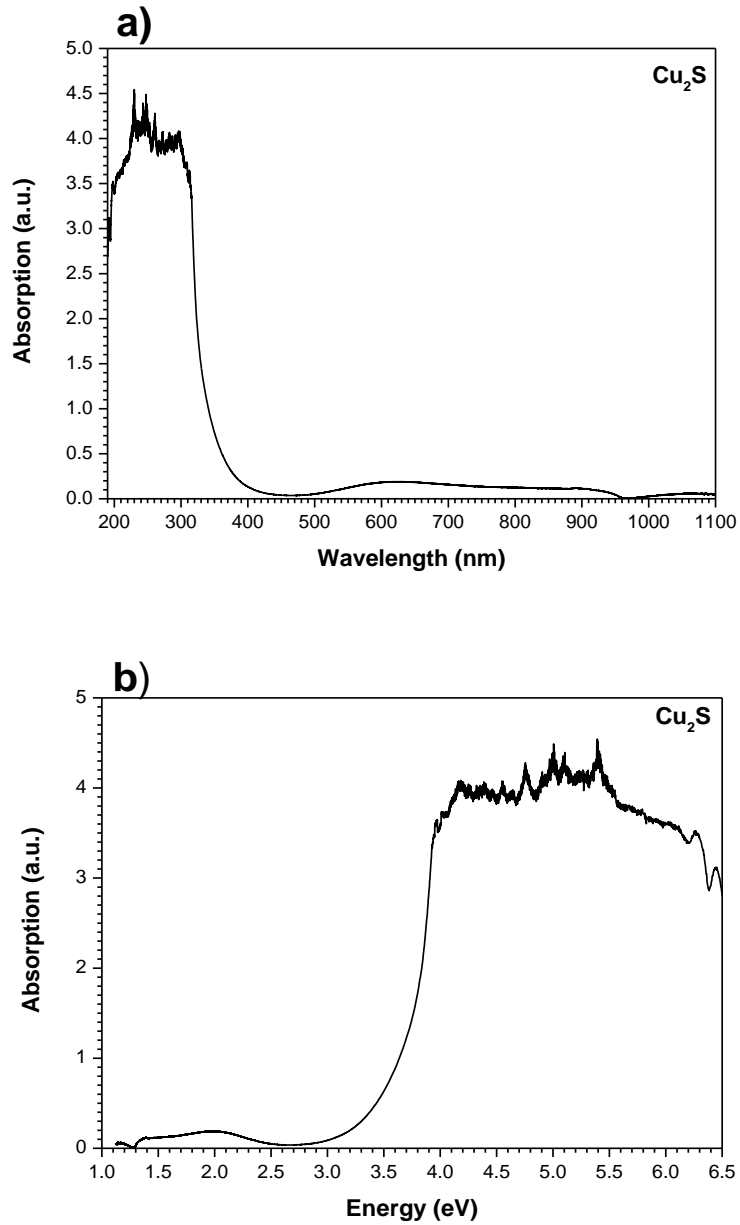
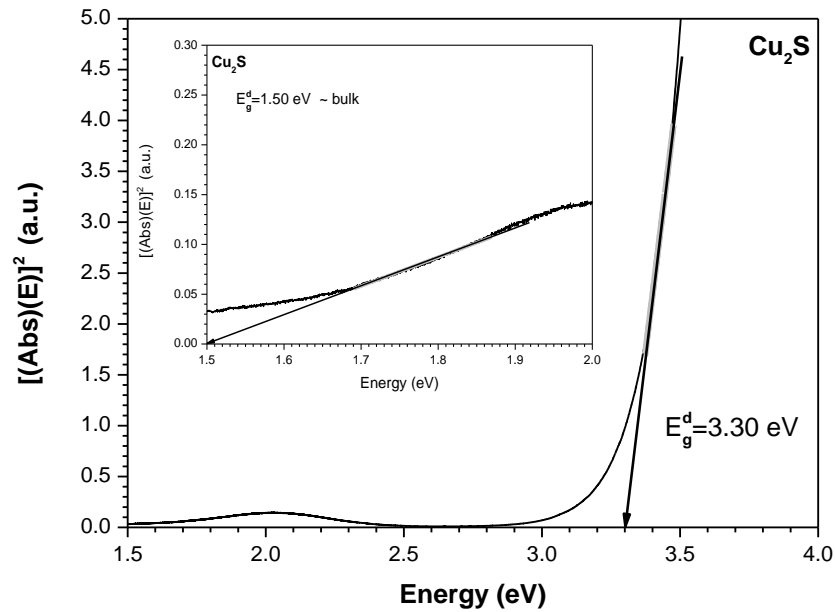


Figura 33. a) Espectro de absorción de nanopartículas de sulfuro de cobre,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , en función de la longitud de onda. b) Espectro de absorción de nanopartículas de sulfuro de cobre,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , en función de la energía.

Al graficar la variable de Tauc para transiciones directas de este sulfuro de cobre, el primer comportamiento lineal en ascenso muestra concordancia con el valor de band gap para el  $\text{Cu}_2\text{S}$  en bulto, mientras que se observa un comportamiento lineal más intenso en un valor de la energía de 3.30 eV, el cual se asocia con la naturaleza nanoestructura del material sintetizado, como se muestra en la figura 34. El band gap directo reportado para  $\text{Cu}_2\text{S}$  en bulto se encuentra entre 1.5-1.8 eV [33].



*Figura 34. Band gap de transiciones directas para  $\text{Cu}_2\text{S}$ , obtenido mediante el método de Tauc. Se muestran dos regiones lineales.*

Análogamente, en la figura 35, se muestra la gráfica de band gap para transiciones indirectas en la que se observan dos regiones con comportamientos lineales, una de ellas con un valor de la energía de 1.28 eV el cual coincide con el valor del material en bulto reportado de 1.2 eV [33], y 2.96 eV para el caso del material nanoestructurado, lo cual indica que coexisten dos grupos de estructuras, en bulto y en dimensiones asociadas a un confinamiento cuántico, respectivamente.

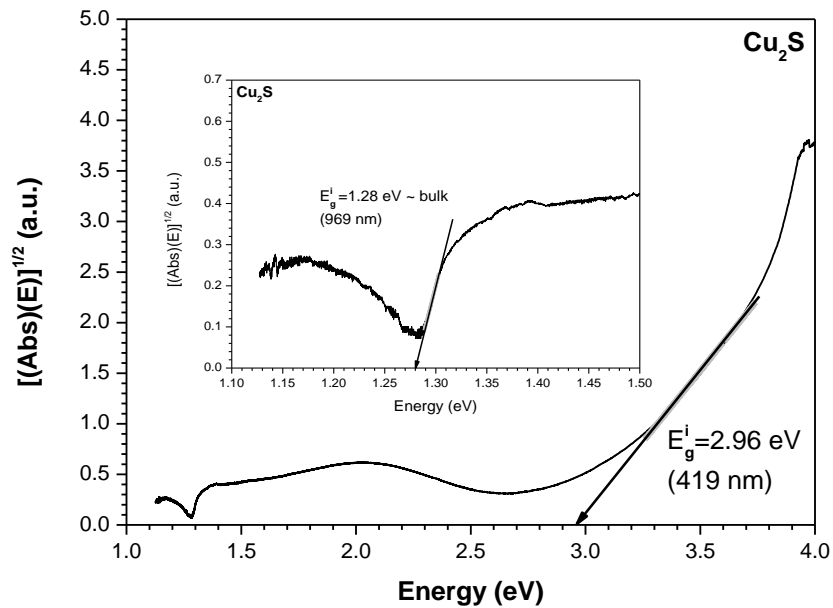


Figura 35. Band gap de transiciones indirectas para el sulfuro de cobre obtenido por el método de Tauc.

- TEM

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión para nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{S}$ , de los incisos a), b) y c) muestran micrografías de contraste a diferentes escalas de trabajo, 100, 50 y 5 nm, respectivamente. La morfología de contraste en a) revela una aglomeración de formas esféricas y en b) hay una morfología menos compacta, ramificada de esferas y formas alargadas, con la imagen c) se estableció el tamaño diametral de 11.71 nm correspondiente a una nanopartícula que se analizó de forma aislada. En el inciso d) se realizó la transformada rápida de Fourier sobre la nanopartícula descrita en c), lo cual refleja una cristalinidad en el espacio recíproco, ortorrómbica con parámetros de red  $11.82 \times 27.05 \times 13.43$  Angstrom de la celda unitaria característica, también se indican sus índices de Miller y las cinco distancias interplanares medidas, estas distancias fueron comparadas con base de datos cristalográficos permitiendo la identificación del material sintetizado con estequiometría  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Véase figura 36.

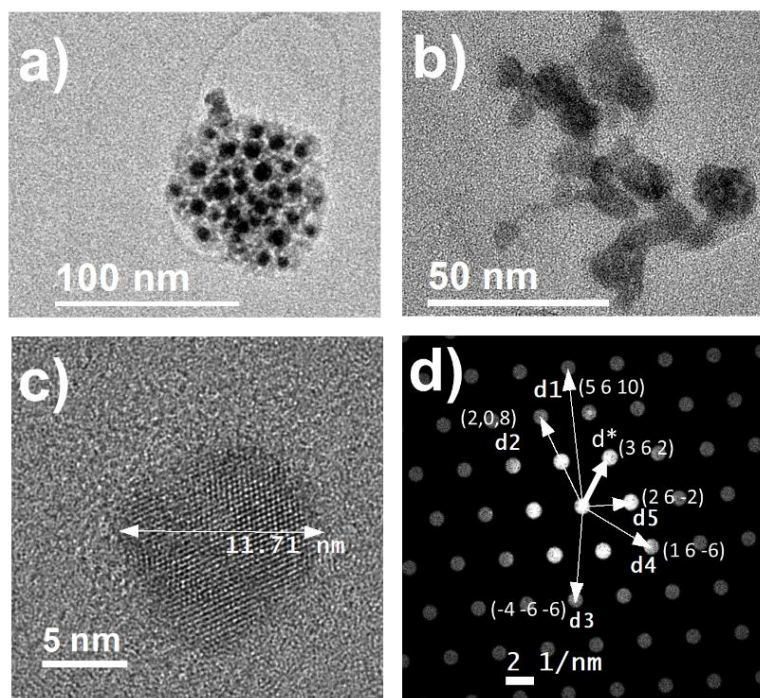


Figura 36. a), b) y c) corresponden a micrografías de contraste por TEM a distintas escalas de trabajo de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{S}$ , d) presenta la transformada de Fourier de la imagen c), con etiquetas para 6 distancias recíprocas e índices de Miller.

La siguiente tabla 11 muestra las distancias interplanares experimentales, las distancias interplanares de la ficha cristalográfica PDF3#09-0328 e índices de Miller.

Tabla 11. Comparación entre distancias interplanares obtenidas experimentalmente y distancias interplanares de una referencia cristalográfica; e índices de Miller.

Distancia	Experimental (Å)	PDF# 09-0328 (Å)	h	k	l
d1	1.107	-	5	6	10
d2	1.524	-	2	0	8
d3	1.596	-	-4	-6	-6
d4	1.871	-	1	6	-6
d5	2.971	-	2	6	-2
d*	3.023	3.05	3	6	2
1/2d2	3.211	3.21	1	0	4



- XPS

El siguiente sulfuro que se analizó por la técnica de XPS, es el  $\text{Cu}_2\text{S}$ , el espectro de baja resolución se muestra en la figura 37, aquí se puede observar que la intensidad del azufre y cobre son muy bajas en comparación con la de los otros elementos presentes en la muestra, debido al sustrato utilizado para llevar a cabo la medición (Si, O) o a los contaminantes ambientales (C, O) y del proceso de síntesis (N). Las energías de enlace para el cobre localizadas en el espectro y los subniveles correspondientes son, Cu 2p 934.5 eV, Cu 3s 124 eV, y S 2p 164 eV. También fueron realizados espectros de alta resolución para los elementos fundamentales, carbono, oxígeno, cobre y azufre, con el fin de identificar estas nanopartículas.

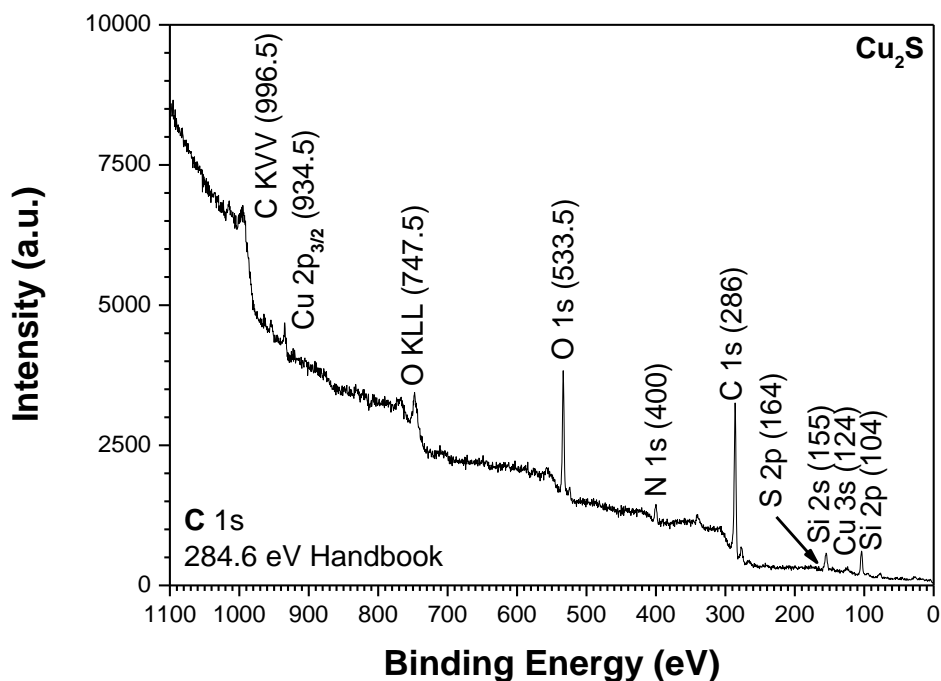


Figura 37. Espectro de baja resolución de XPS para el sistema  $\text{Cu}_2\text{S}$ , mostrando el valor de referencia para el carbono 1s.

Los espectros de XPS de alta resolución, figura 38, del sistema  $\text{Cu}_2\text{S}$  son presentados, dos de ellos de origen estuvieron bien definidos a) y b), y los otros dos fueron procesados con

método de suavizado c) y d). los incisos a) y b) corresponden a los elementos carbono 1s y oxígeno 1s y nos proporcionan información fundamental acerca de la calibración del equipo durante la medición, en este caso, a diferencia del anterior sulfuro, el corrimiento del carbono con respecto al valor de referencia estándar es  $\Delta C=1.675$  eV. Los espectros en las gráficas etiquetadas con c) y d) corresponden al cobre 2p y azufre 2p, respectivamente, por lo cual, pese a que estos picos no son notorios en el espectro tipo *Survey*, a este nivel de sensibilidad del equipo se muestra la presencia de los elementos esperados Cu y S.

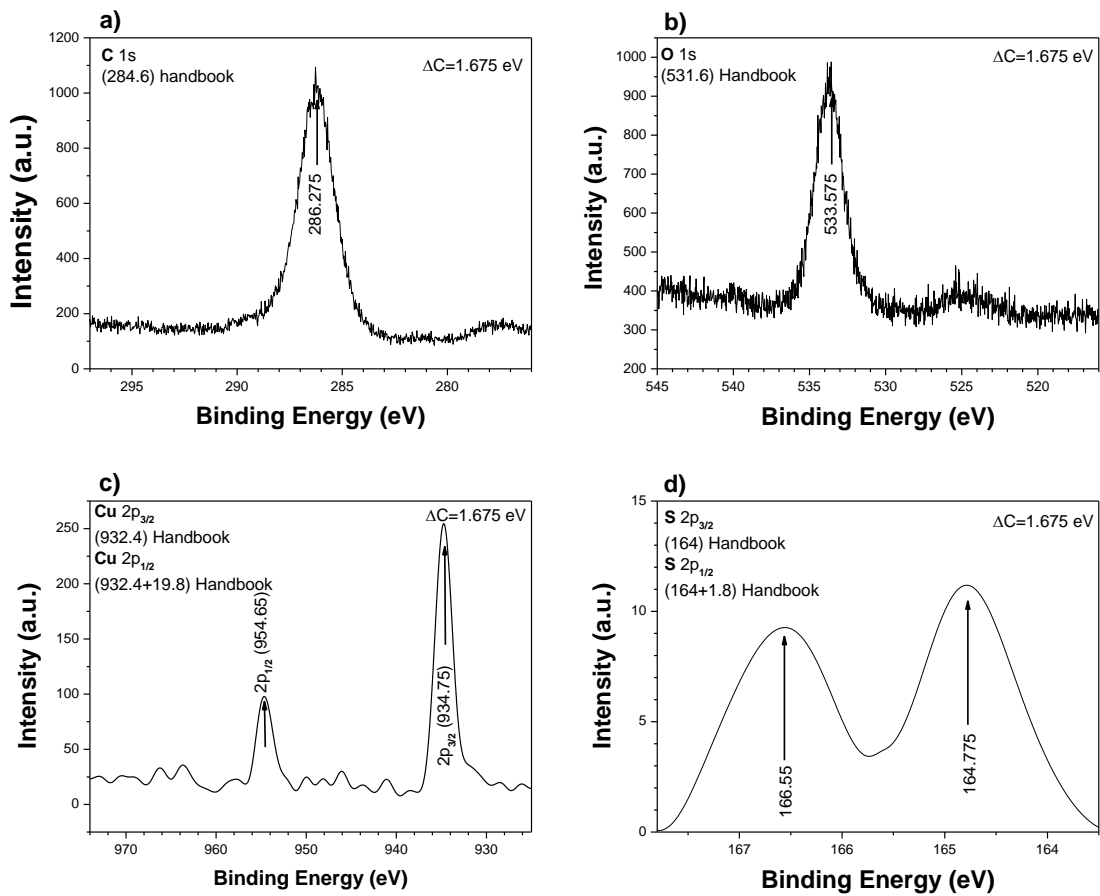


Figura 38. Señales de alta resolución de XPS obtenidos del material sintetizado de nanopartículas de  $Cu_2S$ , para los elementos a) carbono, b) oxígeno, c) cobre y d) azufre.

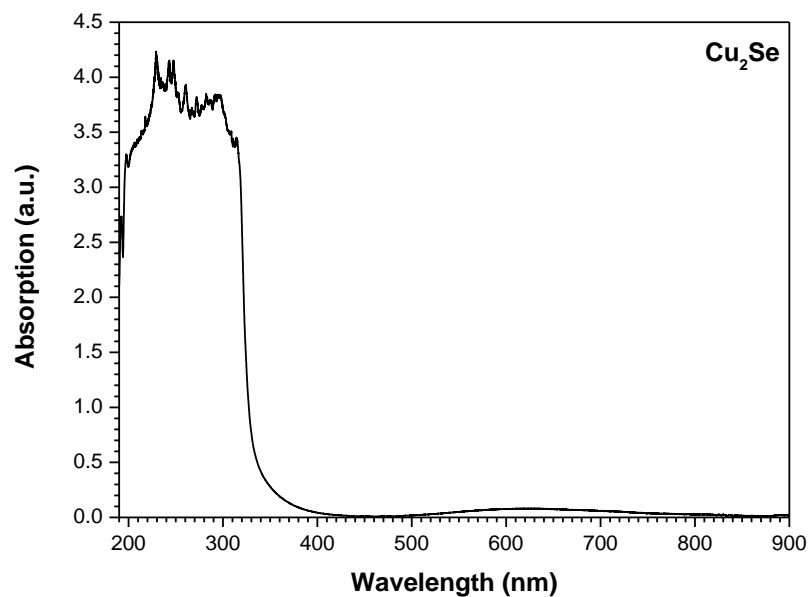
## Seleniuro

### Nanopartículas de Cu<sub>2</sub>Se

La única formulación desarrollada para el caso de los seleniuros fue para el material seleniuro de cobre, Cu<sub>2</sub>Se, similarmente se tiene el conjunto completo de las caracterizaciones llevadas a cabo para identificar el material.

- UV-vis

El espectro de absorción óptica en términos de la longitud de onda para el caso del material seleniuro de cobre, Cu<sub>2</sub>Se, muestra su umbral de absorción alrededor de 320 nm, mientras que entre 530 hasta 780 nm hay una ligera respuesta de absorción como se puede observar en la figura 39.



*Figura 39. Espectro de absorción en función de la longitud de onda, de la muestra de nanopartículas de seleniuro de cobre con estequiometría Cu<sub>2</sub>Se.*

Utilizando la correlación existente entre las longitudes de onda y la energía se procesó la información de la figura 39, lo cual nos invierte el comportamiento de la absorción, y se

identifica un notorio incremento de la absorción alrededor de 3.8 eV, figura 40. No obstante, se procede con el análisis para determinar el band gap, establecido por Tauc para conocer la energía exacta con la cual ocurren las transiciones electrónicas entre las bandas de valencia y de conducción en este material.

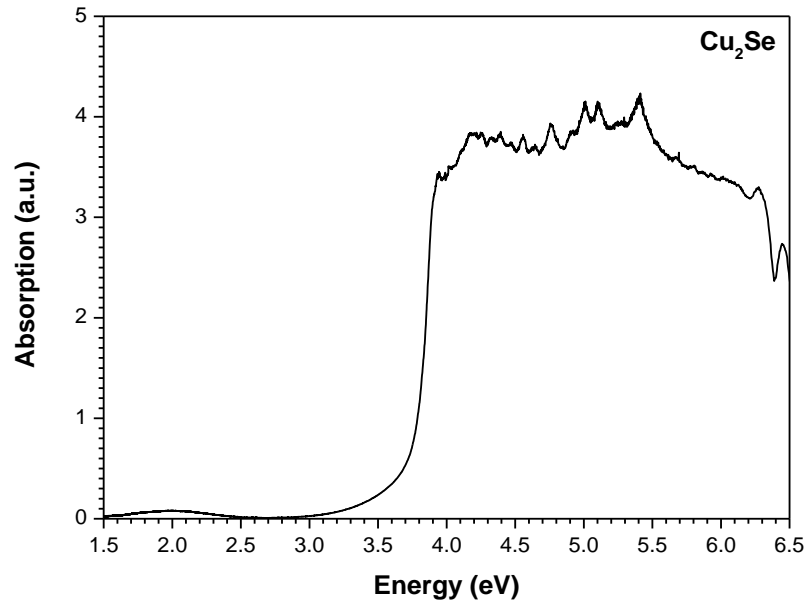


Figura 40. Gráfico de Absorción vs Energía para la muestra de  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

La siguiente gráfica, figura 41 a), proporciona una forma gráfica con fundamento analítico para el cálculo del band gap para el caso de transiciones directas de las nanopartículas de seleniuro de cobre obtenidas,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , el valor obtenido a partir de los datos experimentales fue 3.81 eV, lo cual es asociado con tamaños de nanopartícula muy pequeños, que podrá ser evidenciado mediante la caracterización de TEM. Se reporta un band gap directo para  $\text{Cu}_2\text{Se}$  en bulto de 1.82 eV [34] y un band gap directo de 1.94 eV para nanopartículas de 75 nm [35], lo que representa un tamaño mayor al obtenido en esta tesis. En el caso de transiciones indirectas para las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  obtenidas, se realizó un ajuste similar correspondiente, se encontró que la energía de banda prohibida indirecta es de 3.62 eV y se reporta un valor de band gap indirecto para nanopartículas de 1.1-1.5 eV [36]. Ver figura 41 b).

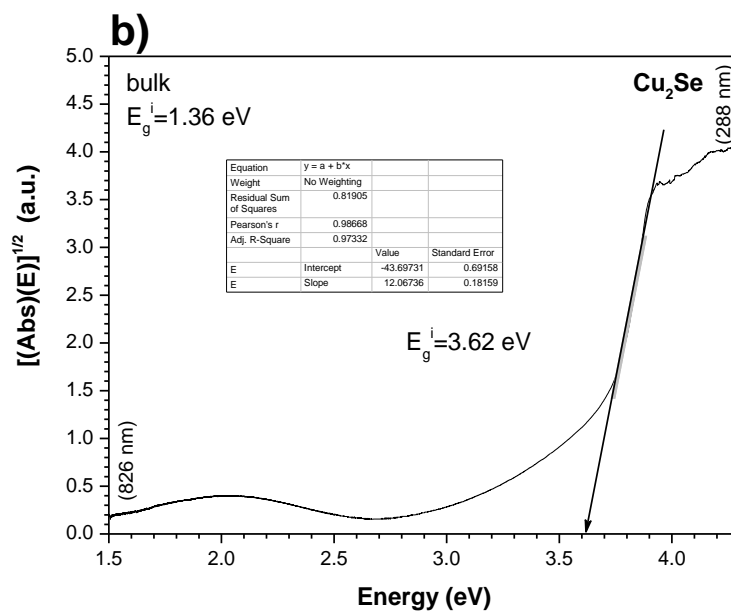
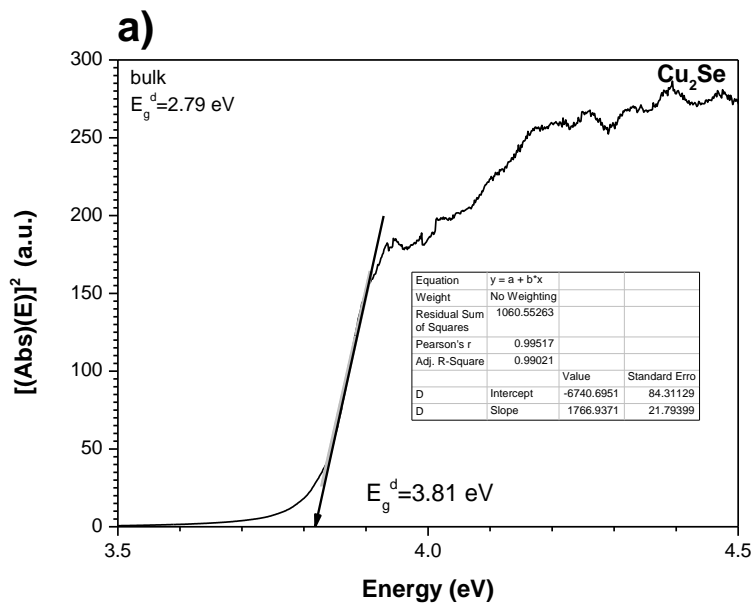


Figura 41. a) Gráfico de band gap directo por el método de Tauc para muestra de Cu<sub>2</sub>Se.  
b) Gráfico de band gap indirecto obtenido a partir del método de Tauc para la muestra de Cu<sub>2</sub>Se.

- TEM

Imágenes obtenidas a partir de microscopía electrónica de transmisión para nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , de la figura 42 los incisos a), b) y c) muestran micrografías de contraste en diferentes escalas de trabajo, 200, 50 y 10 nm, respectivamente. La morfología que se observa en a) revela una población de esferas pequeñas aglomeradas en tres regiones, en b) se seleccionó un aglomerado aislado y se estableció el tamaño diametral de 21.67 nm correspondiente a una nanopartícula. La imagen c) corresponde a una magnificación de la región descrita en b), y con ello, se realizó la transformada rápida de Fourier del inciso d), la cual refleja una cristalinidad en el espacio recíproco, cuya estructura cristalina es tetragonal con parámetros de red  $11.51 \times 11.74$  Angstrom, también son indicados sus índices de Miller y las cinco distancias interplanares medidas que fueron comparadas con base de datos cristalográficos permitiendo la identificación del material sintetizado con estequiometría  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

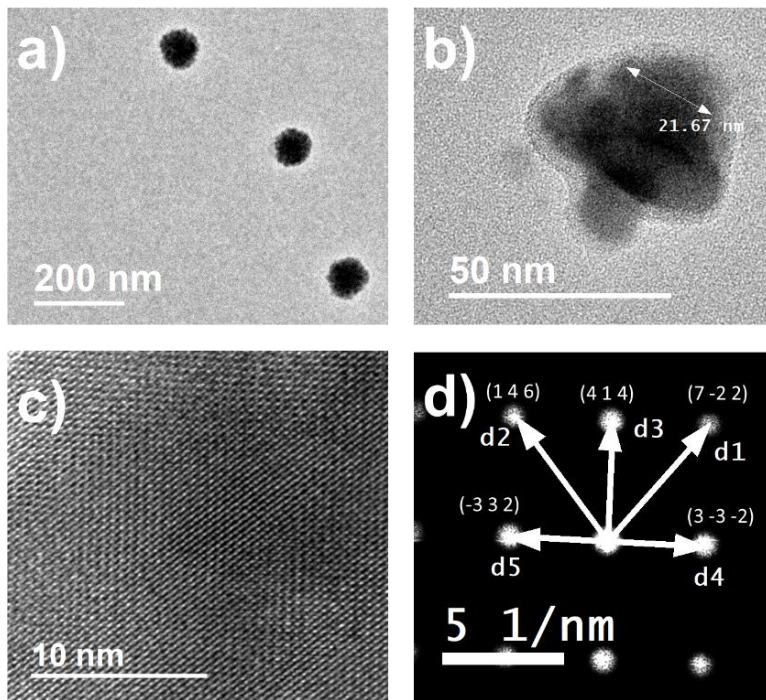


Figura 42. a), b) y c) muestran micrografías de contraste de TEM a distintas escalas de trabajo, d) presenta la transformada de Fourier de la imagen c), con etiquetas para 5 distancias recíprocas e índices de Miller para el sistema de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

La tabla 12 reúne la información referente al material  $\text{Cu}_2\text{Se}$  donde se puede apreciar las distancias interplanares experimentales y las de la carta cristalográfica PDF#53-0523 en forma comparativa, y sus índices de Miller.

Tabla 12. Distancias interplanares experimentales y de referencia e índices de Miller de las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  sintetizadas

Distancia	Experimental (Å)	PDF#53-0523 (Å)	h	k	l
d1	1.573	-	7	-2	2
d2	1.608	-	1	4	6
d3	2.013	2.023	4	1	4
d4	2.486	2.463	3	-3	-2
d5	2.486	2.463	-3	3	2

- XPS

También el espectro completo (Survey) de XPS para las nanopartículas de seleniuro de cobre,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , mostraron señales muy pequeñas tanto para los elementos selenio y cobre, que pueden tener parecido con ruido, no obstante, se detectan en su superficie elementos del sustrato donde fue goteada la suspensión muestra. Como se muestra en la figura 43.

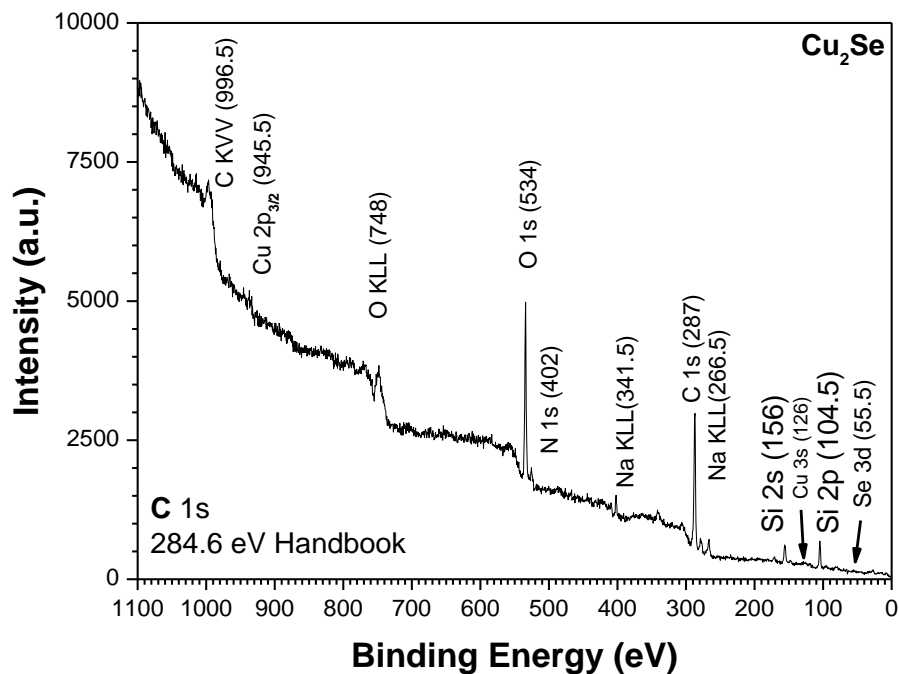


Figura 43. Espectro de baja resolución o Survey de XPS, para nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

En el análisis de alta resolución para las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , se obtuvieron los espectros de fotoelectrones en las regiones de interés en las energías de enlace correspondientes al carbono, oxígeno, cobre y selenio, contenidos en la figura 44. similarmente, los incisos a) y b) corresponden a los elementos carbono y oxígeno, mientras que c) y d) evidencian la presencia de los elementos cobre y selenio en la muestra analizadas, recurriendo a un proceso de suavizado para poder identificar las tendencias de los datos experimentales.

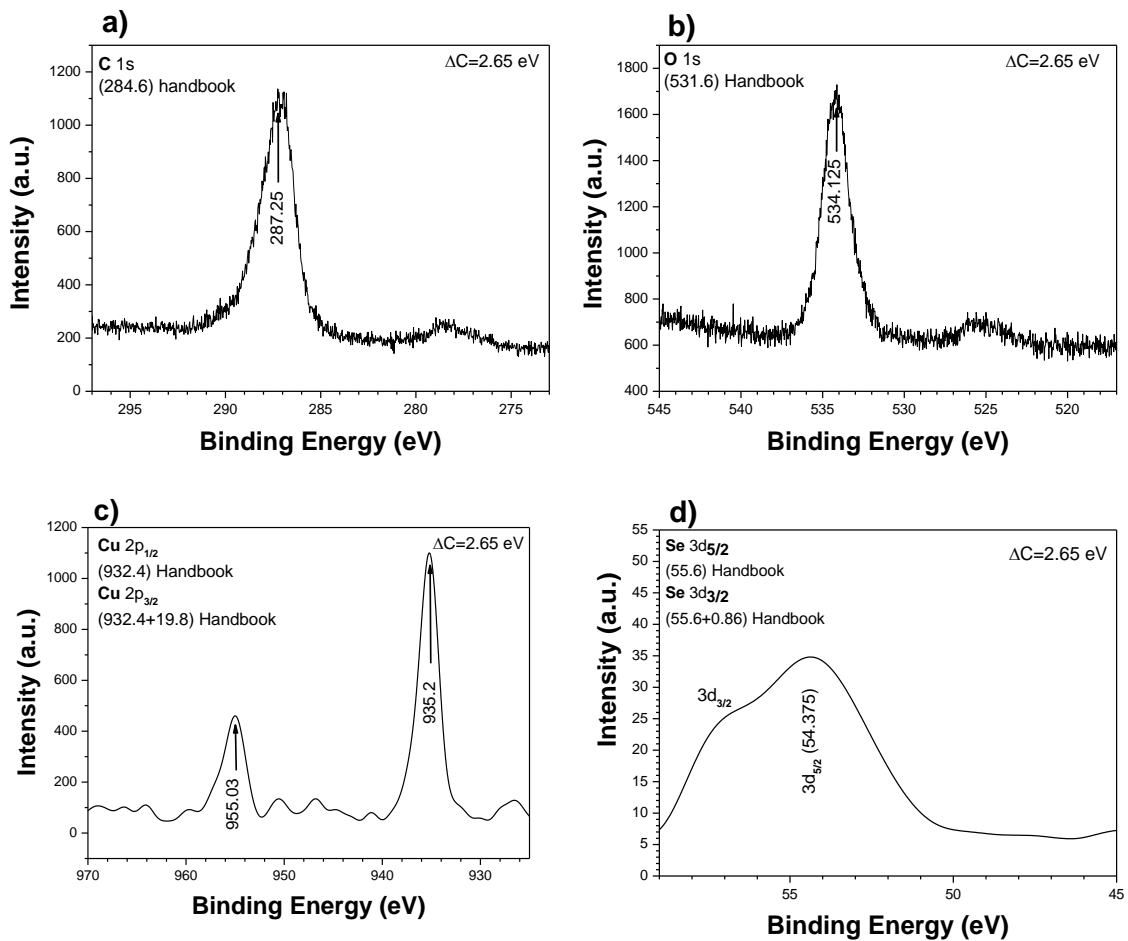


Figura 44. Espectro de alta resolución de XPS de nanopartículas con estequiometría  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , para los elementos a) carbono, b) oxígeno, c) cobre y d) azufre.



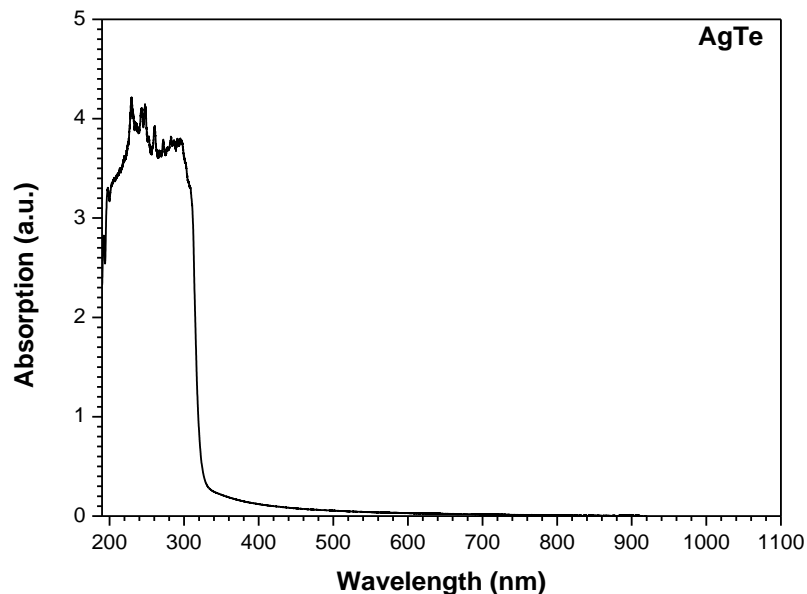
## Teleruros

El último grupo de calcogenuros presentados en este trabajo de tesis corresponde a los nanomateriales en los que, se eligió el telurio como fuente calcógena; de esta manera se logró sintetizar y caracterizar los tres sistemas binarios AgTe, CuTe, CdTe y un ternario CdZnTe. La formulación de las nanopartículas de CdTe sirvió como base para llevar a cabo el proceso de síntesis de CdZnTe.

### Nanopartículas de AgTe

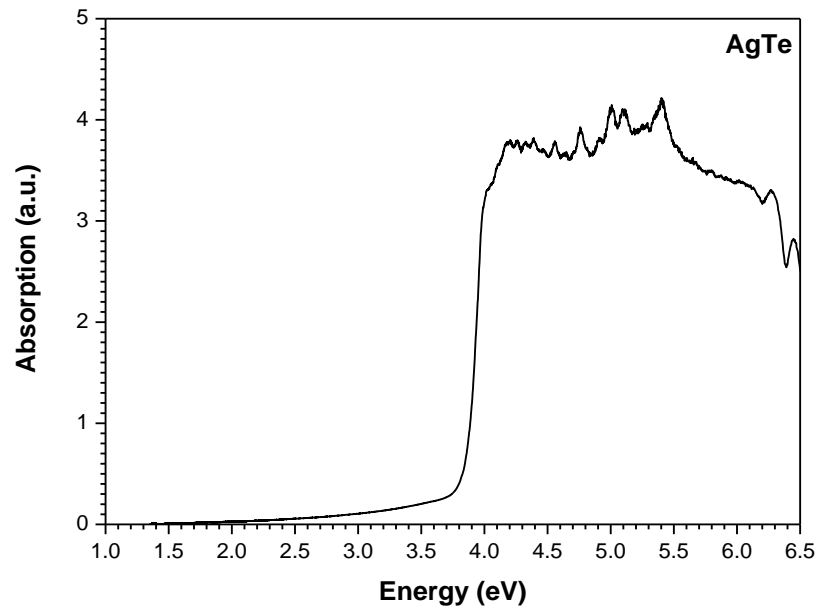
- UV-vis

Del espectro de absorción correspondiente a la figura 45, se puede observar un umbral de absorción para longitudes de onda menores a 310 nm, de acuerdo con lo reportado para el telururo de plata en bulto se esperaría un comportamiento similar, pero en longitudes de onda mayores.



*Figura 45. Espectro de absorción en función de la longitud de onda en el rango UV-visible para el telururo de plata, AgTe.*

Haciendo uso de la información proporcionada por la figura anterior, se calcularon los valores de la energía correspondientes a cada longitud de onda en el espectro UV-visible, lo cual invierte el comportamiento de la absorción y se identifica un notorio incremento de la absorción alrededor de 3.85 eV, de acuerdo con la figura 46. por lo que se puede inferir cualitativamente que el valor en el que ocurre las transiciones de electrones entre bandas se encuentra cercano a esta cantidad. Pero, mediante el método de Tauc se realiza el análisis para determinar el band gap exacto con el cual ocurren las transiciones electrónicas entre las bandas de valencia y de conducción en AgTe.



*Figura 46. Espectro de absorción en función de la energía para nanopartículas de AgTe.*

Los datos del espectro de absorción se procesaron para realizar el cálculo de band gap directo, en la figura 47 a) se muestra el gráfico de Tauc, correspondiente a transiciones directas para las nanopartículas de AgTe, donde se realizó el ajuste lineal para la determinación del borde de absorción (línea negra) encontrando el corte en el eje de las energías en 3.90 eV. El band gap correspondiente a transiciones directas para telururo de plata en bulto es de  $\sim 0.2$  eV [37]. De forma similar, en la figura 47 b) se procede a utilizar el método de Tauc para calcular el band gap de transiciones indirectas, mediante extrapolación es utilizado el comportamiento

lineal para encontrar el corte en el eje de las energías, cuyo valor de energía se refiere al band gap indirecto correspondiente a las nanopartículas de AgTe, en este caso en 3.74 eV.

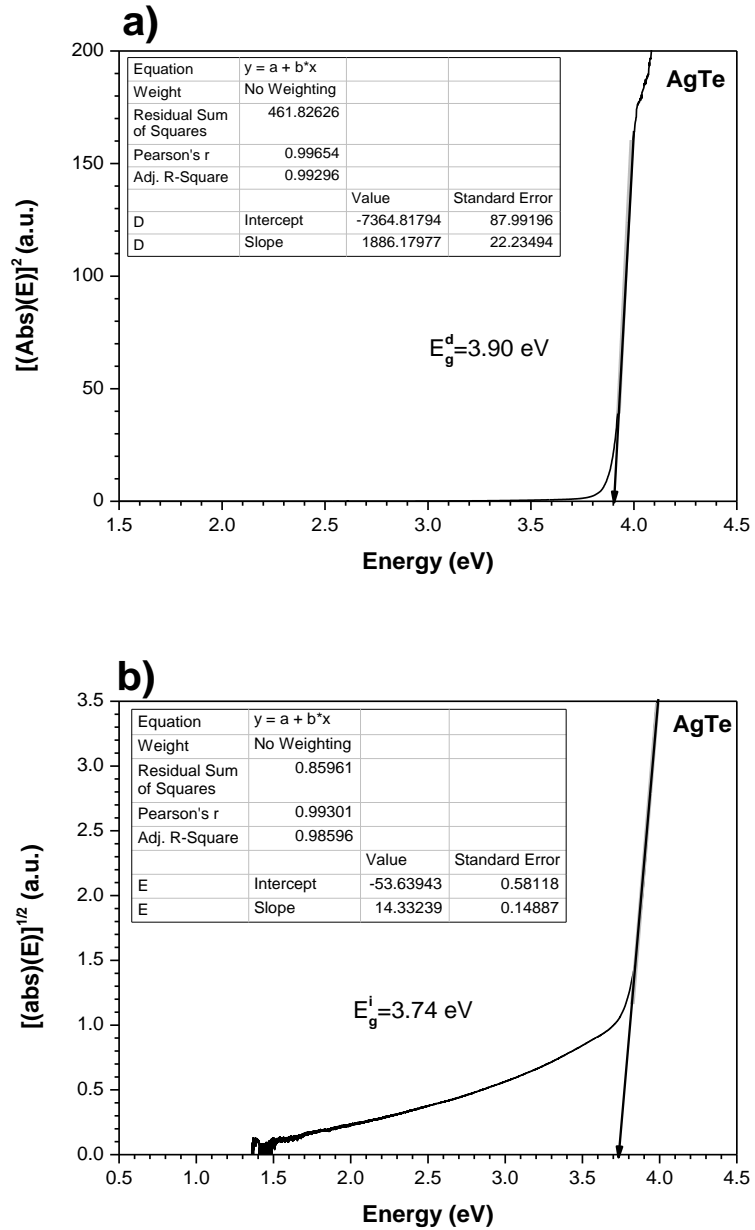


Figura 47. a) Gráfica de Band gap directo para nanopartículas de telururo de plata con estequiometría AgTe. b) Grafica de Band gap Indirecto para nanopartículas de AgTe.

- TEM

La figura 48, muestra imágenes obtenidas a partir de la técnica microscopía electrónica de transmisión para nanopartículas de AgTe. Los incisos a), b) se refieren a micrografías de contraste a dos escalas diferentes de trabajo, 50 y 10 nm, respectivamente. La morfología de contraste que se observa en a) revela un pequeño conjunto de nanopartículas aglomeradas, la imagen b) permitió estimar un tamaño diametral de 15.37 nm correspondiente a una nanopartícula analizada de manera aislada. A partir de la nanopartícula seleccionada en b), en c) se obtuvo la transformada rápida de Fourier, que revelo la existencia de una estructura cristalina Ortorrómbica con parámetros de red  $8.9 \times 20.07 \times 4.62$  Angstrom; son indicados sus índices de Miller, así como cinco distancias interplanares medidas, las cuales fueron comparadas con base de datos cristalográficos y de esta forma fue posible identificar el material sintetizado con estequiometría AgTe.

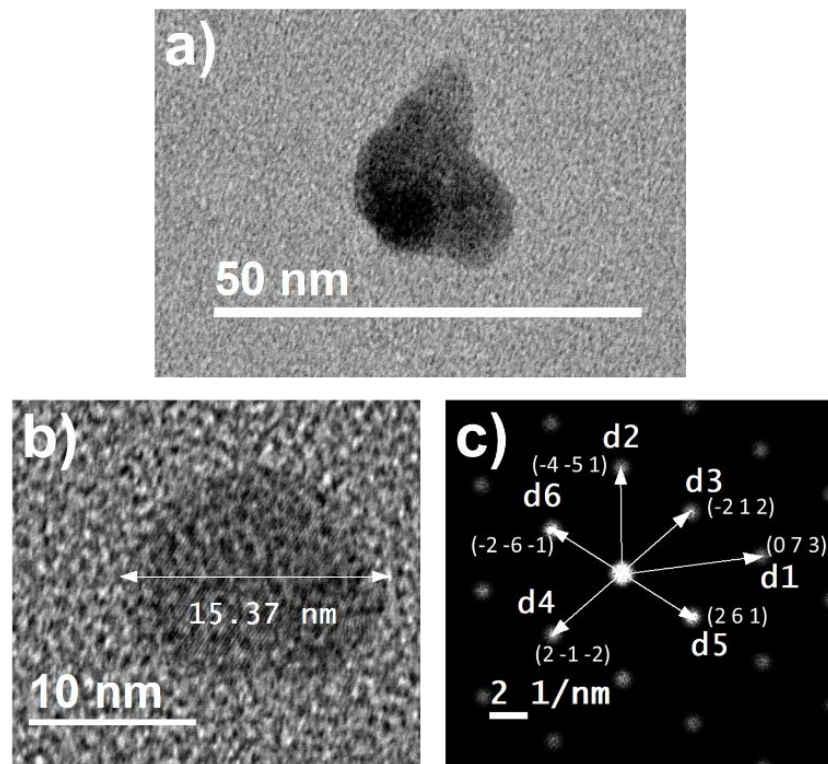


Figura 48. a) y b) representan micrografías de contraste a diferentes escalas, c) distancias en el espacio recíproco de la imagen b) para nanopartículas de AgTe.

A continuación, se tabulan los valores de las distancias interplanares obtenidas experimentalmente, comparadas con las distancias reportadas en la ficha cristalográfica PDF#16-0412 tomada como referencia, observando gran acercamiento entre ambos valores, e índices de Miller.

*Tabla 13. Comparativa entre distancias interplanares y distancias de referencia. Índices de Miller.*

Distancia	Experimental (Å)	PDF#16-0412 (Å)	h	k	l
d1	1.365	-	0	7	3
d2	1.705	-	-4	-5	1
d3	2.031	2.04	-2	1	2
d4	2.031	2.04	2	-1	-2
d5	2.300	2.32	2	6	1
d6	2.300	2.32	-2	-6	-1

- XPS

Las nanopartículas de AgTe, de manera similar a los demás sistemas de calcogenuros ya presentados, fueron analizadas mediante la técnica de XPS, con el fin de identificar los elementos presentes en cada muestra, así como sus energías de enlace, en un rango de 0 a 1100 eV. Como se trata de un análisis de baja resolución, la presencia de los picos de plata y telurio son menos intensos en comparación con las intensidades de los picos asociados a los elementos presentes en el ambiente (C, O), al sustrato utilizado para depositar la muestra (Si, O) y a los provenientes del proceso de síntesis (N, Na). Las energías de enlace y subniveles correspondientes para los elementos principales (Ag, Te) son, Ag 3p 557.5 eV y Ag 3d 369 eV; en el caso de telurio, Te 1s 1015.5 eV, como se observa en la figura 49.

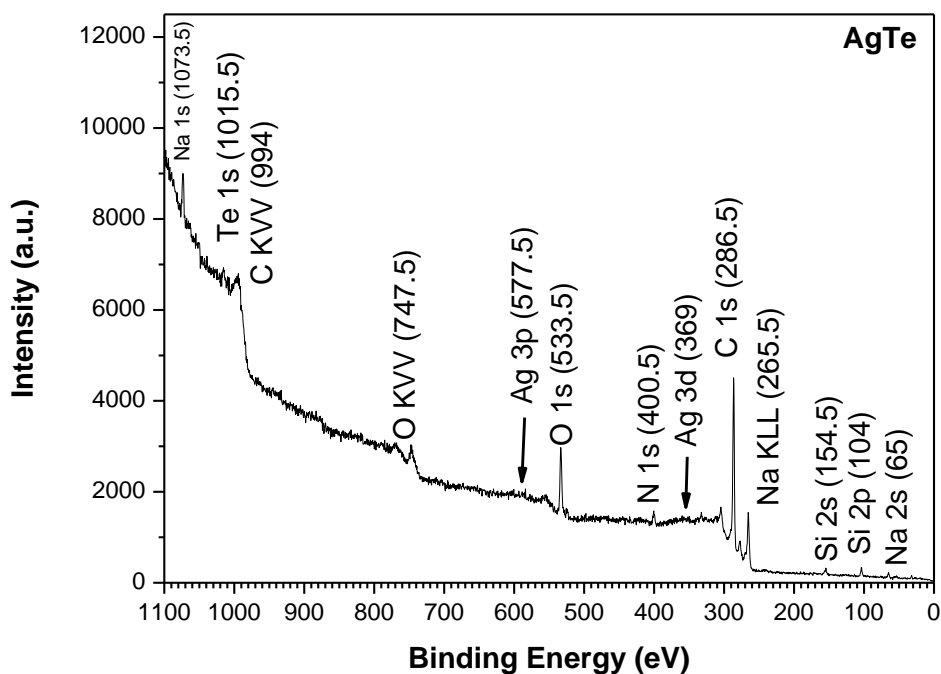


Figura 49. Espectro de baja resolución para energías de enlace del sistema de nanopartículas de AgTe.

En la figura 50, se muestran espectros de alta resolución para los elementos fundamentales, carbono, oxígeno, plata y telurio, con el fin de identificar estas nanopartículas, alrededor de los subniveles de energía C 1s, O 1s, Ag 3d y Te 3d. La imagen correspondiente al inciso a) nos mostró la presencia del carbono 1s con valor máximo en 286.2 eV con un desfase de 1.60 eV respecto al valor estándar reportado en la literatura para el carbono [28]. En el inciso b) se observa el espectro de energía de enlace para el oxígeno con una energía de enlace de 533.38 eV. En la gráfica de la parte c) se aprecian dos picos correspondientes al doblete electrónico de la plata 3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub> con valores de energía de enlace indicados en la figura. Finalmente, la parte d) muestra el espectro de telurio que consiste en dos picos correspondientes a los dobletes 3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub>, cuyos valores se indican en la gráfica.

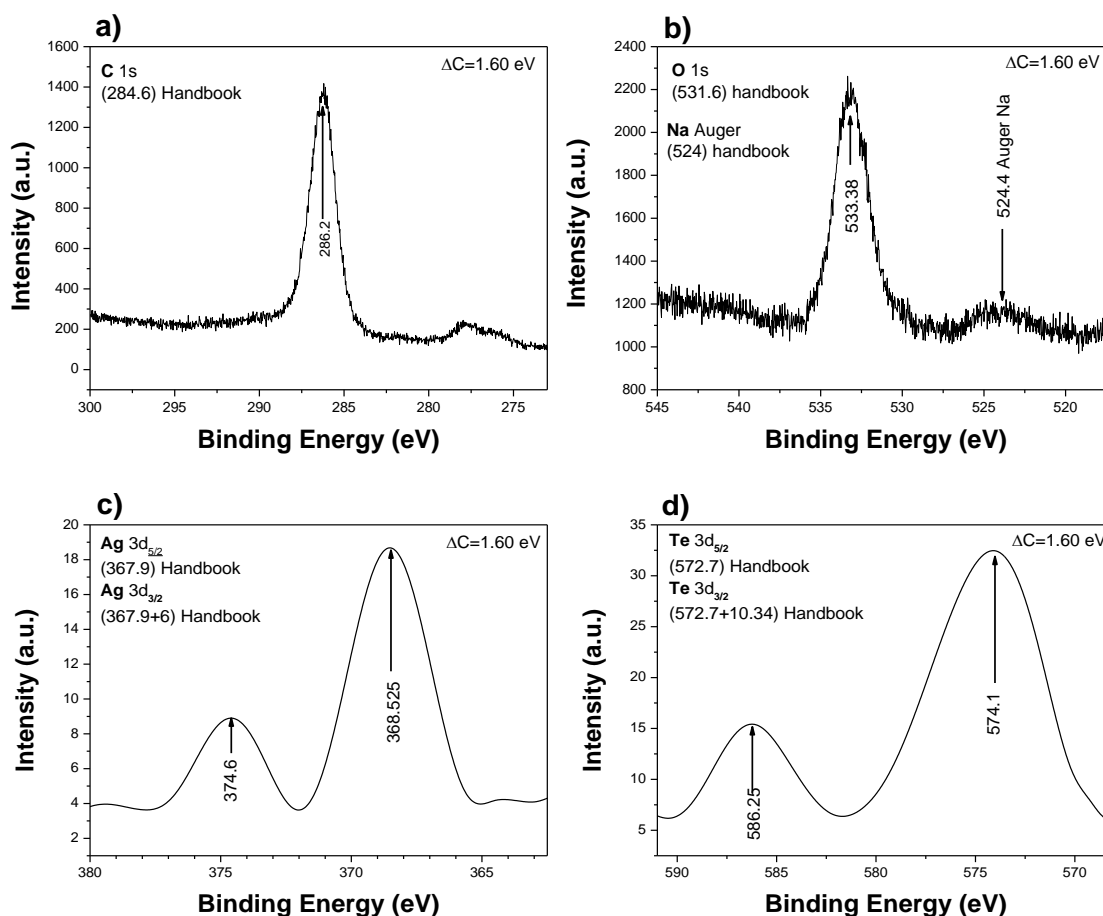


Figura 50. Espectro de energías de enlace en alta resolución para nanopartículas con estequiometría AgTe, de los elementos a) carbono, b) oxígeno, c) plata y d) telurio.

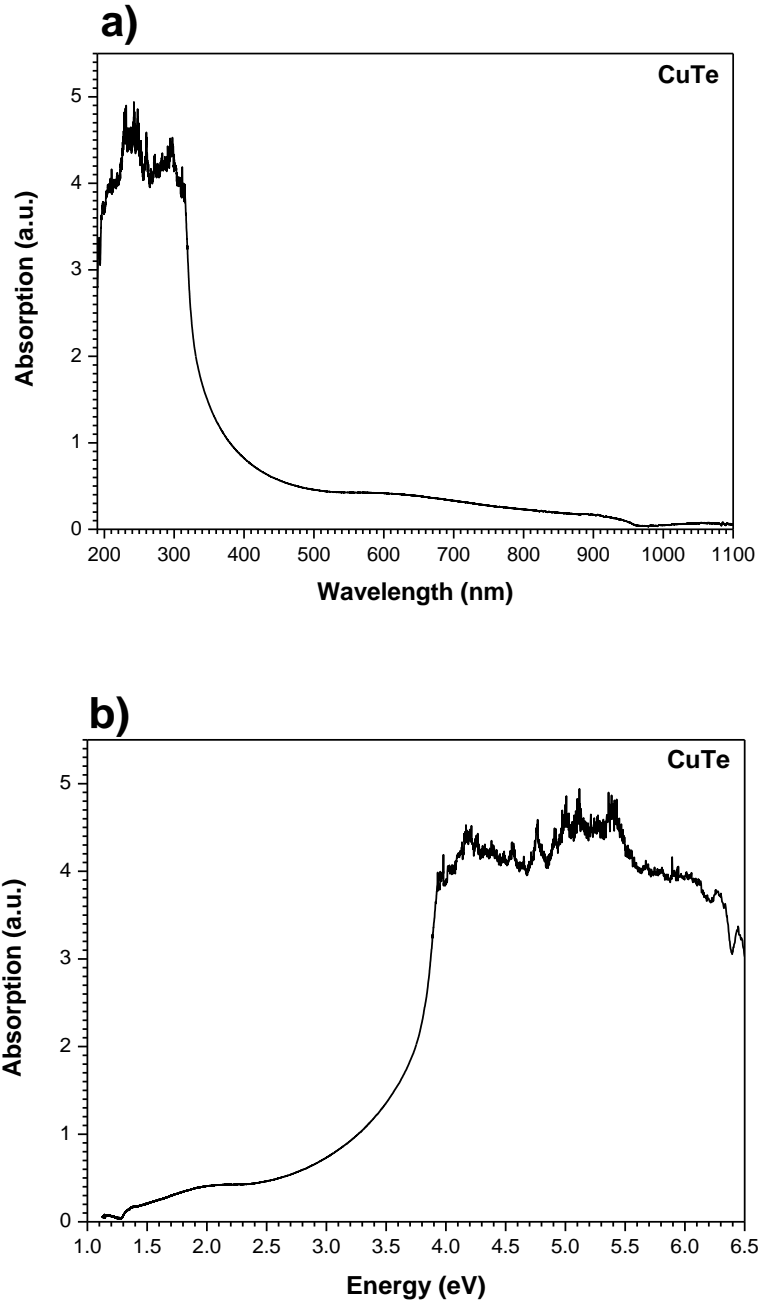
### Nanopartículas de CuTe

El siguiente material sintetizado a analizar es el telururo de cobre, CuTe, la estequiometría obtenida fue similar al compuesto anterior, donde se considera al cobre como un ion con valencia (+2).

- UV-vis

De acuerdo con la gráfica de absorción óptica en el rango UV-visible en función de las longitudes de onda, mostrada en la figura 51 a), se aprecia un borde de absorción más notorio alrededor de 330 nm, mientras que entre 600 y 900 nm se aprecia una banda de absorción extendida de baja intensidad en comparación al borde de absorción, previamente mencionado. En la figura 51 b), se invierte el comportamiento de la absorción de acuerdo

con la correlación existente entre las longitudes de onda y la energía, de esta forma se puede identificar un incremento de la absorción para mayores energías, alrededor de 3.6 eV.



*Figura 51. a) Espectro de absorción en función de la longitud de onda para nanopartículas de CuTe. b) Espectro de absorción en función de la energía para nanopartículas de CuTe.*



De la figura 52, la energía de banda prohibida directa para nanopartículas de CuTe fue calculada a partir de los datos obtenidos en la absorción y se muestra en la figura 55, mediante el ajuste lineal se determinó el valor de la brecha de energías en 3.75 eV. Para CuTe, en el caso de transiciones directas se encontró reportada una brecha de bandas prohibida en el rango de 1.1-1.51 eV [10].

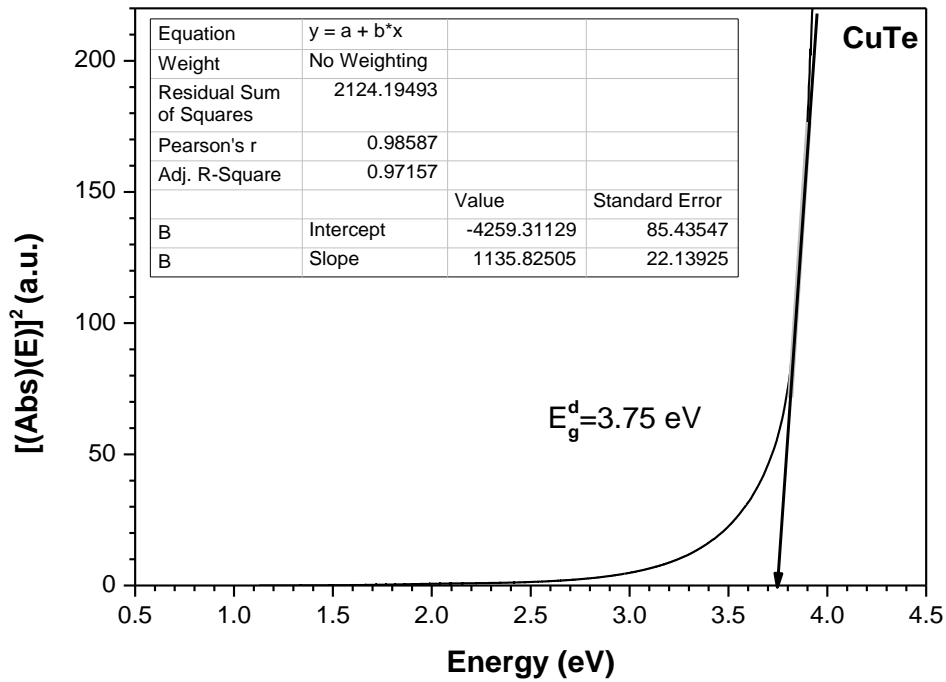


Figura 52. Representación gráfica de transiciones directas para nanopartículas de CuTe.

Análogamente, en la figura 53, se muestra la gráfica de band gap indirecto en la que el ajuste lineal corresponde con un valor de band gap de 1.76 eV.

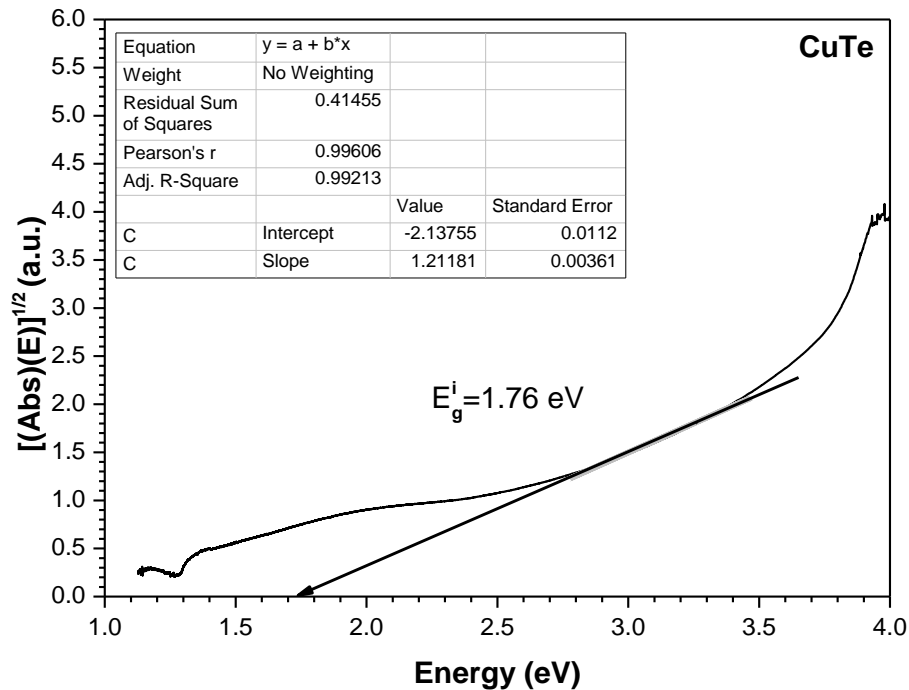


Figura 53. Representación gráfica de transiciones indirectas para nanopartículas de CuTe.

- TEM

La técnica microscopía electrónica de transmisión permitió la identificación del material con estequiometría CuTe, como se muestra en la figura 54. Los incisos a), b) y c) corresponden a microfotografías de contraste a tres diferentes escalas de trabajo, 200, 50 y 10 nm, respectivamente. La morfología de contraste observada en a) revela un aglomerado esférico aislado de nanopartículas además de otras nanopartículas imperceptibles en esta escala, que se encuentran recubiertas por el agente complejante PEI utilizado para propiciar la síntesis, la imagen b) permitió un acercamiento a una región en la que se observa aglomeración de nanopartículas con formas esféricas y alargadas, en c) se eligió una región en particular que demuestra difracción por los planos cristalinos de un aglomerado de nanopartículas donde es señalado un monocristal nanométrico de tamaño diametral aproximado de 5.33 nm. A partir de la región de c), se realizó la transformada rápida de Fourier mostrada en d), donde consecuentemente se observa una configuración periódica (conocido como patrón de

difracción de Laue), similarmente se calcularon cinco distancias interplanares que fueron comparadas con bases de datos cristalográficos y se obtuvieron sus índices de Miller, resultando ser Ortorrónica su estructura cristalina con parámetros de red  $3.16 \times 4.08 \times 6.93$  Angstrom.

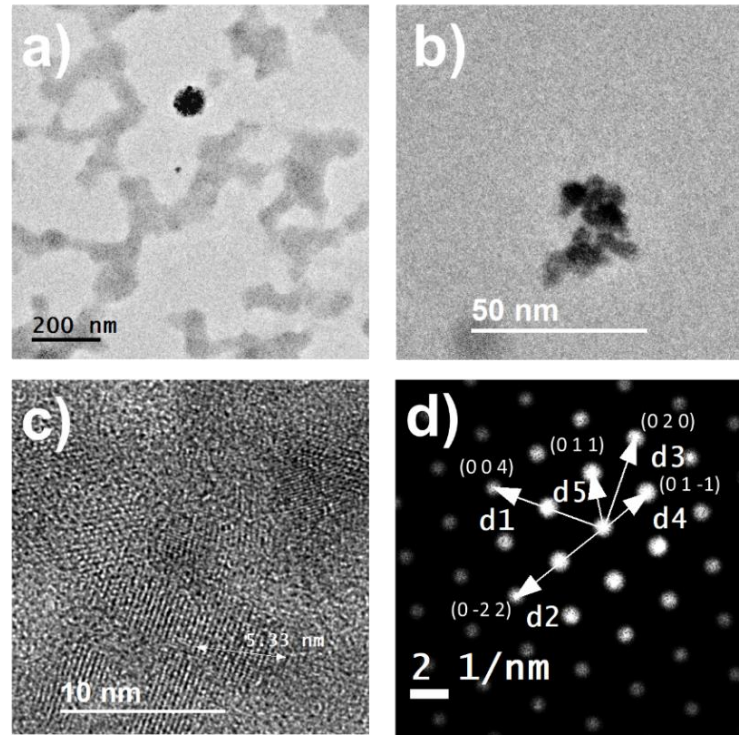


Figura 54. a), b) y c) son micrografías de contraste a diferentes escalas para nanopartículas de CuTe, siendo d) distancias en el espacio recíproco de Fourier correspondientes a la imagen c).

La tabla 14, muestra la comparación entre las distancias interplanares obtenidas de manera experimental con distancias reportadas en la ficha cristalográfica PDF#07-0110 de referencia, además de sus índices de Miller.

Tabla 14. Comparación entre distancias interplanares y distancias reportadas en la ficha cristalográfica PDF#07-0110 para CuTe; e índices de Miller correspondientes.

Distancia	Experimental (Å)	PDF#07-0110 (Å)	h	k	l
d1	1.673	1.660	0	0	4
d2	1.757	1.760	0	-2	2
d3	2.048	2.040	0	2	0
d4	3.467	3.470	0	1	-1
d5	3.503	3.500	0	1	1

- XPS

Las nanopartículas de telururo de cobre, CuTe, fueron analizadas mediante la técnica de XPS para determinar los elementos presentes y energías de enlace correspondientes a la muestra, y con ello, identificar al material en conjunto con los resultados de las demás caracterizaciones. Se obtuvo un espectro tipo Survey en el rango de energías desde 0 hasta 1100 eV, ver figura 55. Claramente, Se pueden identificar los picos correspondientes a los elementos carbono y oxígeno, asociados a contaminantes presentes en el ambiente, silicio y oxígeno referentes al sustrato donde fue depositada la muestra por goteo para analizarla y sodio proveniente del precursor calcógeno. Con respecto a los elementos principales, cobre y telurio, las intensidades son muy pequeñas a simple vista, sin embargo, fue necesario realizar un análisis de alta resolución de XPS y de esta manera fue posible comprobar su presencia en la muestra.

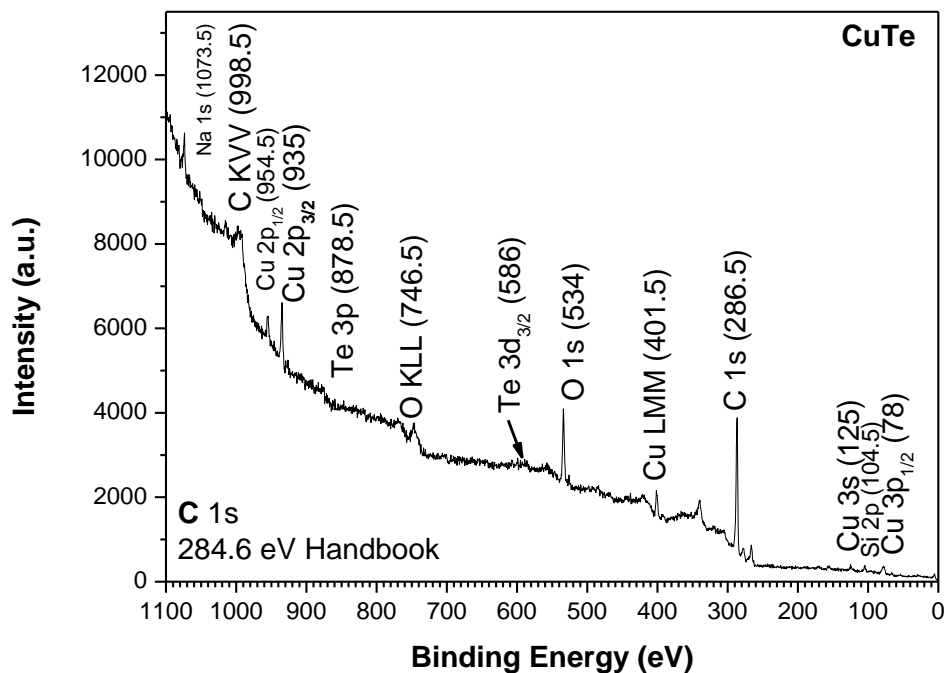


Figura 55. Espectro de XPS de baja resolución para las nanopartículas de CuTe.

Los espectros de alta resolución para los elementos fundamentales, carbono, oxígeno, cobre y telurio, en los subniveles de energía C 1s, O 1s, Cu 2p y Te 3d de la figura 56, fueron obtenidos con el fin de identificar al material CuTe. La grafica del inciso a) muestra la presencia del carbono 1s con un valor máximo en 286.625 eV y un desfase de 2.025 eV respecto al valor encontrado en la literatura para el carbono [28]. En la imagen b) se observa el espectro para el oxígeno con una energía de enlace de 533.675 eV. En la imagen del inciso c) se aprecian dos picos correspondientes al doblete electrónico del cobre 2p<sub>3/2</sub> y 2p<sub>1/2</sub> con sus valores de energía de enlace respectivos, indicados en la figura 56. Finalmente, en el inciso d) se observa el espectro de telurio que consiste en dos picos correspondientes a los dobletes 3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub>, así como sus energías de enlace, las gráficas c) y d) fueron sometidas a un proceso de suavizado para eliminar ruido.

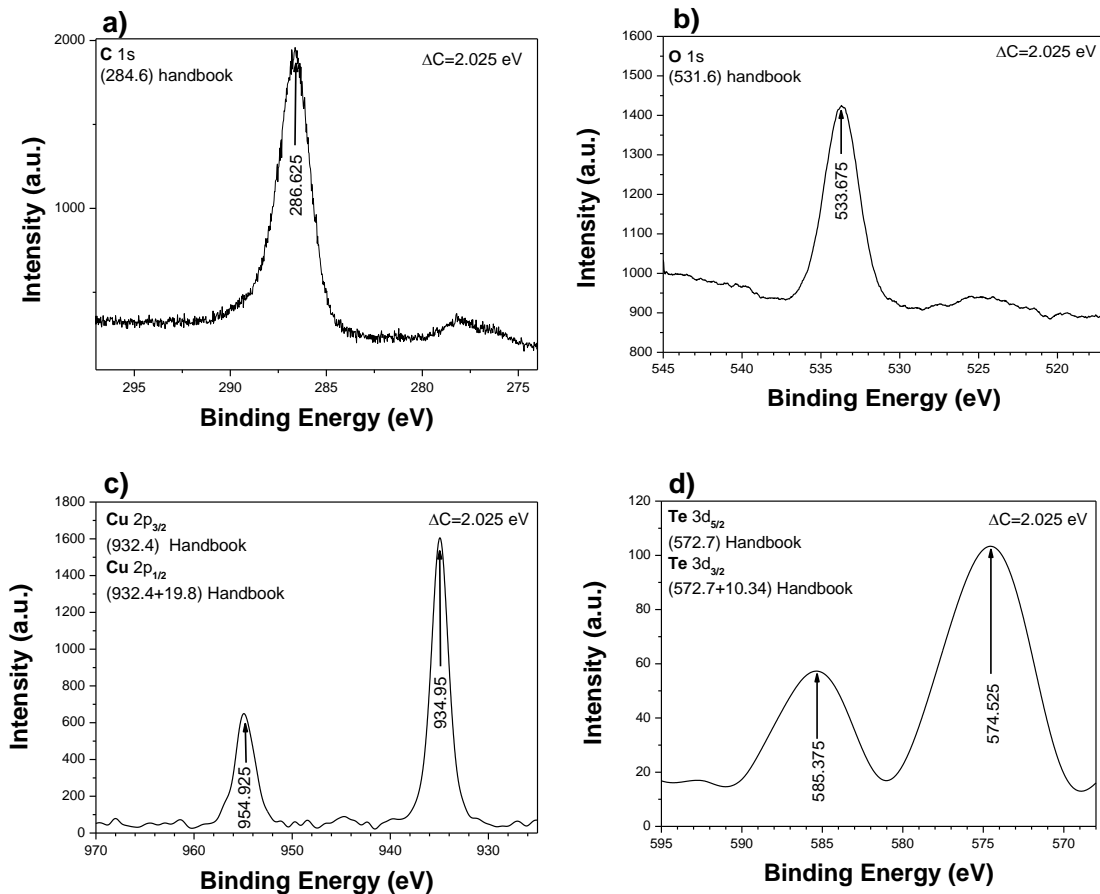
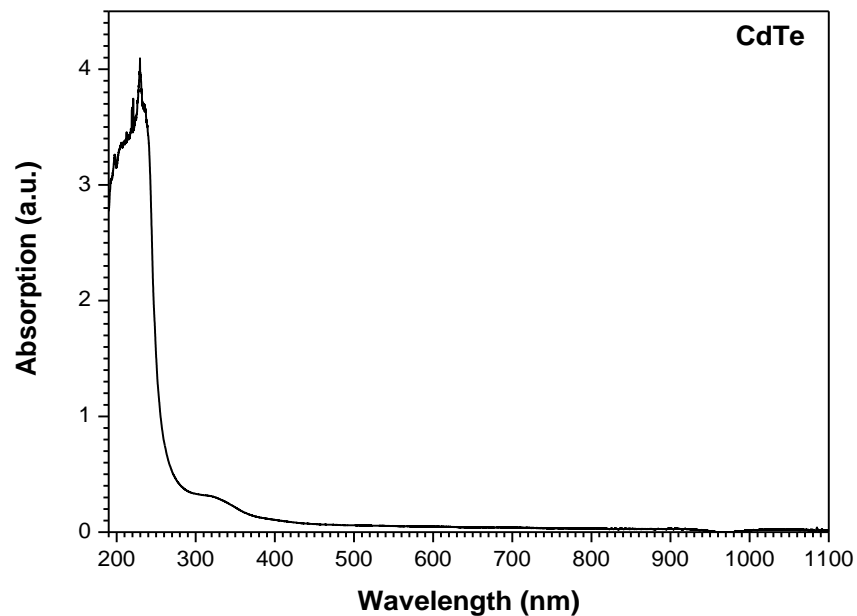


Figura 56. Espectro de XPS en alta resolución para nanopartículas de CuTe. a) y b) corresponden al carbono y oxígeno elementos contaminantes atmosféricos presentes en el equipo, c) y d) cobre y telurio, respectivamente.

## Nanopartículas de CdTe

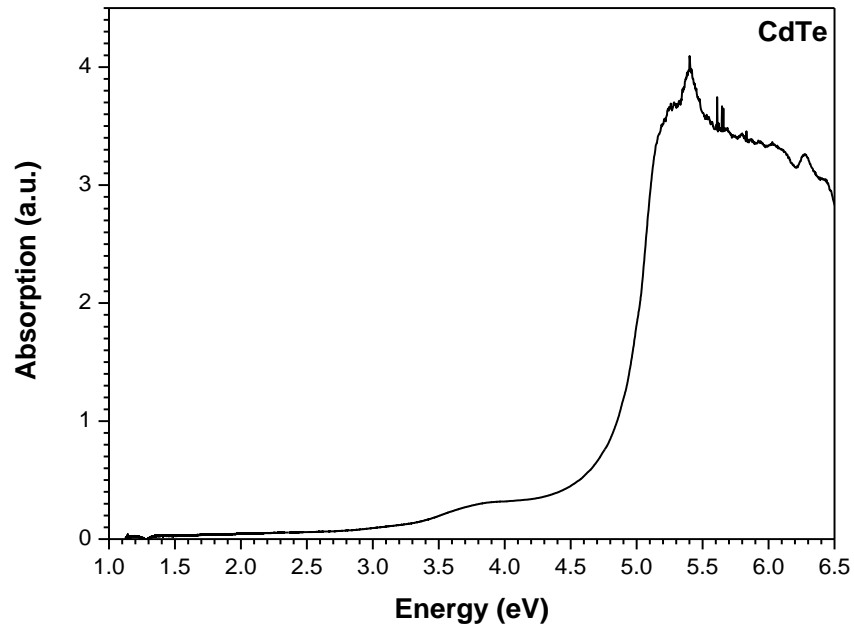
- UV-vis

El espectro mostrado en la figura 57, indica que para longitudes menores a 280 nm hay un incremento en la absorción significativo que está estrechamente relacionado con las formaciones residuales en la suspensión, el borde de absorción entre 380 y 300 nm es asociado a las nanopartículas de interés, es decir, CdTe, que serán evaluadas por un método teórico y para longitudes de onda mayores a 380 nm se observan muy bajos valores de absorción.



*Figura 57. Grafica de absorción vs longitud de onda para nanopartícula de CdTe.*

En la figura 58, se muestran dos bordes bien definidos de absorción en términos de las energías, el primero aproximadamente en 3.4 eV y el segundo alrededor de 4.6 eV.



*Figura 58. Grafica de absorción vs energía para nanopartícula de CdTe.*

La grafica 59 a), muestra la variable de Tauc en función de la energía para transiciones directas del telururo de cadmio, CdTe. Realizando un ajuste lineal observamos que el valor que corta al eje de las energías y que corresponde al band gap es 3.33 eV, y cuyo valor de band gap en bulto es de 1.44 eV [38], además de que el band gap directo de nanocristales de CdTe para energías mayores a la de bulto, es decir, 1.475- 4.71 eV, revelan un confinamiento cuántico [39]. En cuanto al band gap para transiciones indirectas, se estimó con el método de Tauc se encontró un valor para la energía de banda prohibida de 1.80 eV, véase a continuación en la figura 59 b).

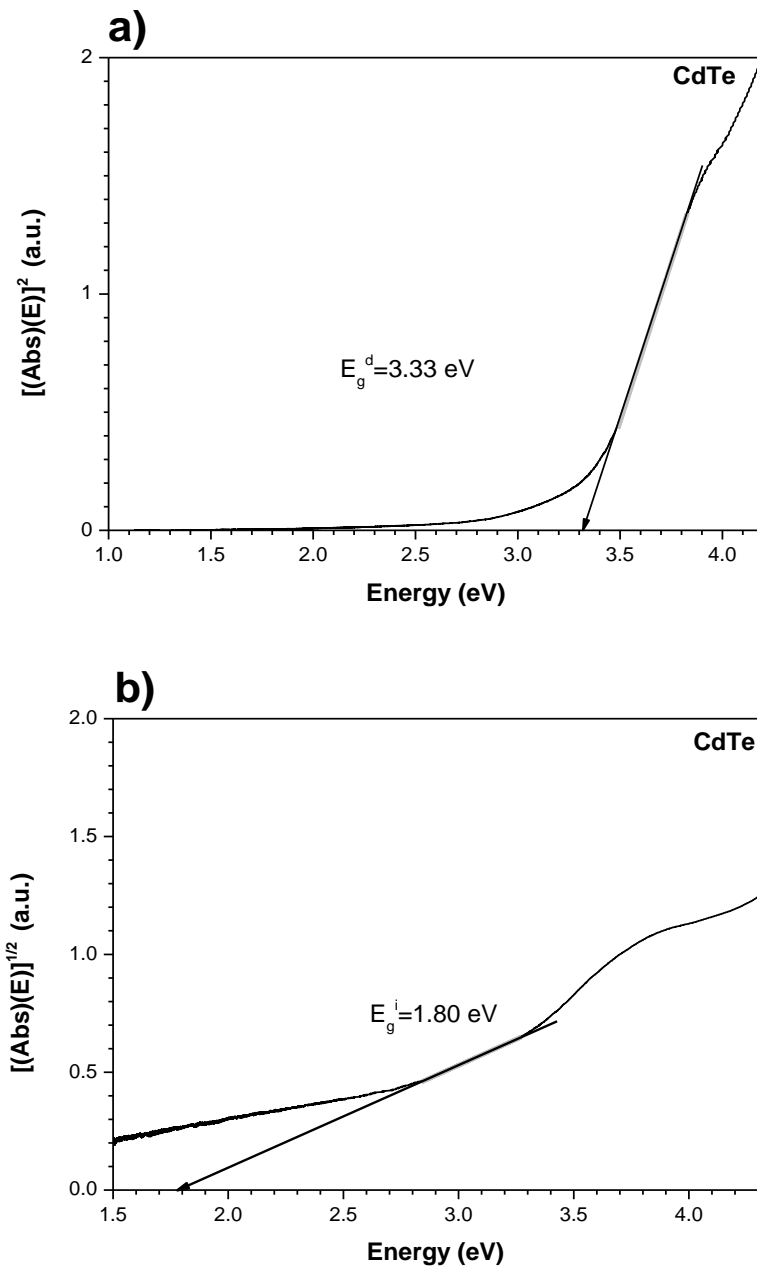


Figura 59. a) Band gap de transiciones directas para nanopartículas de CdTe. b) Band gap de transiciones indirectas para nanopartículas de CdTe.

- TEM

Mediante microscopía electrónica de transmisión se obtuvieron las imágenes de la figura 60, para nanopartículas de CdTe. Los incisos a), b) y c) corresponde a micrografías de contraste



a tres escalas de trabajo, 100, 20 y 5 nm, respectivamente. La morfología de contraste en a) revela un conjunto aglomerado de forma esférica, además se observan aglomerados aislados en un plano focal distinto, mientras que en b) se localiza un agregado no esférico donde las nanopartículas pudieran estar interconectadas gracias al agente complejante PEI utilizado, en c) se realizó una magnificación de la región mostrada en b), la imagen no presenta nitidez y esto puede deberse a que el material este cargado. Se considera que se observa una nanopartícula con tamaño diametral aproximado de 4.47 nm. Por último, en d), fue obtenida la transformada rápida de Fourier sobre la nanopartícula descrita en c), mostrando cristalinidad en el espacio recíproco, se determinó que su estructura cristalina es cúbica cuyo parámetro de red es 6.47 Angstrom, también son indicados los índices de Miller y las cinco distancias interplanares medidas, las cuales fueron comparadas con bases de datos cristalográficos permitiendo así la identificación del material sintetizado con estequiometría CdTe.

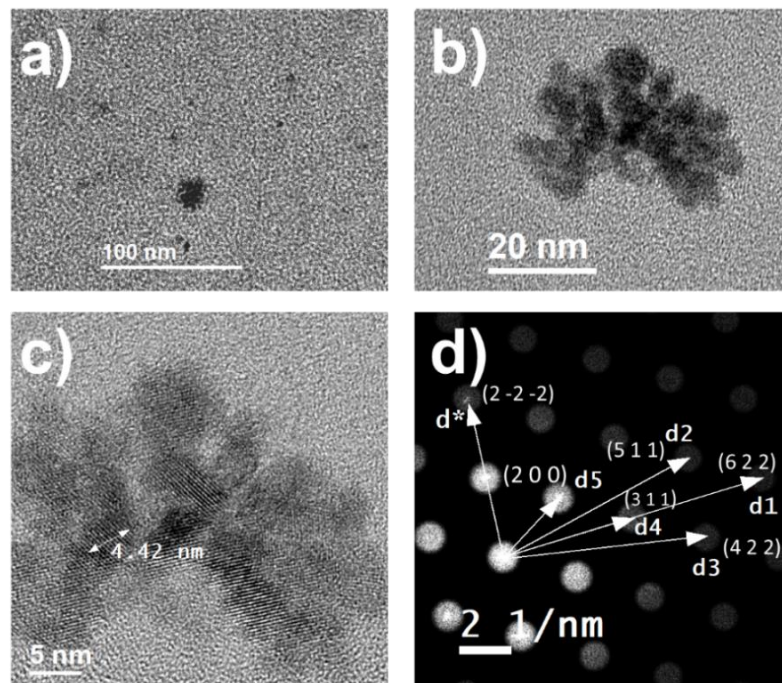


Figura 60. Los incisos a), b) y c) corresponden a micrografías de contraste en distintas escalas de trabajo para el material CdTe; d) transformada de Fourier en el espacio recíproco de c).

La siguiente tabla 15 muestra una serie de distancias interplanares obtenidas de manera experimental comparadas con las correspondientes distancias de una ficha cristalográfica de referencia e índices de Miller correspondientes, para las nanopartículas sintetizadas.

*Tabla 15. Distancias interplanares calculadas de manera experimental y distancias interplanares correspondientes a la ficha cristalografía PDF#65-8879 e índices de Miller.*

Distancia	Experimental (Å)	PDF#65-8879 (Å)	h	k	l
d1	0.986	0.9754	6	2	2
d2	1.261	1.245	5	1	1
d3	1.319	1.320	4	2	2
d*	1.868	-	2	-2	-2
d4	1.957	1.951	3	1	1
d5	3.236	3.235	2	0	0

- XPS

El CdTe ha sido un material bastante estudiado debido a que su band gap en bulto es 1.49 eV, este coincide muy cercanamente con el máximo de energía radiante proveniente del sol, por lo cual, se tiene interés en el material para aplicaciones optoelectrónicas y además presenta una buena respuesta utilizándolo en detectores de neutrones lentos. La caracterización de espectroscopia foto electrónica por rayos X realizada sobre este material sintetizado en forma de nanopartículas se ilustra en la figuras 61 y 62, el primero de estos espectros corresponde a un análisis de baja resolución en un rango de energías de enlace de 0 a 1100 eV y se obtuvieron picos o señales que evidencian la presencia de los elementos contaminantes o del ambiente (C, O), los provenientes del sustrato utilizado para depositar la muestra por goteo (Si, O) y los relacionados con el proceso de síntesis (N, Na) y los elementos principales (Cd, Te). Las señales asociadas a los elementos Cd y Te son menos intensas debido a que son apantallados por la presencia de los otros elementos C, O, Si, N, Na y esta es una razón suficiente para realizar un análisis más detallado, como el que se muestra en la figura 62.

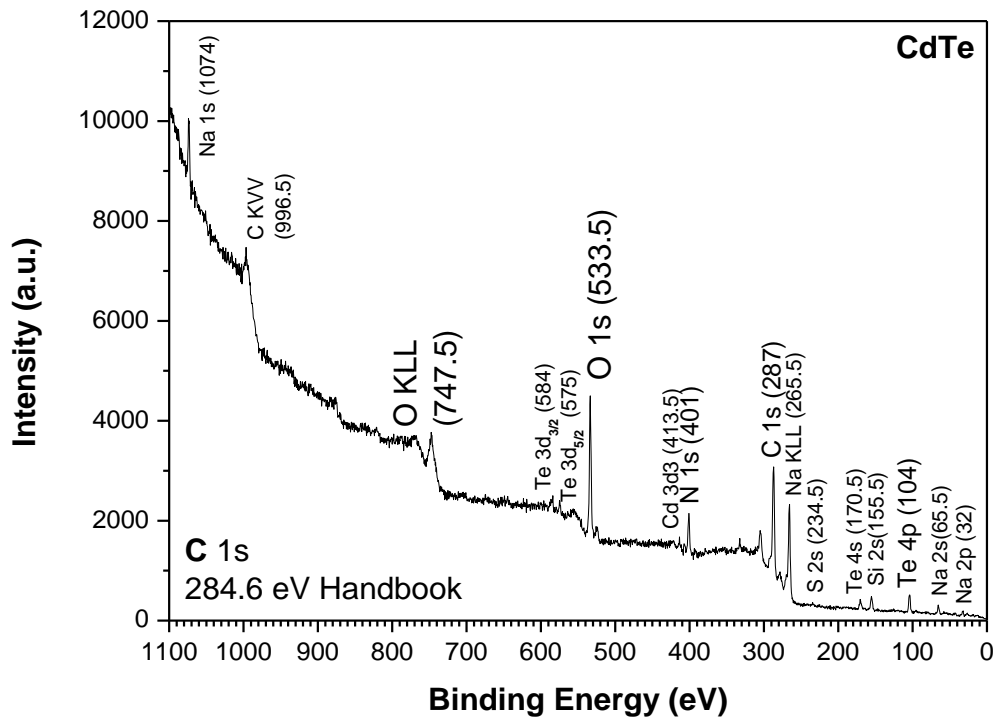


Figura 61. Espectro de XPS de baja resolución para nanopartículas con estequiometría CdTe.

Los espectros de alta resolución para los elementos fundamentales, carbono, oxígeno, cadmio y telurio, en los subniveles de energía C 1s, O 1s, Cd 3d y Te 3d se muestran en la figura 62, con el fin de identificar las nanopartículas de CdTe. La gráfica del inciso a) exhibe la presencia del carbono 1s con un máximo en 286.825 eV, estando desfasado del valor estándar reportado en las referencias 2.225 eV [28]. En b) se observa al oxígeno con una energía de enlace de 533.525 eV. En la gráfica de la parte c) se aprecian las energías de enlace de dos picos correspondientes al doblete electrónico de cadmio 3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub>, además de la presencia del nitrógeno debido al agente complejante PEI en 400.925 eV. Finalmente, d) muestra el espectro para el telurio y consiste en dos picos cuyos dobletes corresponden a 3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub>, como se muestra en la gráfica.

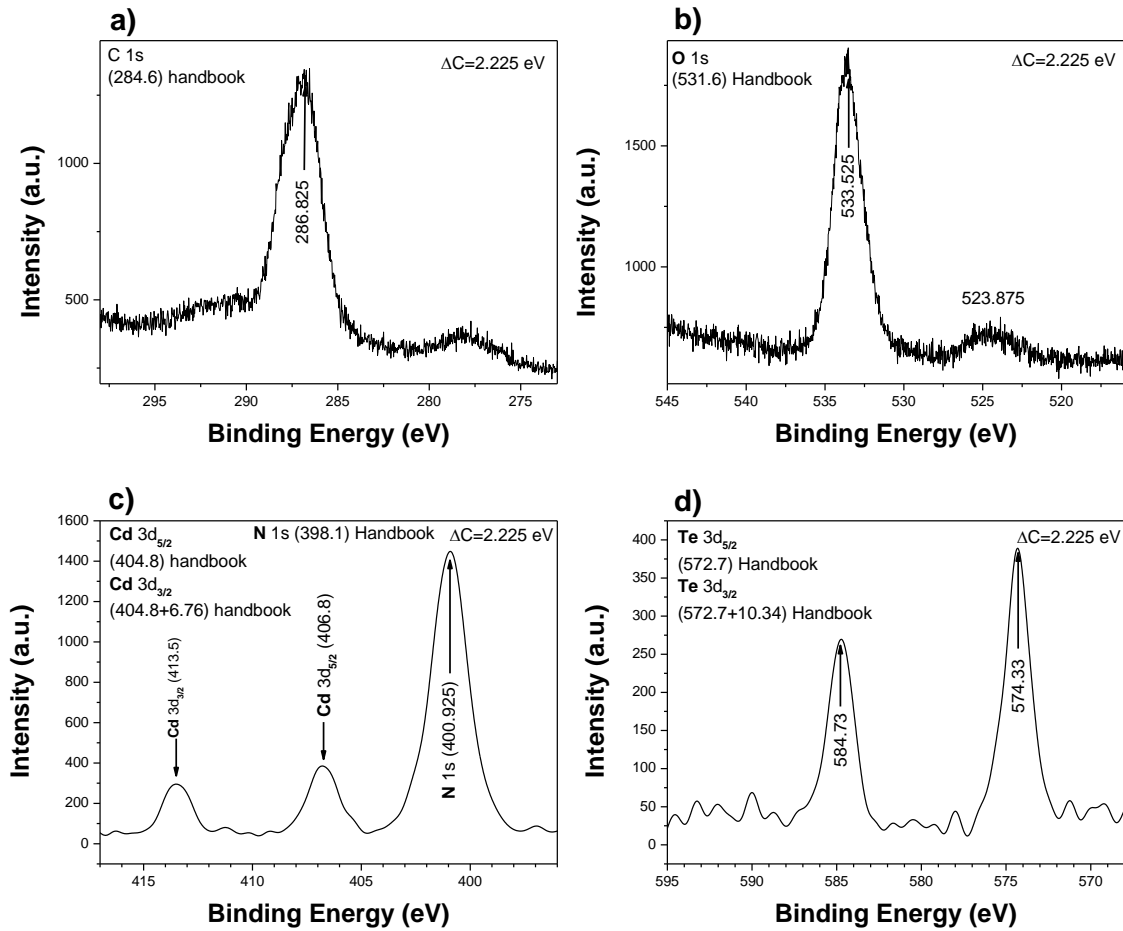


Figura 62. Espectro de XPS en alta resolución para los elementos contaminantes, a) carbono, b) oxígeno y elementos principales que corresponden al material sintetizado, c) cadmio y d) telurio.

### Nanopartículas de CdZnTe

- UV-vis

Analizando la figura 63, es posible notar que prácticamente el material CdZnTe no presenta absorción para longitudes de onda mayores a 400 nm, mientras que en el rango de longitudes de onda de 280 a 400 nm se observa un borde de absorción y para longitudes menores a 280 nm se muestra otro borde de absorción más pronunciado. Una estimación para conocer la energía en la que ocurren las transiciones de electrones entre bandas del borde que comienza en 400 nm es utilizando la fórmula de Planck que relaciona longitudes de onda y energía,

resultando del orden de 3.5 eV, esto se calculara posteriormente con mayor precisión usando el procedimiento de Tauc.

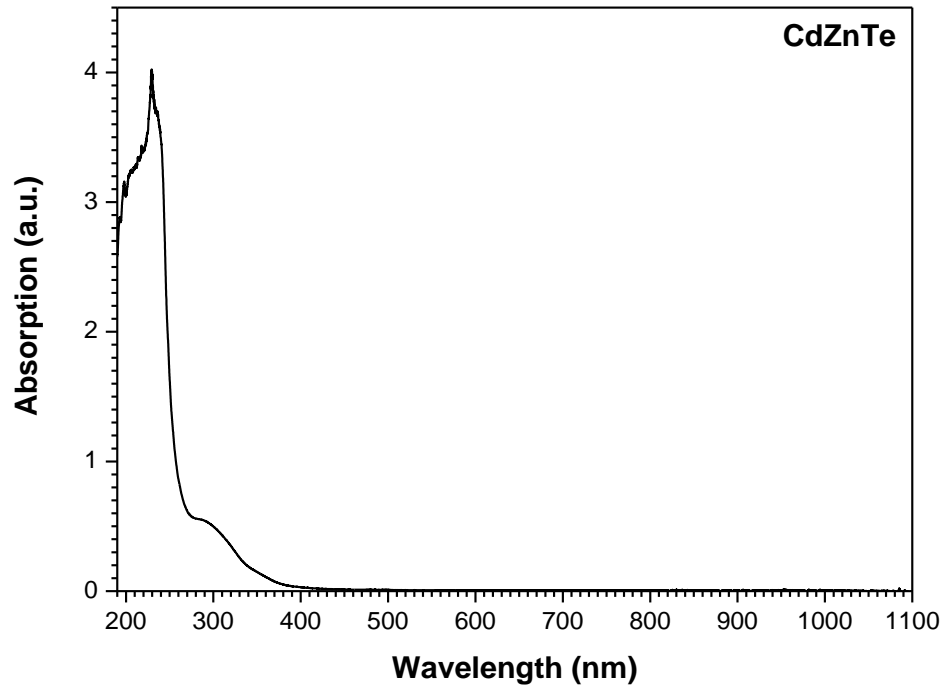


Figura 63. Gráfica de absorción vs longitud de onda para CdZnTe.

Consecuente por lo observado en la gráfica de absorción en función de las longitudes de onda, en la figura 64, se muestran dos umbrales de absorción en términos de las energías, el primero alrededor de 3.5 eV y el segundo en un valor aproximado de 4.7 eV, esto es posible precisarse con el procedimiento de Tauc para cálculo de band gap directo.

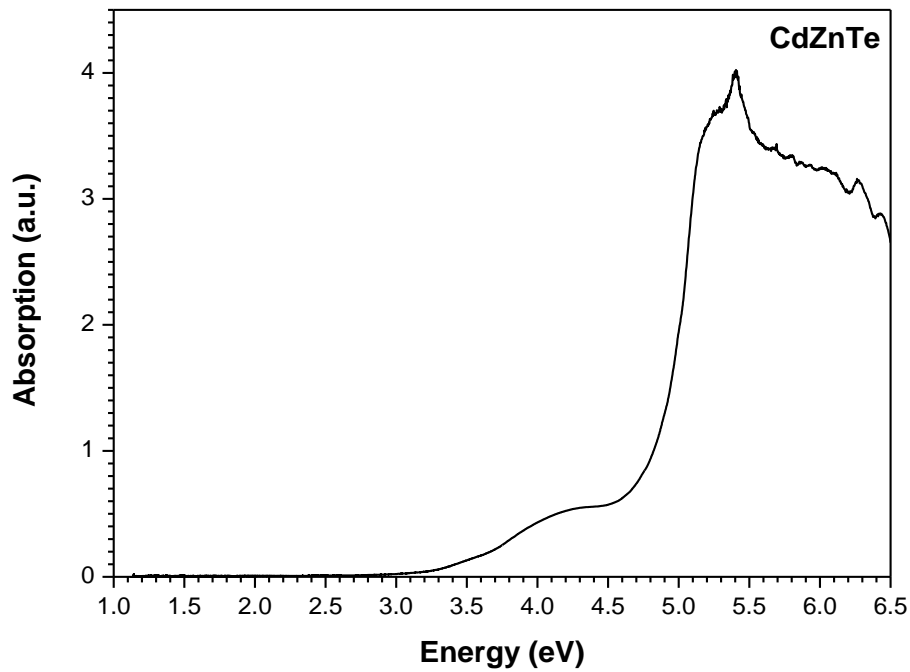


Figura 64. Gráfica de absorción vs energía para CdZnTe.

Los datos provenientes del espectro de absorción fueron utilizados para realizar el cálculo de band gap directo, como se observa en la figura 65 a), el gráfico de Tauc corresponde a transiciones directas para las nanopartículas de CdZnTe; y realizando un ajuste lineal, se determinó que la energía de banda prohibida asociada al borde de absorción mostrado en el espectro de absorción es 3.68 eV. En contraste con el band gap directo reportado de 1.60 eV para CdZnTe en bulto [40]. Finalmente, el cálculo de la energía de banda prohibida asociada a transiciones indirectas para las nanopartículas de CdZnTe obtenidas, se realizó mediante un ajuste lineal similar, y se encontró que el band gap indirecto para este material es 2.93 eV. Ver figura 65 b).

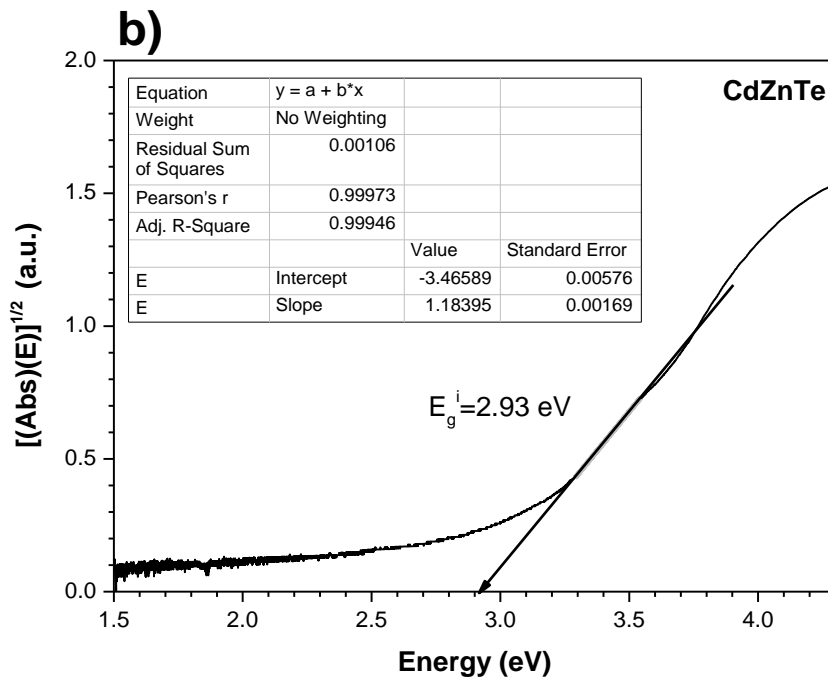
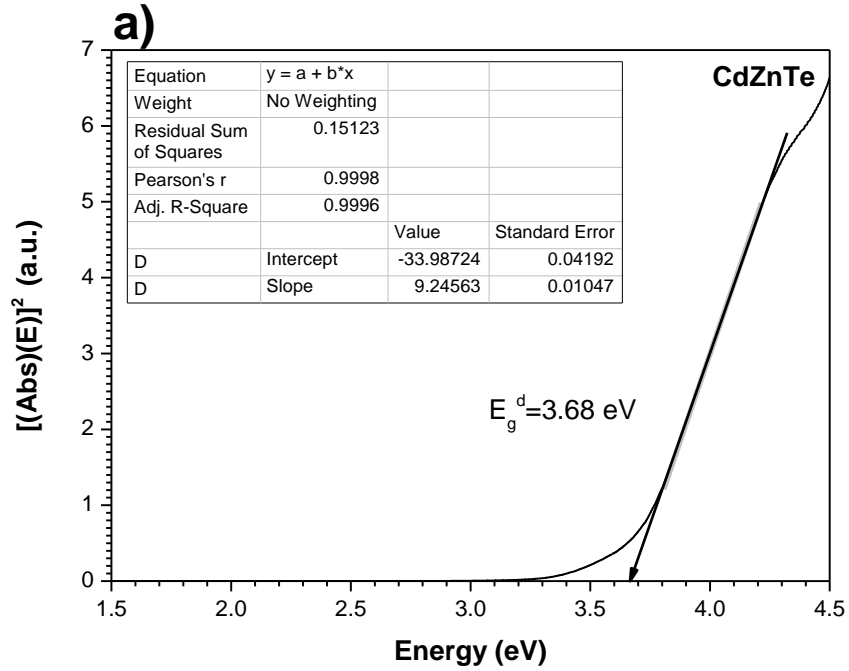


Figura 65. a) Band gap directo para el sistema ternario, CdZnTe. b) Band gap indirecto para el sistema ternario, CdZnTe.

- TEM

El análisis de TEM para el compuesto ternario, CdZnTe de la figura 66, en a) muestra una morfología granular de agregados con formas irregulares los cuales al magnificarse una de ellas es obtenida la imagen b), donde se alcanza a apreciar una estructura más fina de nanopartículas embebidas en un medio de suspensión. Al enfocarse en una de estas nanopartículas a una escala de trabajo de 5 nm es obtenida la imagen c), en donde el contraste apenas permitió visualizar las líneas de interferencia formadas debidas a los electrones que son difractados en el material, sin embargo, se señala la extensión de un nano cristal encontrado. Cuando se aplica el procesamiento de imagen mediante la transformada de Fourier rápida, es obtenido el patrón periódico en el espacio recíproco de Fourier del inciso d), a partir de este patrón se obtuvieron distancias interplanares de las nanopartículas formadas, las cuales corresponden con una estructura cristalina cúbica con una celda de lados 6.2552 Angstrom. En comparación con el sistema binario CdTe base para la obtención del sistema ternario CdZnTe, se concluye que el parámetro de red decrece en tamaño con la presencia del agente metálico zinc en el material.

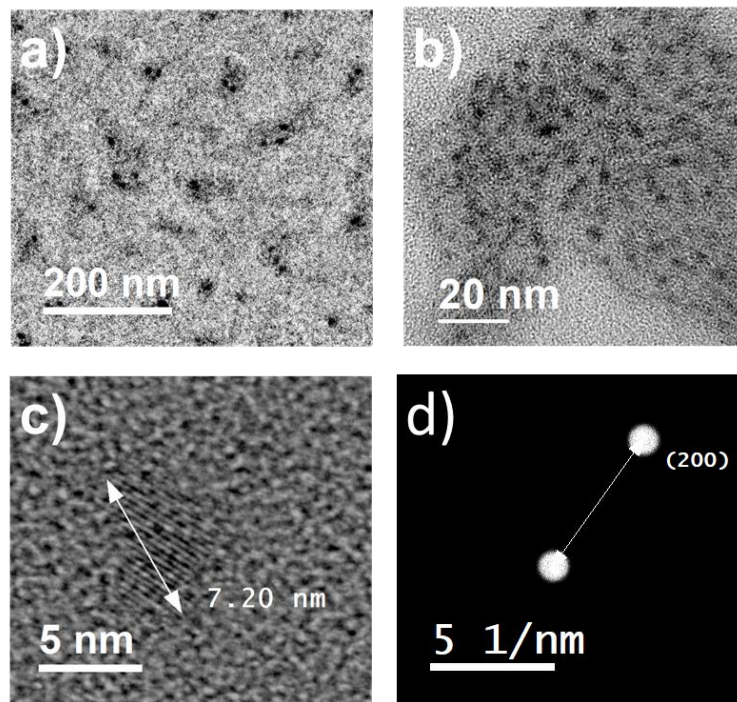


Figura 66. a), b) y c) micrografías de contraste a distintas escalas de trabajo; d) es la transformada rápida de Fourier de la imagen c) para el sistema de nanopartículas de CdZnTe.



En la tabla 16, se enlista la distancia obtenida, así como la distancia de la ficha cristalográfica PDF#53-0554 que se tomó como referencia y los índices de Miller, para el compuesto ternario CdZnTe. El difractograma (ver apéndice D) mostro un par de puntos brillantes colineales (reflexiones) con los que no se pudo generar un espacio vectorial para encontrar otras distancias.

*Tabla 16. Comparativo entre distancias interplanares calculadas y distancias reportadas en la ficha cristalográfica PDF#53-0554 para CdZnTe; e índices de Miller correspondientes.*

Distancia	Experimental (Å)	PDF#53-0554 (Å)	h	k	l
d1	3.130	3.128	2	0	0

- XPS

Con respecto a la caracterización de espectroscopia de fotoelectrones por rayos X para el sistema ternario sintetizado, CdZnTe, se realizaron dos análisis para corroborar la presencia de los elementos principales cadmio, zinc y telurio en la muestra. Se comenzó con el de baja resolución que comprende el rango de energía de enlace que va de 0 hasta 1100 eV, como se muestra en la figura 67. Se observa que las señales más intensas en el espectro corresponden a los elementos oxígeno y carbono que pueden verse como contaminantes ambientales, en comparación con los picos de los elementos principales cadmio, zinc y telurio que se encuentran con muy bajas intensidades, por ello fue necesario realizar el análisis en alta resolución que se muestra en la figura 68, en el cual se selecciona cada región de energías de enlace de los elementos que se consideran principales. También están presentes algunos elementos, como silicio y oxígeno que constituyen el sustrato en el que fue goteado el material en suspensión, la aparición del elemento nitrógeno se atribuye al agente complejante polietilenimina.

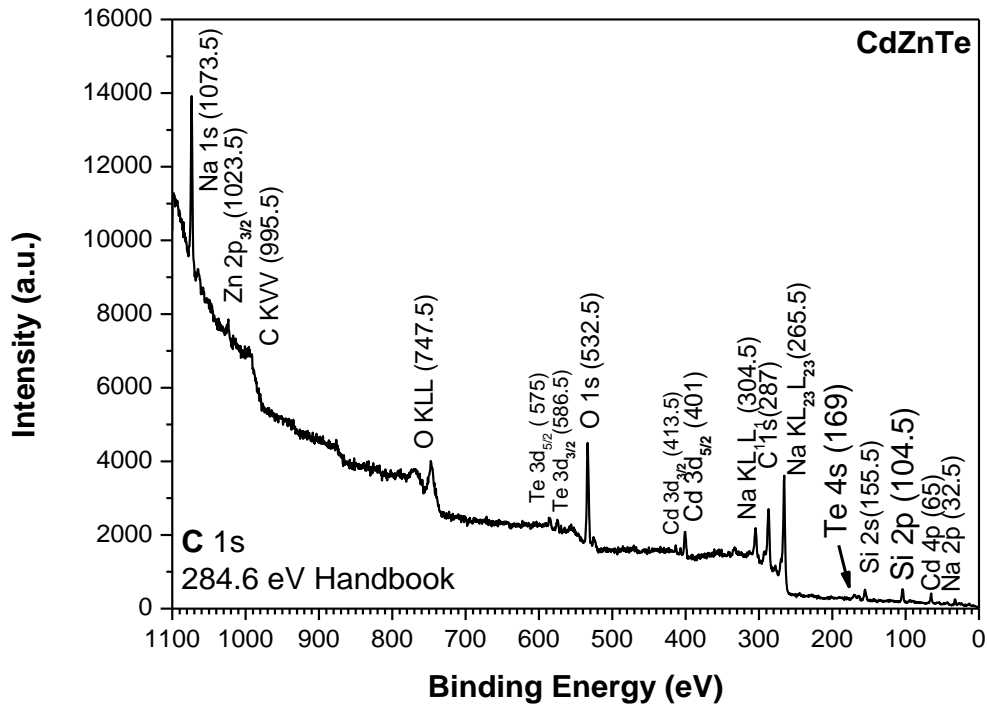


Figura 67. Espectro de XPS tipo Survey para nanopartículas de CdZnTe.

Los espectros de XPS de alta resolución del sistema CdZnTe, son mostrados en la figura 68. Los incisos a) y b) corresponden a los elementos carbono 1s y oxígeno 1s, en el caso de a) la energía de enlace medida es 286.725 eV cuyo corrimiento del carbono con respecto al valor de referencia es  $\Delta C=2.125$  eV. En b) el oxígeno tiene una energía de enlace de 533.38 eV. Los espectros en las gráficas etiquetadas con c), d) y e) corresponden a dobletes electrónicos de Cd 3d, Zn 2p y Te 3d, respectivamente, con energías de enlace indicadas en la figura. A pesar de que los picos no son notorios en el espectro tipo Survey, se muestra la presencia de los elementos esperados Cd, Zn y Te.

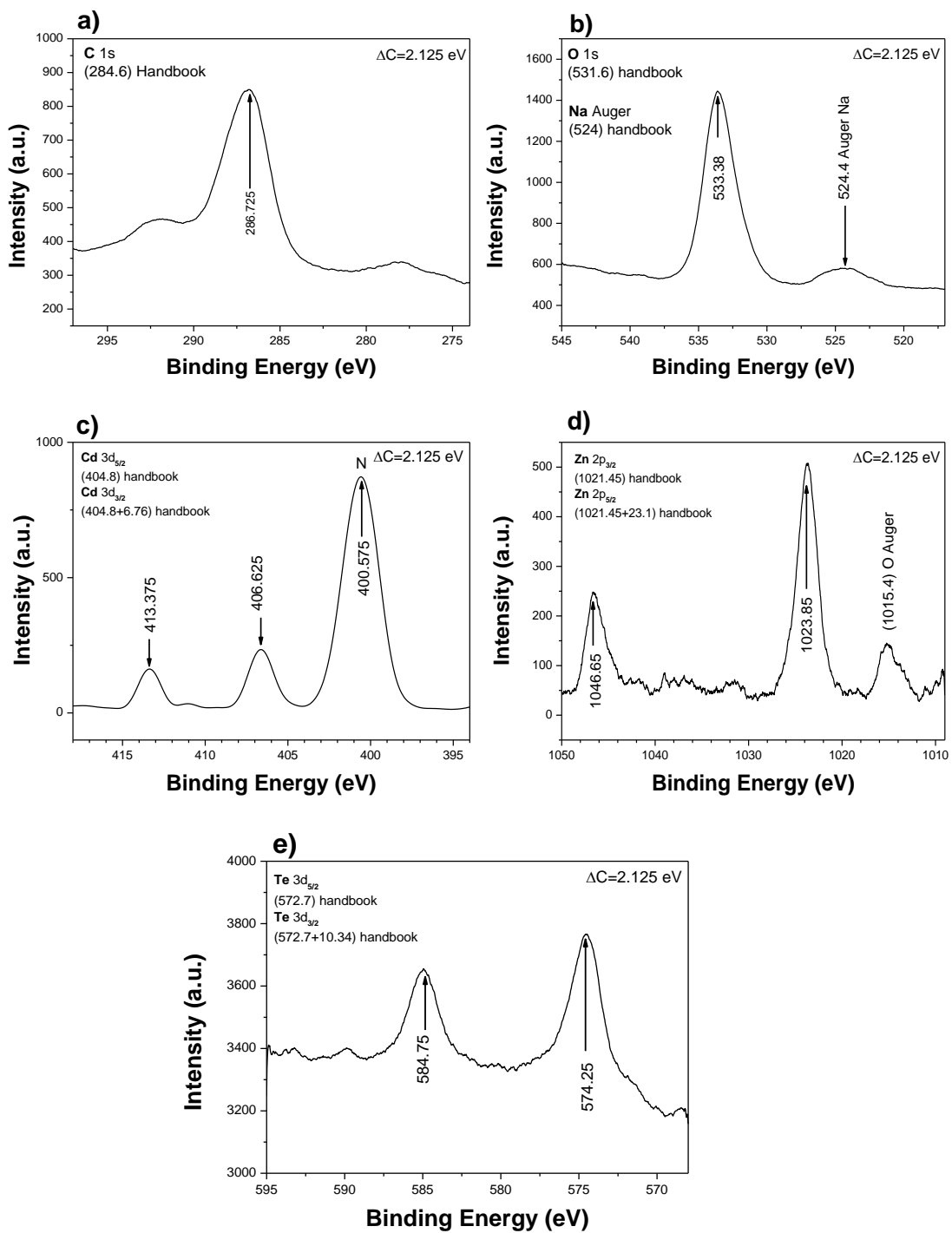


Figura 68. Espectro de XPS en alta resolución correspondiente a las energías de enlace para los elementos a) carbono, b) oxígeno, c) cadmio, d) zinc y e) telurio.

## **CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES**

En la física moderna se fundamenta la elaboración de dispositivos electrónicos, ópticos, así como aplicaciones en diversas áreas de ingeniería, biología y medicina, entre otras. En la época actual, es de bastante utilidad el estudio de nanopartículas, estas pueden interactuar entre sí mismas o con otro tipo de ondas o de partículas elementales para producir efectos diversos de aplicación.

Por lo mencionado anteriormente, se puede comprender que es necesario desarrollar estudios sistemáticos para la elaboración de materiales nanoestructurados. por ello, se decidió desarrollar un procedimiento sistemático para formación de nanopartículas de calcogenuros metálicos, en general, no obstante los elementos metálicos que se seleccionaron en esta investigación fueron plata, cobre y cadmio-zinc, mientras que los calcógenos utilizados fueron azufre, selenio y telurio, estos dos últimos elementos requirieron de un especial manejo de sus iones en soluciones acuosas, es decir, que el manejo en un estado de oxidación de nuestro interés (-2) presenta severas dificultades ya que estos elementos tienden a oxidarse a partir de su estado metálico  $Se^0$   $Te^0$ .

Algo que vale la pena comentar por su importancia, en cuanto a sencillez es que las formulaciones que se obtuvieron, todas fueron en medios acuosos, es decir, se trabajó con soluciones acuosas (utilizando química de primeros principios), así mismo, fueron utilizados precursores complejantes con el fin de retardar la formación molecular de los compuestos en la reacción química. Se ensayaron diferentes concentraciones y se definió un orden lógico en la agregación de los reactivos, quedándose para reportar las mejores condiciones de síntesis, donde no hubiese aglomeraciones que causaran precipitados o turbiedad en las suspensiones con las nanopartículas.

Se obtuvieron 7 formulaciones para los sistemas de nanopartículas  $Ag_2S$ ,  $Cu_2S$ ,  $Cu_2Se$ ,  $AgTe$ ,  $CuTe$ ,  $CdTe$  y  $CdZnTe$ .

Las formulaciones fueron elaboradas con procedimientos bastante simplificados basados en química de primeros principios, pero que la caracterización de estos sistemas de nanopartículas se fundamenta en principios de diversas teorías físicas como estado sólido, electrodinámica y mecánica cuántica.

Las caracterizaciones que se realizaron fueron suficientes para identificar las nanopartículas, de manera óptica, estructural y química. Las nanopartículas mostraron cristalinidad y se obtuvieron tamaños relativamente pequeños.

En las nanopartículas  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{AgTe}$ ,  $\text{CuTe}$ ,  $\text{CdTe}$  y  $\text{CdZnTe}$  se observa un corrimiento de band gap hacia mayores energías para todos los sistemas mencionados, el  $\text{CdTe}$  presenta efectos de confinamiento cuántico ya que esta reportado un radio de Bohr de 7.2 nm [41] y la partícula analizada con TEM alcanzó un radio de 2.21 nm . Por otro lado,  $\text{Cu}_2\text{S}$  presenta dos poblaciones, de nanopartículas y aglomerados, como se observa en los resultados para band gap directo e indirecto.

En comparación con el sistema binario  $\text{CdTe}$  base para la obtención del sistema ternario  $\text{CdZnTe}$  se concluye que el parámetro de red decrece en tamaño con la presencia del agente metálico zinc en el sistema ternario.

## REFERENCIAS

- [1] R. Feynman, «There's Plenty of Room at the Bottom,» 1959.
- [2] J. Y. Park, *Characterization of Materials*, John Wiley & Sons., 2012.
- [3] S. P. Anthony, «Synthesis of Ag<sub>2</sub>S and Ag<sub>2</sub>Se nanoparticles in self assembled block copolymer micelles and nano-arrays fabrication,» *Materials Letters*, vol. 63, n° 9-10, pp. 773-776, 2009.
- [4] Y. Li, L. Zhang, J. C. Yu y S.-H. Yu, «Facet effect of copper(I) sulfide nanocrystals on photoelectrochemical properties,» *Progress in Natural Science*, vol. 22, n° 6, pp. 585-591, 2012.
- [5] M. S.-N. M. Mousavi-Kamazani, «Preparation of Stoichiometric Cu<sub>2</sub>S Nanoparticles by Ultrasonic Method,» de *NANOMATERIALS: APPLICATIONS AND PROPERTIES*, 2013.
- [6] Z. Yanxing, Z. Lianjie, J. Ying, X. Hanjie, Z. Guangzhi y B. Ningning, «Microphone shaped Cu<sub>2</sub>Se micro/nano architecture: Preparation, formation mechanism and optical property,» *Materials Letters*, vol. 147, pp. 82-84, 2015.
- [7] Y. Jiang, B. Xie, J. Wu, S. Yuan, Y. Wu, H. Huang y Y. Qian, «Room-Temperature Synthesis of Copper and Silver, Nanocrystalline Chalcogenides in Mixed Solvents,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 167, n° 1, pp. 28-33, 2002.
- [8] Q. Xiao, Y. Liang, Y. Liu, S. Lu y S. Huang, «Comparison of molecular interactions of Ag<sub>2</sub>Te and CdTe quantum dots with human serum albumin by spectroscopic approaches,» *Luminescence*, vol. 33, n° 1, pp. 181-189, 2017.
- [9] K. Pushpendra y S. Kedar, «Element Directed Aqueous Solution Synthesis of Copper Telluride Nanoparticles, Characterization, and Optical Properties,» *Crystal Growth & Design*, vol. 9, n° 7, pp. 3089-3094, 2009.
- [10] W. Li, R. Zamani, P. Rivera Gil, B. Pelaz, M. Ibáñez, D. Cadavid, A. Shavel, R. A. Alvarez-Puebla, W. J. Parak, J. Arbiol y A. Cabot, «CuTe Nanocrystals: Shape and Size Control, Plasmonic Properties, and Use as SERS Probes and Photothermal Agents,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, n° 19, pp. 7098-7101, 2013.
- [11] C. F. R. G. L. Y. S. A. C. G. B. A. A. Bezryadina, «Mid-gap trap states in CdTe nanoparticle solar cells,» *Applied Physics Letters*, vol. 100, n° 1, pp. 013508-4, 2011.
- [12] S. W. Tadayuki Takahashi, «Recent Progress in CdTe and CdZnTe Detectors,» *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 48, n° 4, pp. 950-959, 2001.
- [13] L. A. P. D. A. L. V. Ivanov, «Miniature CdZnTe Detectors for application in high intensity radiation fields,» de *IEEE Nuclear Science Symposium conference record.* , 2008.
- [14] C. Scheiber y G. C. Giakos, «Medical applications of CdTe and CdZnTe detectors,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 458, n° 1-2, pp. 12-25, 2001.
- [15] S. B. Ben Streetman, *Solid State Electronic Devices*, vol. 6, Prentice Hall, 2006.

- [16] C. Kittel, Introduction to solid state physics, Wiley, 1996.
- [17] S. Sze, de *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons (WIE), 1981, p. 815.
- [18] J. Combes, «The Born-Oppenheimer Approximation,» de *The Schrödinger Equation*, Springer-Verlag 1977, 1977, pp. 139-159.
- [19] M. C. Peter Y. Yu, de *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, Springer Berlin Heidelberg, 1999, p. 15.
- [20] B. o. a. N. B. Block, «Birth of a Nanoscience Building Block,» *ACS Nano*, vol. 2, n° 8, pp. 1514-1516, 2008.
- [21] A. Ekimov, «Growth and optical properties of semiconductor nanocrystals in a glass matrix,» *Journal of Luminescence*, vol. 70, n° 1-6, pp. 1-20, 1996.
- [22] A. F. H. W. Arnim Henglein, «Reactions on colloidal semiconductor particles,» *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 91, n° 4, pp. 441-446, 1987.
- [23] L. E. Brus, «Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 80, n° 9, pp. 4403-4411, 1984.
- [24] M. S. Dresselhaus. [En línea]. Available: <http://web.mit.edu/course/6/6.732/www/6.732-pt2.pdf>.
- [25] V. M. Huxter, 2009. [En línea]. Available: [https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/19195/3/Huxter\\_Vanessa\\_200911\\_PhD\\_thesis.pdf](https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/19195/3/Huxter_Vanessa_200911_PhD_thesis.pdf).
- [26] T. G. Jürgen Thomas, *Analytical Transmission Electron Microscopy: An Introduction for Operators*, Springer Netherlands, 2014.
- [27] I. Gatan, «GATAN,» [En línea]. Available: <http://www.gatan.com/products/tem-analysis/gatan-microscopy-suite-software>.
- [28] W. F. S. P. E. S. K. D. B. John F. Moulder, *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of Xps Data*, Physical Electronics, 1979.
- [29] M. Aliofkhazraei, Ed., *Handbook of Nanoparticles*, vol. 2, Springer International Publishing, 2015.
- [30] M. Rajamathi y R. Seshadri, «Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal/solvothermal reactions,» *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, vol. 6, n° 4, 2002.
- [31] V. M. Huxter, T. Mirkovic, P. S. Nair y G. D. Scholes, «Demonstration of Bulk Semiconductor Optical Properties in Processable Ag<sub>2</sub>S and EuS Nanocrystalline Systems,» *Advanced Materials*, vol. 20, n° 12, pp. 2439-2443, 2008.
- [32] R. Zamiri, H. Abbastabar Ahangar, A. Zakaria, G. Zamiri, M. Shabani, B. Singh y J. M. F. Ferreira, «The structural and optical constants of Ag<sub>2</sub>S semiconductor nanostructure in the Far-Infrared,» *Chemistry Central Journal*, vol. 9, n° 1, pp. 28-33, 2015.
- [33] V. P. M. D. M. B. A. E. POP, «OPTICAL PROPERTIES OF CU<sub>2</sub>S NANO-POWDERS,» *Chalcogenide Letters*, vol. 8, n° 6, pp. 363-370, 2011.

- [34] D. Patidar y N. Saxena, «Characterization of single phase copper selenide nanoparticles and their growth mechanism,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 343, n° 1, pp. 68-72, 2012.
- [35] F. Rong y Y. Bai, «Chemical synthesis of Cu<sub>2</sub>Se nanoparticles at room temperature,» *Materials Research Bulletin*, vol. 47, n° 1, pp. 92-95, 2012.
- [36] S. C. Riha, D. C. Johnson y A. L. Prieto, «Cu<sub>2</sub>Se Nanoparticles with Tunable Electronic Properties Due to a Controlled Solid-State Phase Transition Driven by Copper Oxidation and Cationic Conduction,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, n° 5, pp. 1383-1390, 2011.
- [37] M. Zhang, H. Park, J. Kim, H. Park, T. Wu, S. Kim y S.-D. Park, «Thermoelectric Properties of Ultralong Silver Telluride Hollow Nanofibers,» *Chemistry of Materials*, vol. 27, n° 15, p. 5189–5197, 2015.
- [38] D. Li, S. Wang, J. Wang, X. Zhang y S. Liu, «Synthesis of CdTe/TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity,» *Materials Research Bulletin*, vol. 48, n° 10, pp. 4283-4286, 2013.
- [39] G. Tan, U. Hömmerich, D. Temple, N. Wu, J. Zheng y G. Loutts, «Synthesis and optical characterization of CdTe nanocrystals prepared by ball milling process,» *Scripta Materialia*, vol. 48, n° 10, pp. 1469-1474, 2003.
- [40] A. Al-Rasheedi, S. Wageh, E. Al-Zhrani y A. Al-Ghamdi, «{Structural and optical properties of CdZnTe quantum dots capped with a bifunctional Molecule,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronic*, vol. 28, n° 12, pp. 9114-9125, 2017.
- [41] V. Esch, B. Fluegel, G. Khitrova, H. M. Gibbs, Xu Jiajin, K. Kang, S. W. Koch, L. C. Liu, S. H. Risbud y N. Peyghambarian, «State filling, Coulomb, and trapping effects in the optical nonlinearity of CdTe quantum dots in glass,» *Physical Review B*, vol. 42, n° 12, pp. 7450-7453, 1990.



## APENDICE A: Desarrollos de electrodinámica

### Ecuaciones de Maxwell

Las ecuaciones de Maxwell en unidades Gaussianas

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (54)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (55)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(\vec{r}, t) \quad (56)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}, t) = \frac{4\pi}{c} \vec{J}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (57)$$

### Desarrollos electromagnéticos

Partiendo de la (55) ecuación de Maxwell

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0$$

Utilizando la propiedad vectorial (58) en (55)

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{Y}(\vec{r}, t)) = 0 \quad (58)$$

Encontramos que el campo magnético se puede escribir como

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t) \quad (59)$$

Siendo  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  el potencial vectorial

De la ecuación (56)

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(\vec{r}, t) = 0$$

Sustituyendo (59) en (56)

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t) = 0$$

$$\Rightarrow \vec{\nabla} \times \left( \vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t) \right) = 0 \quad (60)$$

Usando la propiedad vectorial (61) en (60)

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \vec{Y}(\vec{r}, t)) = 0 \quad (61)$$

Obtenemos

$$\vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \phi(\vec{r})$$

$$\Rightarrow \vec{E}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \phi(\vec{r}) - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t) \quad (62)$$

Donde  $\phi(\vec{r})$  es el potencial escalar

En la ecuación (57) sustituimos (59) y (62)

$$\vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}, t) = \frac{4\pi}{c} \vec{J}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{E}(\vec{r}, t)$$

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t)) = \frac{4\pi}{c} \vec{J}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \left( -\vec{\nabla} \phi(\vec{r}) - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t) \right) \quad (63)$$

Usando la siguiente propiedad vectorial (64) en (63)

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{Y}) = \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{Y}) - \vec{\nabla}^2 \vec{Y} \quad (64)$$

$$\vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t)) - \vec{\nabla}^2 \vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{4\pi}{c} \vec{J}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \left( -\vec{\nabla} \phi(\vec{r}) - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t) \right) \quad (65)$$

Reacomodando

$$\vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t)) - \vec{\nabla}^2 \vec{A}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{A}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} \phi(\vec{r})) = \frac{4\pi}{c} \vec{J}(\vec{r}, t)$$

$$\vec{\nabla} \left( \vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \phi(\vec{r}) \right) - \vec{\nabla}^2 \vec{A}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{4\pi}{c} \vec{J}(\vec{r}, t) \quad (66)$$

De la ecuación de Maxwell (54)

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = 4\pi\rho(\vec{r})$$

Sustituyendo (62) en (54)

$$\vec{\nabla} \cdot \left( -\vec{\nabla} \phi(\vec{r}) - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t) \right) = 4\pi\rho(\vec{r})$$

$$\Rightarrow \vec{\nabla} \cdot \left( \vec{\nabla} \phi(\vec{r}) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t) \right) = -4\pi\rho(\vec{r}) \quad (67)$$

Tenemos un sistema de ecuaciones, con (66) y (67)

$$\vec{\nabla} \left( \vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \phi(\vec{r}) \right) - \vec{\nabla}^2 \vec{A}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{4\pi}{c} \vec{J}(\vec{r}, t)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \left( \vec{\nabla} \phi(\vec{r}) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t) \right) = -4\pi\rho(\vec{r})$$

Para desacoplar, se utiliza la norma de Lorentz en ambas ecuaciones

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \phi(\vec{r}) = 0 \quad (68)$$

Obteniendo, las ecuaciones (69) y (70)

$$\vec{\nabla}^2 \vec{A}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{A}(\vec{r}, t) = -\frac{4\pi}{c} \vec{J}(\vec{r}, t) \quad (69)$$

$$\vec{\nabla}^2 \phi(\vec{r}) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \phi(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) \quad (70)$$

Ahora partiendo de la fuerza de Lorentz

$$\vec{F} = q \left( \vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{B} \right) \quad (71)$$

Expresando la fuerza de Lorentz, ecuación (71) en coordenadas generalizadas y utilizando  $\vec{v}(\vec{r}, t) = \dot{\vec{x}}_i(\vec{r}, t)$  se tendría la ecuación de movimiento

$$m\ddot{\vec{r}} = q \left( \vec{E} + \frac{1}{c} (\dot{\vec{r}} \times \vec{B}) \right)$$

$$m\ddot{x}_i = q \left( E_i + \frac{1}{c} (\dot{\vec{r}} \times \vec{B})_i \right) \quad (72)$$

$$m\ddot{x}_i = q \left( E_i + \frac{1}{c} (\varepsilon_{ijk} \dot{x}_j B_k) \right) \quad (73)$$

Proponiendo una Lagrangiana, se probará que genera la misma ecuación de movimiento (72), no obstante, de la función de Lagrange se obtendrá la función de Hamilton, la cual se usará para estudiar cuánticamente a los electrones en un sólido cristalino.

$$L = \frac{1}{2} m \dot{\vec{r}}^2 - q \left( \phi - \frac{1}{c} \dot{\vec{r}} \cdot \vec{A} \right) \quad (74)$$

Expresando la Lagrangiana (74) en coordenadas generalizadas

$$L = \frac{1}{2} m \dot{x}_j \dot{x}_j - q \left( \phi - \frac{1}{c} \dot{x}_j A_j \right) \quad (75)$$

Las ecuaciones de movimiento de Lagrange

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial x_i} = 0 \quad (76)$$

Aplicando las ecuaciones de movimiento (76) a la Lagrangiana (75)

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} m (2\dot{x}_j \delta_{ij}) + \frac{q}{c} A_j \delta_{ij} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} \left( -q \left( \phi - \frac{1}{c} \dot{x}_j A_j \right) \right) = 0$$

$$\frac{d}{dt} \left( m(\dot{x}_i) + \frac{q}{c} A_i \right) + q \frac{\partial}{\partial x_i} \phi - \frac{q}{c} \dot{x}_j \frac{\partial}{\partial x_i} A_j = 0$$

$$m\ddot{x}_i + \frac{q}{c} \frac{d}{dt} A_i + q \frac{\partial}{\partial x_i} \phi - \frac{q}{c} \dot{x}_j \frac{\partial}{\partial x_i} A_j = 0$$

$$m\ddot{x}_i = -\frac{q}{c} \frac{d}{dt} A_i - q \frac{\partial}{\partial x_i} \phi + \frac{q}{c} \dot{x}_j \frac{\partial}{\partial x_i} A_j$$

$$m\ddot{x}_i = q \left( -\frac{\partial}{\partial x_i} \phi + \frac{1}{c} \dot{x}_j \frac{\partial}{\partial x_i} A_j - \frac{1}{c} \frac{d}{dt} A_i \right) \quad (77)$$

Rescribiendo la ecuación (77) en coordenadas generalizadas

$$E_i = -\frac{\partial}{\partial x_i} \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} A_i \quad (78)$$

Utilizando (78) en (77)

$$m\ddot{x}_i = q \left( E_i + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} A_i + \frac{1}{c} \dot{x}_j \frac{\partial}{\partial x_i} A_j - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} A_i \right) \quad (79)$$

Usando la propiedad (80)

$$\frac{d}{dt} A_i = \frac{\partial}{\partial t} A_i + \left( \dot{x}_j \frac{\partial}{\partial x_j} A_i \right) \quad (80)$$

En (79)

$$m\ddot{x}_i = q \left( E_i + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} A_i + \frac{1}{c} \dot{x}_j \frac{\partial}{\partial x_i} A_j - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} A_i - \frac{1}{c} \left( \dot{x}_j \frac{\partial}{\partial x_j} A_i \right) \right)$$

Se reescribe la ecuación de movimiento como

$$m\ddot{x}_i = q \left( E_i + \frac{\dot{x}_j}{c} \left( \frac{\partial}{\partial x_i} A_j - \frac{\partial}{\partial x_j} A_i \right) \right) \quad (81)$$

Utilizando en (81) la propiedad vectorial (82)

$$[\dot{\vec{x}} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A})]_i = \dot{x}_j \frac{\partial}{\partial x_i} A_j - \dot{x}_j \frac{\partial}{\partial x_j} A_i \quad (82)$$

La ecuación de movimiento es

$$m\ddot{x}_i = q \left( E_i + \frac{1}{c} [\dot{\vec{x}} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A})]_i \right) \quad (83)$$

O bien

$$m\ddot{x}_i = q \left( E_i + \frac{1}{c} [\dot{\vec{x}} \times \vec{B}]_i \right) \quad (84)$$

Por lo tanto, la ecuación (84) tiene la misma estructura que la ecuación (72).

El hamiltoniano se construye mediante una transformación de Legendre

$$H = \dot{\vec{x}} \cdot \vec{\mathcal{P}} - L \quad (85)$$

El momento generalizado

$$\mathcal{P}_i = \frac{\partial}{\partial \dot{x}_i} L \quad (86)$$

Calculando el momento generalizado a partir de (75)

$$\mathcal{P}_i = \frac{\partial}{\partial \dot{x}_i} \left[ \frac{1}{2} m \dot{x}_j \dot{x}_j - q \left( \phi - \frac{1}{c} \dot{x}_j A_j \right) \right]$$

$$\mathcal{P}_i = \left[ m \dot{x}_j \delta_{ij} + \frac{q}{c} \delta_{ij} A_j \right] \quad (87)$$

Sustituyendo en la ecuación (85)

$$H = \dot{\vec{x}} \cdot \left( m \dot{\vec{x}} + \frac{q}{c} \vec{A} \right) - \frac{1}{2} m \dot{\vec{x}}^2 + q \left( \phi - \frac{1}{c} \dot{\vec{x}} \cdot \vec{A} \right)$$

$$H = \frac{1}{2m} (m \dot{\vec{x}})^2 + \left( \frac{q}{c} \dot{\vec{x}} \cdot \vec{A} \right) + q \left( \phi - \frac{1}{c} \dot{\vec{x}} \cdot \vec{A} \right)$$

El hamiltoniano clásico

$$H = \frac{1}{2m} (m \dot{\vec{x}})^2 + q \phi \quad (88)$$

Como el momento generalizado es  $\vec{P} = m\dot{\vec{x}} + \frac{q}{c}\vec{A}$

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{P} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 + q\phi \quad (89)$$

La expresión (89) corresponde al hamiltoniano clásico del electrón

Por otro lado, el operador hamiltoniano de una partícula con carga  $q=e$  en presencia de radiación electromagnética

$$\hat{H} = \frac{[\hat{p} - q\vec{A}(\hat{r}, t)]^2}{2m} + V(\hat{r}) \quad (90)$$

Reacomodando términos

$$\hat{H} = \left\{ \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}) \right\} - \frac{q}{2m} \{ \vec{A}(\hat{r}, t) \cdot \hat{p} + \hat{p} \cdot \vec{A}(\hat{r}, t) \} + \frac{q^2 |\vec{A}(\hat{r}, t)|^2}{2m} \quad (91)$$

Usando la propiedad de operadores (92)

$$[f(\hat{r}), \hat{p}] = i\hbar \vec{\nabla} f(\hat{r}) \quad (92)$$

En el segundo término de la ecuación (91)

$$[\vec{A}(\hat{r}, t), \hat{p}] = i\hbar \vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\hat{r}, t)$$

Y de la definición de conmutador

$$[\vec{A}(\hat{r}, t), \hat{p}] = \vec{A}(\hat{r}, t) \cdot \hat{p} - \hat{p} \cdot \vec{A}(\hat{r}, t)$$

Obtenemos que

$$\vec{A}(\hat{r}, t) \cdot \hat{p} - \hat{p} \cdot \vec{A}(\hat{r}, t) = i\hbar \vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\hat{r}, t) \quad (93)$$

Aplicando el operador  $\vec{\nabla} \cdot$  a (62) y en ausencia de cargas

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\hat{r}, t) = \vec{\nabla} \cdot \left( -\frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\hat{r}, t) \right)$$

Reacomodando operadores

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\hat{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \left( -\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\hat{r}, t) \right) \quad (94)$$

De la ley de Gauss, en ausencia de cargas

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\hat{r}, t) = 0 \quad (95)$$

Aplicando (95) en (94)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( -\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\hat{r}, t) \right) = 0$$

$$\Rightarrow \vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\hat{r}, t) = Cte$$

$$\Rightarrow \vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\hat{r}, t) = 0 \quad (96)$$

Donde la constante fue elegida como cero. Por lo tanto, en (93) queda

$$\begin{aligned}\vec{A}(\hat{r}, t) \cdot \hat{p} - \hat{p} \cdot \vec{A}(\hat{r}, t) &= 0 \\ \Rightarrow \vec{A}(\hat{r}, t) \cdot \hat{p} &= \hat{p} \cdot \vec{A}(\hat{r}, t) \quad (97)\end{aligned}$$

Sustituyendo en el Hamiltoniano, ecuación (91)

$$\hat{H} = \left\{ \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}) \right\} - \frac{q}{2m} \{ 2\vec{A}(\hat{r}, t) \cdot \hat{p} \} + \frac{q^2 |\vec{A}(\hat{r}, t)|^2}{2m} \quad (98)$$

Debido a que el termino  $\frac{q^2 |\vec{A}(\hat{r}, t)|^2}{2m}$  no corresponde a una transición directa entre la banda de valencia y la banda de conducción, por lo tanto, se omitirá en la expresión y el Hamiltoniano se reduce a:

$$\hat{H} = \left\{ \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}) \right\} - \frac{q}{m} \vec{A}(\hat{r}, t) \cdot \hat{p} \quad (99)$$

En Teoría de perturbaciones, se asume que el termino  $\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r})$  está asociado al hamiltoniano no perturbado, mientras que  $-\frac{q}{m} \vec{A}(\hat{r}, t) \cdot \hat{p}$  corresponde a la perturbación.

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}) \quad (100)$$

$$\hat{H}'(t) = -\frac{q}{m} \vec{A}(\hat{r}, t) \cdot \hat{p} \quad (101)$$

### Potencial vectorial

Considerando que la radiación incidente es una onda plana de polarización  $\vec{\epsilon}$  que se propaga en la dirección de un vector  $\vec{k}$  y dándole un tratamiento clásico, el potencial vectorial puede escribirse como

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}_0 e^{-i\omega t}$$

O bien

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \vec{\epsilon} \quad (102)$$

Y satisface la ecuación de onda

$$\vec{\nabla}^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{A} = 0 \quad (103)$$

Calculando (103) a partir de (102) se obtiene

$$k = \frac{\omega}{c} \quad (104)$$

Siendo el vector de onda  $\vec{k} = k\hat{k}$ . Usando la norma de Coulomb  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) = 0$ , se obtiene  $\vec{k} \cdot \vec{A} = 0$ ,  $\Rightarrow \vec{k} \cdot A_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \vec{\epsilon} = 0 \Rightarrow \vec{k} \cdot \vec{\epsilon} = 0$

Por otro lado, a partir de la ecuación (62) en ausencia de cargas, sustituyendo (102) se puede expresar el campo eléctrico

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t)$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \left( A_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \vec{\epsilon} \right)$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{i\omega}{c} A_0 \vec{\epsilon} \left[ -e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right] \quad (105)$$

Por lo tanto, el campo eléctrico puede escribirse en términos del potencial vectorial electromagnético.

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{i\omega}{c} \vec{A}(\vec{r}, t)$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{i\omega}{c} A_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \vec{\epsilon} = \left( \frac{\omega}{c} e^{i\frac{\pi}{2}} \right) \left( A_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \vec{\epsilon} \right) \quad (106)$$

$$\Rightarrow \vec{k} \cdot \vec{E} = 0$$

Y de la ecuación (59)

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \left[ A_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \vec{\epsilon} \right] \quad (107)$$

Usando la propiedad vectorial (108) en la expresión (107)

$$\vec{\nabla} \times (\vec{u}\vec{Y}) = \vec{u}\vec{\nabla} \times \vec{Y} - \vec{Y} \times \vec{\nabla}\vec{u} \quad (108)$$

queda

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = A_0 \left( e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right) \vec{\nabla} \times \vec{\epsilon} - \vec{\epsilon} \times \vec{\nabla} \left[ A_0 \left( e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right) \right]$$

El primer término se hace cero ya que  $\vec{\epsilon}$  es un vector constante

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = -\vec{\epsilon} \times \vec{\nabla} \left[ A_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right]$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = -\vec{\epsilon} \times A_0 \left( e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} i \vec{\nabla}(\vec{k} \cdot \vec{r}) \right) \quad (109)$$

Utilizando en (109) la identidad vectorial (110)

$$\vec{\nabla}(\vec{X} \cdot \vec{Y}) = \vec{X} \times (\vec{\nabla} \times \vec{Y}) + (\vec{X} \cdot \vec{\nabla})\vec{Y} + \vec{Y} \times (\vec{\nabla} \times \vec{X}) + (\vec{Y} \cdot \vec{\nabla})\vec{X} \quad (110)$$

queda

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = -\vec{\epsilon} \times A_0 i \left[ e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \left( k_x \frac{d}{dx} + k_y \frac{d}{dy} + k_z \frac{d}{dz} \right) \vec{r} \right]$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = -\vec{\epsilon} \times A_0 i \left[ e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \vec{k} \right]$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = -(\vec{\epsilon} \times \vec{k}) A_0 i \left[ e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right] \quad (111)$$

Debido a la propiedad antisimétrica del producto vectorial

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = (\vec{k} \times \vec{\varepsilon}) A_0 i \left[ e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right] \quad (112)$$

Utilizando la expresión para k de la ec. (104) en (112)

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \hat{k} \times \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (113)$$

Con lo que se concluye que

$$|\vec{B}| = |\vec{E}| = \frac{\omega}{c} |\vec{A}(\vec{r}, t)| \quad (114)$$

### Vector de Poynting

El vector de Poynting representa el flujo de energía del campo electromagnético y se define como

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} (\vec{E} \times \vec{B}) \quad (115)$$

Sustituyendo la ecuación (113) en (115)

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} (\vec{E} \times \hat{k} \times \vec{E}) \quad (116)$$

Utilizando la identidad vectorial (117) en (116)

$$\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B}) \quad (117)$$

el vector de Poynting queda expresado

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} [\hat{k}(\vec{E} \cdot \vec{E}) - \vec{E}(\vec{E} \cdot \hat{k})] \quad (118)$$

Queda

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} |\vec{E}|^2 \hat{k} \quad (119)$$

Sustituyendo (114) en (119)

$$\begin{aligned} \vec{S} &= \frac{c}{8\pi} (|\vec{E}|^2 + |\vec{B}|^2) \hat{k} \\ \vec{S} &= \frac{c}{8\pi} \left( 2 \frac{\omega^2}{c^2} |\vec{A}(\vec{r}, t)|^2 \right) \hat{k} \quad (120) \end{aligned}$$

O bien

$$\vec{S} = \frac{c}{8\pi} \left( 2 \frac{\omega^2}{c^2} |\vec{A}_0|^2 \right) \hat{k} \quad (121)$$

Como la intensidad luminosa se relaciona con el vector de Poynting, se obtiene

$$I = \langle \vec{S} \rangle = \frac{\omega^2}{4\pi c} |\vec{A}_0|^2 \quad (122)$$



## APENDICE B: Desarrollos de Mecánica cuántica

### Regla de oro de Fermi

$|i\rangle$  Estado inicial del electrón

$|f\rangle$  Estado final del electrón

Sea  $P_{i \rightarrow f}$  la probabilidad de transición de un electrón de un estado inicial a un estado final, para que ocurra una absorción, la energía final es  $E_f = E_i(\vec{k}_i) + \hbar\omega$ , en el caso en que ocurre una emisión la energía final es  $E_f = E_i(\vec{k}_i) - \hbar\omega$ , esto se cuantifica mediante la siguiente expresión

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \left| -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle \psi_f | \widehat{H}'(t') | \psi_i \rangle e^{i\omega_{if}t'} dt' \right|^2 \quad (123)$$

Si podemos expresar  $\widehat{H}'(t')$  como

$$\widehat{H}'(t') = \widehat{H}' e^{i\omega t} + \widehat{H}'^\dagger e^{-i\omega t} \quad (124)$$

con  $\widehat{H}' \neq \widehat{H}'^\dagger(t)$  y hermitiano, entonces

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle \psi_f | \widehat{H}' | \psi_i \rangle \int_0^t e^{i(\omega_{if} + \omega)t'} dt' + \langle \psi_f | \widehat{H}'^\dagger | \psi_i \rangle \int_0^t e^{i(\omega_{if} - \omega)t'} dt' \right|^2 \quad (125)$$

Los elementos de matriz  $\langle \psi_f | \widehat{H}' | \psi_i \rangle$  y  $\langle \psi_f | \widehat{H}'^\dagger | \psi_i \rangle$  no dependen del tiempo y la expresión se escribe como:

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle \psi_f | \widehat{H}' | \psi_i \rangle \right|^2 \left| \int_0^t e^{i(\omega_{if} + \omega)t'} dt' \right|^2 + \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle \psi_f | \widehat{H}'^\dagger | \psi_i \rangle \right|^2 \left| \int_0^t e^{i(\omega_{if} - \omega)t'} dt' \right|^2$$

Calculando las integrales

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle \psi_f | \widehat{H}' | \psi_i \rangle \right|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{if} + \omega)t} - 1}{(\omega_{if} + \omega)} \right|^2 + \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle \psi_f | \widehat{H}'^\dagger | \psi_i \rangle \right|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{if} - \omega)t} - 1}{(\omega_{if} - \omega)} \right|^2 \quad (126)$$

Usando la identidad (127) en (126)

$$|e^{i\theta} - 1|^2 = 4 \sin^2(\theta/2) \quad (127)$$

Queda

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{4}{\hbar^2} \left[ \left| \langle \psi_f | \widehat{H}' | \psi_i \rangle \right|^2 \frac{\sin^2((\omega_{if} + \omega)t/2)}{(\omega_{if} + \omega)^2} + \left| \langle \psi_f | \widehat{H}'^\dagger | \psi_i \rangle \right|^2 \frac{\sin^2((\omega_{if} - \omega)t/2)}{(\omega_{if} - \omega)^2} \right] \quad (128)$$

Usando la definición de la delta (129) en (128)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(yt)}{\pi y^2 t} = \delta(y) \quad (129)$$

Con  $y = (\omega_{if} \pm \omega)/2$

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{4}{\hbar^2} \left( \frac{\pi}{4} \right) \left[ \left| \langle \psi_f | \widehat{H}' | \psi_i \rangle \right|^2 \delta((\omega_{if} + \omega)/2) + \left| \langle \psi_f | \widehat{H}'^\dagger | \psi_i \rangle \right|^2 \delta((\omega_{if} - \omega)/2) \right] \quad (130)$$

Usando la identidad de la delta (131) en (130)

$$\delta(\alpha x) = \frac{\delta(x)}{|\alpha|} \quad (131)$$

Con  $\alpha = \frac{1}{2}$  y  $x = \omega_{if} \pm \omega$

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left[ |\langle \psi_f | \hat{H}' | \psi_i \rangle|^2 \delta(\omega_{if} + \omega) + |\langle \psi_f | \hat{H}'^\dagger | \psi_i \rangle|^2 \delta(\omega_{if} - \omega) \right] \quad (132)$$

Como  $\omega_{if} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$  y  $\omega = \frac{E}{\hbar}$

Reescribiendo (132)

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left[ |\langle \psi_f | \hat{H}' | \psi_i \rangle|^2 \delta\left(\frac{E_f - E_i + \hbar\omega}{\hbar}\right) + |\langle \psi_f | \hat{H}'^\dagger | \psi_i \rangle|^2 \delta\left(\frac{E_f - E_i - \hbar\omega}{\hbar}\right) \right] \quad (133)$$

Nuevamente, usando la propiedad (131) de la delta en (133)

La probabilidad de transición para un electrón desde un estado inicial hasta uno final queda

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} \left[ |\langle \psi_f | \hat{H}' | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) + |\langle \psi_f | \hat{H}'^\dagger | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \right] \quad (134)$$

Con lo que obtenemos dos resultados que no se satisfacen simultáneamente. El primero de ellos es diferente de cero cuando  $E_f = E_i(\vec{k}_i) - \hbar\omega$  y corresponde a una emisión de un fotón de energía  $\hbar\omega$ , mientras que el segundo término se satisface cuando  $E_f = E_i(\vec{k}_i) + \hbar\omega$  absorbiendo un fotón de energía  $\hbar\omega$ . Por lo que, debido a una perturbación armónica, el sistema recibe o transfiere un fotón de energía  $\hbar\omega$ . Si la perturbación (124) es hermitiana,  $\langle \psi_f | \hat{H}' | \psi_i \rangle = \langle \psi_f | \hat{H}'^\dagger | \psi_i \rangle^*$ ,  $|\langle \psi_f | \hat{H}' | \psi_i \rangle|^2 = |\langle \psi_f | \hat{H}'^\dagger | \psi_i \rangle|^2$ , la expresión (134) se reescribe como

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \hat{H}' | \psi_i \rangle|^2 [\delta(E_f - E_i + \hbar\omega) + \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)] \quad (135)$$

Que es una forma típica de la regla de oro de Fermi.

Usando la regla de oro de Fermi para calcular la probabilidad de transición de un estado inicial a uno final  $P_{i \rightarrow f}$  para el caso de una perturbación de la forma  $\hat{H}' e^{\pm i\omega t}$

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{H}' | i \rangle| \delta(E_f(\vec{k}_f) - E_i(\vec{k}_i) \mp \hbar\omega) \quad (136)$$

Sin embargo, considerando todas las transiciones de un estado inicial a todos los estados finales posibles se requiere calcular

$$P_{if} = \sum_{\substack{\text{suma} \\ \text{en todos} \\ \text{los estados finales}}} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{H}' | i \rangle|^2 \delta(E_f(\vec{k}_f) - E_i(\vec{k}_i) \mp \hbar\omega) \quad (137)$$

Para ello, es útil considerar una distribución de estados de energía, con la cual la suma de todos los estados finales se aproxima a una integral para todas las energías finales, es decir,

$$\sum \sim \int \rho(E_f) P_{i \rightarrow f} dE_f$$

Por lo cual se tiene la expresión

$$P_{if} = \int \rho(E_f) P_{i \rightarrow f} dE_f \quad (138)$$

Sustituyendo (136) en (138), queda

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{H}' | i \rangle|^2 \int \rho(E_f) \delta(E_f(\vec{k}_f) - E_i(\vec{k}_i) \mp \hbar\omega) dE_f \quad (139)$$

Aplicando una propiedad de la delta de Dirac en (139)

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{H}' | i \rangle|^2 \rho(E_f) \quad (140)$$

para  $E_f = E_i(\vec{k}_i) \pm \hbar\omega$

Estos desarrollos se van a enfocar al estudio formal y cuantificación de la absorción, y por ello, se considera el caso en que  $E_f = E_i(\vec{k}_i) + \hbar\omega$ . La perturbación es  $\hat{H}' = -\frac{q}{m} \vec{A}_0 \cdot \hat{\vec{p}}$  para calcular los elementos de matriz

$$\langle f | \hat{H}' | i \rangle = \langle f | -\frac{q}{m} \vec{A}_0 \cdot \hat{\vec{p}} | i \rangle \quad (141)$$

Con  $\vec{A}_0 = A_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{\varepsilon}$

$$\langle f | \hat{H}' | i \rangle = -\frac{q}{m} A_0 \langle f | \vec{\varepsilon} \cdot \hat{\vec{p}} | i \rangle$$

O bien

$$\langle f | \hat{H}' | i \rangle = -\frac{q}{m} A_0 \vec{\varepsilon} \cdot \langle f | \hat{\vec{p}} | i \rangle \quad (142)$$

Es necesario calcular los elementos de matriz  $p_{VC} = \langle f | \hat{\vec{p}} | i \rangle$  de la ecuación (142) y posteriormente relacionarlos con el concepto de masa efectiva de los electrones, para obtener

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{H}' | i \rangle|^2.$$

Por otro lado, considerando materiales cristalinos la función de onda cumple con condiciones de periodicidad en el espacio de la forma

$$| i \rangle = u_{V,k_V}(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_V \cdot \vec{r})} \quad (143)$$

$$| f \rangle = u_{C,k_C}(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_C \cdot \vec{r})} \quad (144)$$

Para transiciones directas  $k_V = k_C = k$

$$p_{VC} = \int u_{C,k}^*(\vec{r}) e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \hat{\vec{p}} u_{V,k}(\vec{r}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} d\vec{r} \quad (145)$$

Como el operador momento lineal se define  $\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla}$ , aplicándolo a  $| i \rangle$

$$\hat{\vec{p}} | i \rangle = -i\hbar \vec{\nabla} (u_{V,k}(\vec{r}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})})$$

$$\hat{\vec{p}} | i \rangle = -i\hbar \vec{\nabla} | i \rangle = -i\hbar \left( i\vec{k} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} u_{V,k}(\vec{r}) + e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{\nabla} u_{V,k}(\vec{r}) \right) \quad (146)$$

Aplicando  $\hat{\vec{p}}$  dos veces a  $| i \rangle$

$$\begin{aligned}
\hat{p}^2 | i \rangle &= (-i\hbar\vec{\nabla})^2 | i \rangle \\
&= (-i\hbar)^2 \left( (i\vec{k})^2 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} u_{V,k}(\vec{r}) + i\vec{k} \cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} \vec{\nabla} u_{V,k}(\vec{r}) + i\vec{k} \cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} \vec{\nabla} u_{V,k}(\vec{r}) \right. \\
&\quad \left. + e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} \vec{\nabla}^2 u_{V,k}(\vec{r}) \right)
\end{aligned}$$

Y reescribiendo

$$\hat{p}^2 | i \rangle = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} \left( (\hbar k)^2 u_{V,k}(\vec{r}) - 2i\hbar^2 \vec{k} \cdot \vec{\nabla} u_{V,k}(\vec{r}) + (-i\hbar)^2 \vec{\nabla}^2 u_{V,k}(\vec{r}) \right)$$

$$\hat{p}^2 | i \rangle = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} (\hat{p}^2 + 2i\hbar\vec{k} \cdot \vec{p} + \hbar^2 k^2) u_{V,k}(\vec{r}) \quad (147)$$

Sustituyendo (147) en la ecuación de Schrödinger

$$\left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) | i \rangle = E | i \rangle$$

Conduce a la expresión

$$E u_{V,k_V}(\vec{r}) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{\hbar\vec{k}\cdot\vec{p}}{m} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) u_{V,k}(\vec{r}) \quad (148)$$

Eliminando  $e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}$  de ambos lados de la ecuación,

$$E u_{V,k}(\vec{r}) = \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{\hbar\vec{k}\cdot\vec{p}}{m} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) u_{V,k}(\vec{r})$$

reacomodando

$$\left( E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) u_{V,k}(\vec{r}) = \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar\vec{k}\cdot\vec{p}}{m} \right) u_{V,k}(\vec{r}) \quad (149)$$

Identificando términos

$$H_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$$

$$H' = \frac{\hbar\vec{k}\cdot\vec{p}}{m}$$

$$\mathcal{E}(\vec{k}) = E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Lo que conduce a un sistema cuántico modificado, para las mismas funciones de onda

$$(H_0 + H') u_{nV,k}(\vec{r}) = \mathcal{E}_n u_{nV,k}(\vec{r}) \quad (150)$$

Aplicando el método de teoría de perturbaciones a segundo orden, en  $\vec{k}=0$ :

$$\mathcal{E}_n(\vec{k}) = E_n(\vec{0}) + \langle u_{nC,\vec{0}} | H' | u_{nC,\vec{0}} \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{\langle u_{nC,\vec{0}} | H' | u_{n'V,\vec{0}} \rangle \langle u_{n'V,\vec{0}} | H' | u_{nC,\vec{0}} \rangle}{E_n(\vec{0}) - E_{n'}(\vec{0})} \quad (151)$$

$$\mathcal{E}_n(\vec{k}) = E_n(\vec{0}) + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \langle u_{nC,\vec{0}} | \vec{p} | u_{nC,\vec{0}} \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{\frac{\hbar^2}{m^2} |\vec{k} \cdot \langle u_{nC,\vec{0}} | \vec{p} | u_{n'V,\vec{0}} \rangle|^2}{E_n(\vec{0}) - E_{n'}(\vec{0})}$$

O bien

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{0}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \langle u_{nC,\vec{0}} | \vec{p} | u_{nC,\vec{0}} \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{\hbar^2 \vec{k} \cdot \langle u_{nC,\vec{0}} | \vec{p} | u_{n'V,\vec{0}} \rangle \vec{k} \cdot \langle u_{n'V,\vec{0}} | \vec{p} | u_{nC,\vec{0}} \rangle}{E_n(\vec{0}) - E_{n'}(\vec{0})} \quad (152)$$

El término a primer orden de la ecuación (152),  $\langle u_{nC,\vec{0}} | \vec{p} | u_{nC,\vec{0}} \rangle = 0$

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{0}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_{n' \neq n} \frac{\hbar^2 \vec{k} \cdot \langle u_{nC,\vec{0}} | \vec{p} | u_{n'V,\vec{0}} \rangle \vec{k} \cdot \langle u_{n'V,\vec{0}} | \vec{p} | u_{nC,\vec{0}} \rangle}{E_n(\vec{0}) - E_{n'}(\vec{0})}$$

O bien

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{0}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_{n' \neq n} \frac{\hbar^2}{m^2} k_\alpha k_\beta \frac{\langle u_{nC,\vec{0}} | p_\alpha | u_{n'V,\vec{0}} \rangle \langle u_{n'V,\vec{0}} | p_\beta | u_{nC,\vec{0}} \rangle}{E_n(\vec{0}) - E_{n'}(\vec{0})} \quad (153)$$

Donde  $E_n(\vec{0}) - E_{n'}(\vec{0}) = E_g$

Considerando una expansión en serie de Taylor

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{0}) + \left. \frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial k_\alpha} \right|_{\vec{k}=\vec{0}} k_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left. \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right|_{\vec{k}=\vec{0}} k_\alpha k_\beta + O[E_n(\vec{0})] \quad (154)$$

Se define

$$\left( \frac{1}{\mu} \right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \quad (155)$$

De la definición del tensor de masa efectiva

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{0}) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha,\beta} k_\alpha k_\beta \left( \frac{1}{\mu} \right)_{\alpha\beta} \quad (156)$$

Con

$$\left( \frac{1}{\mu} \right)_{\alpha\beta} = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{m} + \frac{2}{m^2} \frac{\langle u_{nC,\vec{0}} | p_\alpha | u_{n'V,\vec{0}} \rangle \langle u_{n'V,\vec{0}} | p_\beta | u_{nC,\vec{0}} \rangle}{E_g} \quad (157)$$

Siendo  $\delta_{\alpha\beta}$  la matriz unitaria.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2} \frac{|\langle C|p|V\rangle|^2}{E_g}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{2|\langle C|p|V\rangle|^2}{m^2 E_g} \quad (158)$$

Como  $\mu \ll m$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{2|\langle C|p|V\rangle|^2}{m^2 E_g} \quad (159)$$

Obteniendo los elementos de matriz a partir de la ecuacion (159)

$$\frac{m^2 E_g}{2m^*} = |\langle C|p|V\rangle|^2 \quad (160)$$

Las ecuaciones (143) y (144) pueden escribirse como

$$|i\rangle = |V\rangle e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} \quad (161)$$

$$|f\rangle = |C\rangle e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} \quad (162)$$

Sustituyendo en (142), obtenemos que

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|\hat{H}'|i\rangle|^2 \rho(E_f) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{q}{m}\right)^2 |\vec{A}_0|^2 \frac{m^2 E_g}{2\mu} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E - E_g} \quad (163)$$

### Absorción óptica en semiconductores

El coeficiente de absorción se define como

$$\alpha = \frac{\text{Energia total absorbida por unidad de tiempo}}{\text{intensidad total incidente}} \quad (164)$$

$$\alpha = \frac{\hbar\omega(\text{probabilidad de transicion/ volumen}\cdot\text{unidad de tiempo})}{\text{intensidad total incidente}} \quad (165)$$

Que conduce a

$$\alpha = \frac{\hbar\omega P_{if}}{I} \quad (166)$$

Utilizando las ecuaciones (122) y (163) que corresponden a la intensidad electromagnética  $I$  y a la probabilidad de transición  $P_{if}$ , respectivamente.

La expresión (166) que corresponde al coeficiente de absorción para transiciones directas resulta

$$\alpha = \frac{\hbar\omega \left[ \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{q}{m}\right)^2 |\vec{A}_0|^2 \frac{m^2 E_g}{2\mu} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E - E_g} \right]}{\frac{\omega^2}{4\pi c} |\vec{A}_0|^2} \quad (167)$$

Simplificando la expresión (167)

$$\alpha = \frac{4cq^2E_g}{\omega} \left[ \frac{1}{\hbar^2} \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{1/2} \sqrt{E - E_g} \right]$$

$$\alpha = \frac{4cq^2E_g}{\hbar} \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{E - E_g}}{\hbar\omega}$$

$$\alpha = D \frac{\sqrt{E - E_g}}{\hbar\omega} \quad (168)$$

Con el termino constante,  $D = \frac{4cq^2E_g}{\hbar} \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{1/2}$

La variable de Tauc se expresa

$$(\tilde{\alpha}\hbar\omega)^2 = (E - E_g)$$

Haciendo  $\tilde{\alpha} = \frac{\alpha}{D}$

$$(\tilde{\alpha}\hbar\omega)^2 = (\hbar\omega - E_g)$$

$$(\tilde{\alpha}E)^2 = (E - E_g)$$

## APENDICE C: Ecuación de Brus

En la literatura científica se encuentra la siguiente ecuación para modelar los cambios de energía para sistemas nanoestructurados:

$$E_g(R) = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2}{8R^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} - 0.248E_{Ry}^*$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$$

$$\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$$

$$E_{Ry}^* = \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon^2 \hbar^2}$$

$$E_g(R) = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2}{8\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon R} - 0.248E_{Ry}^*$$

$$\left[ (E_g(R) - E_g^{bulk}) + 0.248 \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon^2 \hbar^2} \right] R^2 + \frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon} R - \frac{\hbar^2}{8\mu} = 0$$

$$\left[ (E_g(R) - E_g^{bulk}) + \frac{0.31\mu e^4}{\epsilon^2 \hbar^2} \right] R^2 + \frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon} R - \frac{\hbar^2}{8\mu} = 0$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado para R

$$R = \frac{-\frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon} \pm \sqrt{\left(\frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon}\right)^2 + 4\left(\frac{\hbar^2}{8\mu}\right)\left[(E_g(R) - E_g^{bulk}) + \frac{0.31\mu e^4}{\epsilon^2 \hbar^2}\right]}}{2\left[(E_g(R) - E_g^{bulk}) + \frac{0.31\mu e^4}{\epsilon^2 \hbar^2}\right]}$$

Eligiendo R positiva

$$R = \frac{-\frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon} + \sqrt{\left(\frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon}\right)^2 + 4\left(\frac{\hbar^2}{8\mu}\right)\left[(E_g(R) - E_g^{bulk}) + \frac{0.31\mu e^4}{\epsilon^2 \hbar^2}\right]}}{2\left[(E_g(R) - E_g^{bulk}) + \frac{0.31\mu e^4}{\epsilon^2 \hbar^2}\right]}$$

$$R = 1.469 \text{ nm}$$



También se acostumbra a estimar la energía de banda prohibida para sistemas nanoestructurados con menos términos y coeficientes simplificados con la siguiente expresión:

$$E_g(R) = E_g^{bulk} + \frac{n^2 h^2}{8R^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$$

$$\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$$

$$E_g(R) = E_g^{bulk} + \frac{n^2 h^2}{8\mu R^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon R}$$

$$[(E_g(R) - E_g^{bulk})]R^2 + \frac{n^2 e^2}{4\pi\epsilon} R - \frac{n^2 h^2}{8\mu} = 0$$

$$[(E_g(R) - E_g^{bulk})]R^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon} R - \frac{n^2 h^2}{8\mu} = 0$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado para R

$$R = \frac{-\frac{e^2}{4\pi\epsilon} \pm \sqrt{\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon}\right)^2 + 4\left(\frac{n^2 h^2}{8\mu}\right)[(E_g(R) - E_g^{bulk})]}}{2[(E_g(R) - E_g^{bulk})]}$$

Eligiendo R positiva

$$R = \frac{-\frac{e^2}{4\pi\epsilon} + \sqrt{\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon}\right)^2 + 4\left(\frac{n^2 h^2}{8\mu}\right)[(E_g(R) - E_g^{bulk})]}}{2[(E_g(R) - E_g^{bulk})]}$$

Para el caso de CdTe a 300 K

$$m_e = 0.11m$$

$$m_h = 0.40m$$

$$\mu = 0.086m$$

$$\epsilon = 7.1\epsilon_0$$

$$E_g^{bulk} = 1.56 \text{ eV}$$

$$E_g(R) = 3.33 \text{ eV}$$

$$R = 1.504 \text{ nm}$$

## APENDICE D: Difractogramas

A continuación, se muestran los difractogramas a partir del cálculo de la transformada de Fourier realizado a las micrográficas de alta resolución para los siguientes sistemas de nanopartículas: Ag<sub>2</sub>S, Cu<sub>2</sub>S, Cu<sub>2</sub>Se, AgTe, CuTe y CdTe que fueron sintetizados en el presente trabajo de tesis.

### Ag<sub>2</sub>S- Estructura Ortorrómica

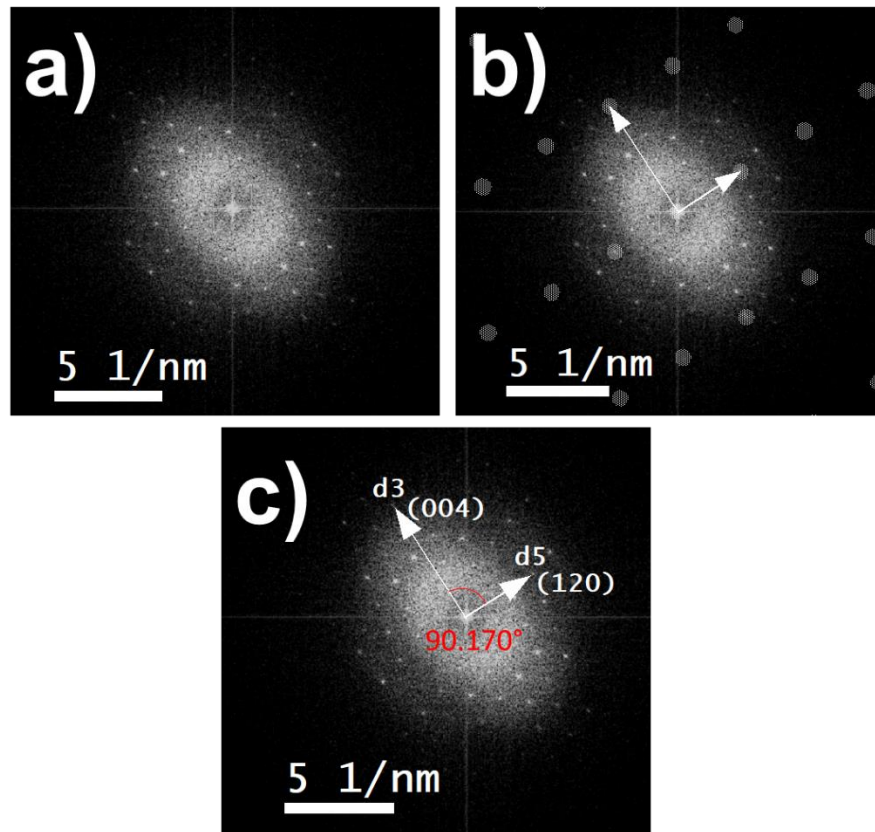


Figura 69. a) difractograma mediante FTT de la figura 30. b) difractograma eligiendo una base vectorial para generar 30d), mientras que en el inciso c) se verifica el ángulo formado por d3 y d5.

El ángulo se calculó mediante algebra lineal con la ecuación para estructuras ortorrómicas:

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_1}{a^2 + b^2 + c^2}}{\sqrt{\frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{a^2 + b^2 + c^2}} \sqrt{\frac{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}{a^2 + b^2 + c^2}}} \right)$$

Con  $(h_1k_1l_1) = (004)$ ,  $(h_2k_2l_2) = (120)$  y parámetros de red  $a \times b \times c = 4.77 \times 6.92 \times 6.88$ .

Sustituyendo se obtiene

$$\theta = \cos^{-1}(0)$$

$$\theta = 90^\circ$$

### Cu<sub>2</sub>S- Estructura Ortorrónica

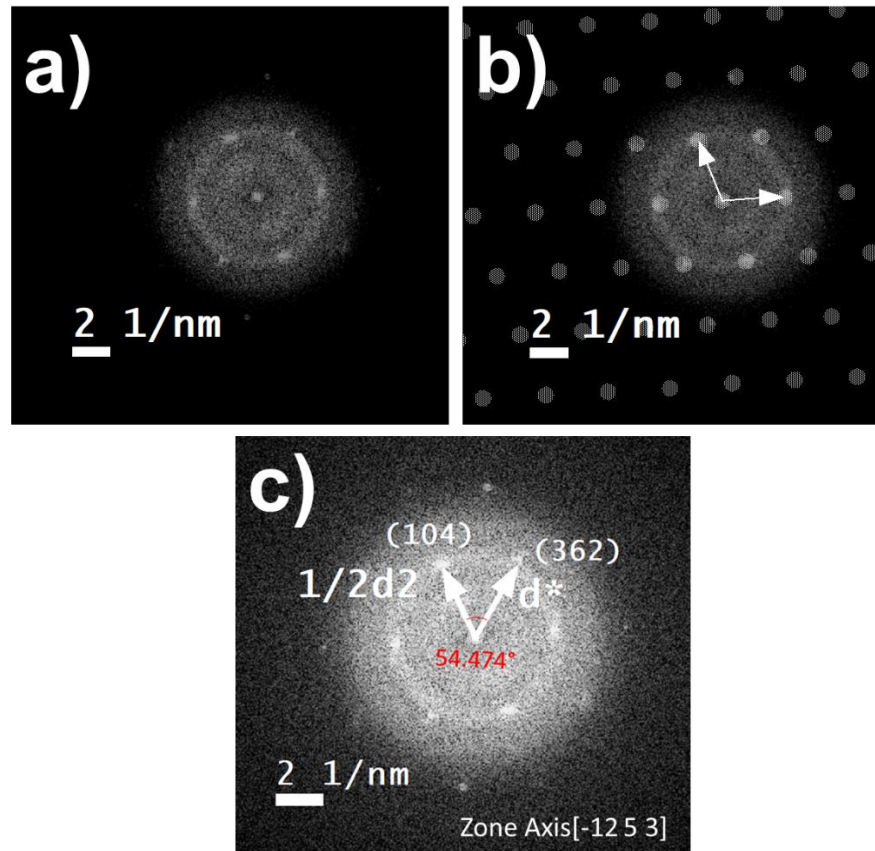


Figura 70. a) difractograma mediante FTT de la figura 36. b) difractograma eligiendo una base vectorial para generar 36d), mientras que en el inciso c) se verifica el ángulo formado por  $1/2d_2$  y  $d^*$ .

El ángulo se calculó mediante algebra lineal con la ecuación para estructuras ortorrónicas:

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{\frac{h_1h_2}{a^2} + \frac{k_1k_2}{b^2} + \frac{l_1l_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}} \sqrt{\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}}} \right)$$

Con  $(h_1k_1l_1) = (104)$  ,  $(h_2k_2l_2) = (362)$  y parámetros de red  $a \times b \times c = 11.82 \times 27.05 \times 13.43$ .

Sustituyendo se obtiene

$$\theta = \cos^{-1}(0.577)$$

$$\theta = 54.755^\circ$$

### Cu<sub>2</sub>Se-Estructura Tetragonal

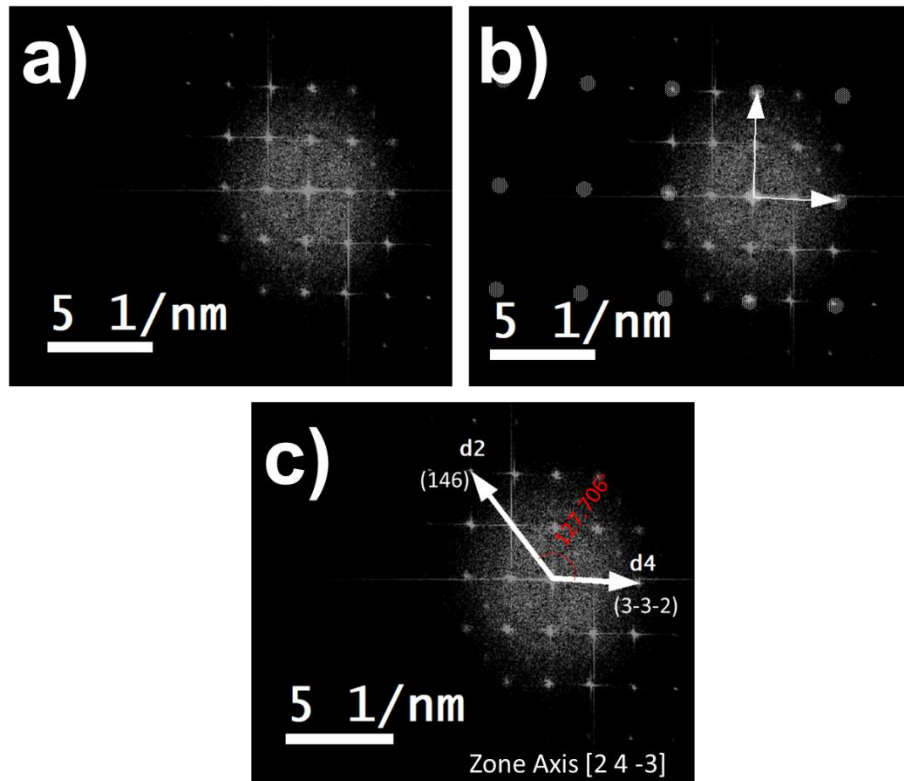


Figura 71. a) difractograma mediante FTT de la figura 42. b) difractograma eligiendo una base vectorial para generar 42d), mientras que en el inciso c) se verifica el ángulo formado por d2 y d4.

El ángulo se calculó mediante algebra lineal con la ecuación correspondiente a estructuras tetragonales:

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_1}{a^2 c^2}}{\sqrt{\frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}} \sqrt{\frac{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}}} \right)$$

Con  $(h_1k_1l_1) = (146)$ ,  $(h_2k_2l_2) = (3 - 3 - 2)$  y parámetros  $a \times c = 11.51 \times 11.74$

Sustituyendo se obtiene

$$\theta = \cos^{-1}(-0.615)$$

$$\theta = 127.929^\circ$$

### AgTe- Estructura Ortorrónica

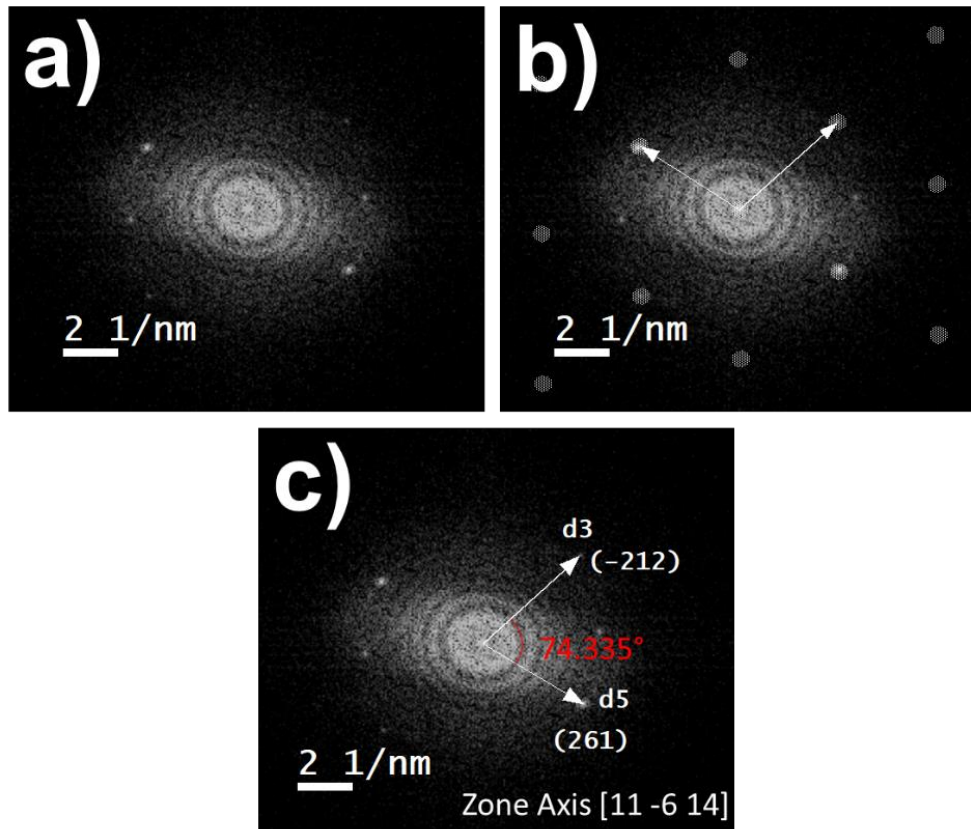


Figura 72. a) difractograma mediante FTT de la figura 48. b) difractograma eligiendo una base vectorial para generar 48c), mientras que en el inciso c) se verifica el ángulo formado por d3 y d5.

El ángulo se calculó mediante algebra lineal con la ecuación para estructuras ortorrónicas:

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{\frac{h_1h_2}{a^2} + \frac{k_1k_2}{b^2} + \frac{l_1l_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}} \sqrt{\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}}} \right)$$

Con  $(h_1k_1l_1) = (-212)$ ,  $(h_2k_2l_2) = (261)$  y parámetros de red  $a \times b \times c = 8.9 \times 20.07 \times 4.62$ . Sustituyendo se obtiene:

$$\theta = \cos^{-1}(0.274)$$

$$\theta = 74.084^\circ$$

### CuTe- Estructura Ortorrómbica

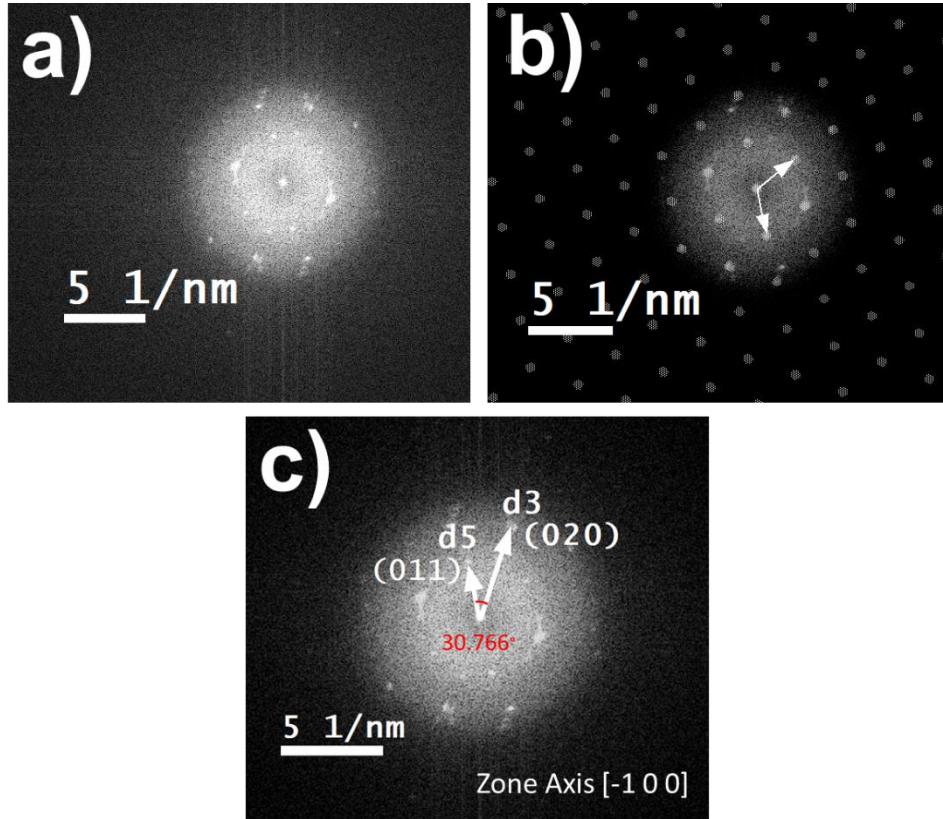


Figura 73. a) difractograma mediante FTT de la figura 54. b) difractograma eligiendo una base vectorial para generar 54d), mientras que en el inciso c) se verifica el ángulo formado por d3 y d5.

El ángulo se calculó mediante algebra lineal con la ecuación para estructuras ortorrómbicas:

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}} \sqrt{\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}}} \right)$$

Con  $(h_1k_1l_1) = (011)$ ,  $(h_2k_2l_2) = (020)$  y  $a \times b \times c = 3.16 \times 4.08 \times 6.93$

Sustituyendo se obtiene

$$\theta = \cos^{-1}(0.862)$$

$$\theta = 30.482^\circ$$

### CdTe- Estructura Cubica

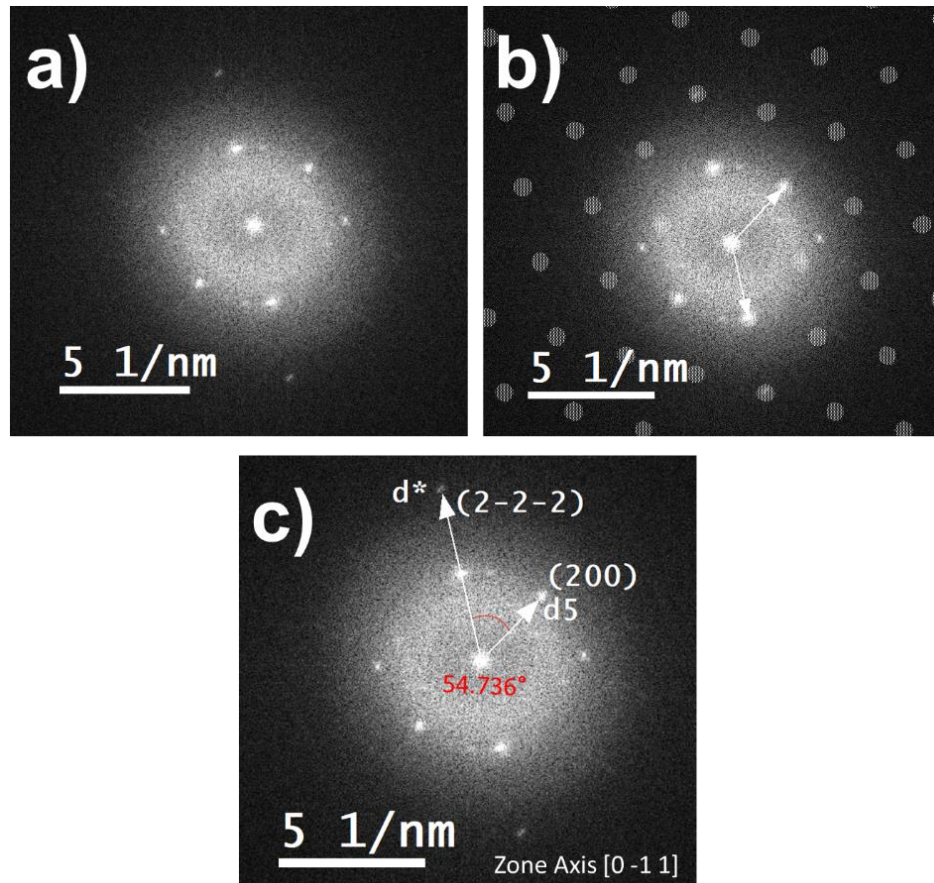


Figura 74. a) difractograma mediante FTT de la figura 60. b) difractograma eligiendo una base vectorial para generar 60d), mientras que en el inciso c) se verifica el ángulo formado por  $d^*$  y  $d5$ .

El ángulo puede ser calculado mediante algebra lineal con la ecuación para estructuras cubicas:

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \right)$$

Con  $(h_1k_1l_1) = (2 - 2 - 2)$  y  $(h_2k_2l_2) = (200)$

Sustituyendo se obtiene

$$\theta = \cos^{-1}(0.577)$$

$$\theta = 54.726^\circ$$

### CdZnTe- Estructura Cubica

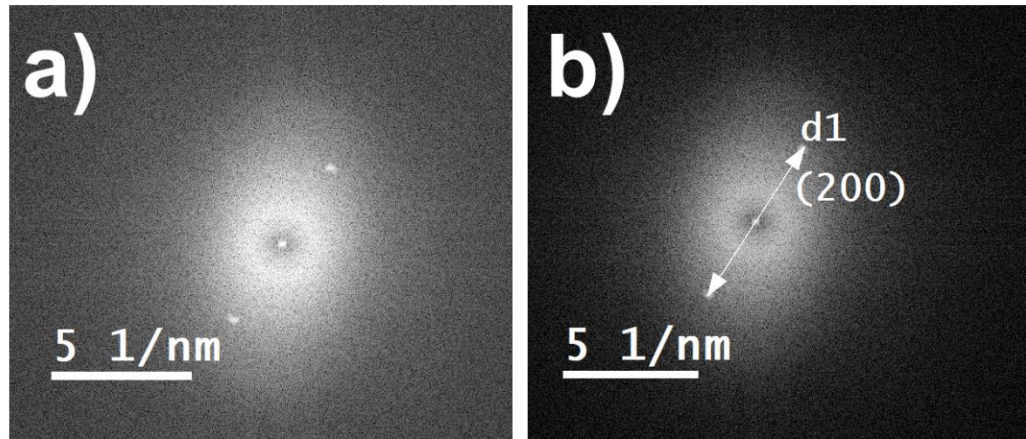


Figura 75. a) difractograma mediante FTT de la figura 66. b) difractograma localizando distancia  $d1$ .



## APENDICE E: EDS y Tabla comparativa de Band Gaps.

Graficas en Origin de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) para los nanomateriales  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  y  $\text{CdTe}$  que fueron medidos en el microscopio electrónico de transmisión (TEM).

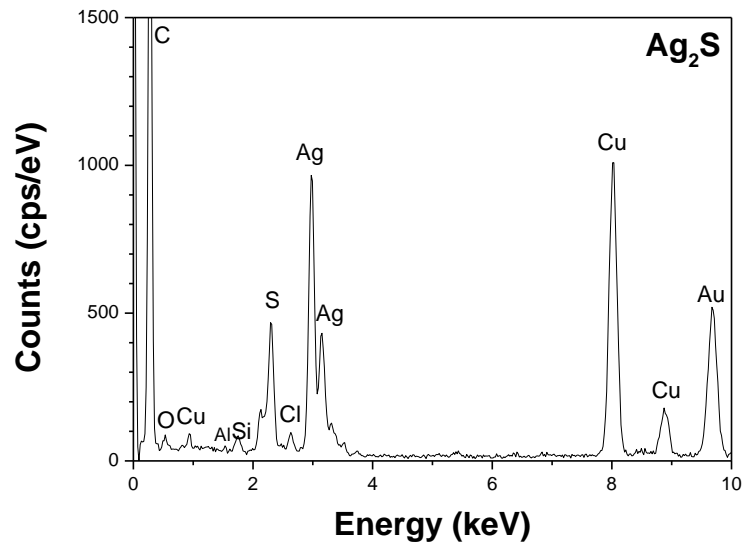


Figura 76. Espectro de EDS en una región determinada de la muestra preparada para TEM del material  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

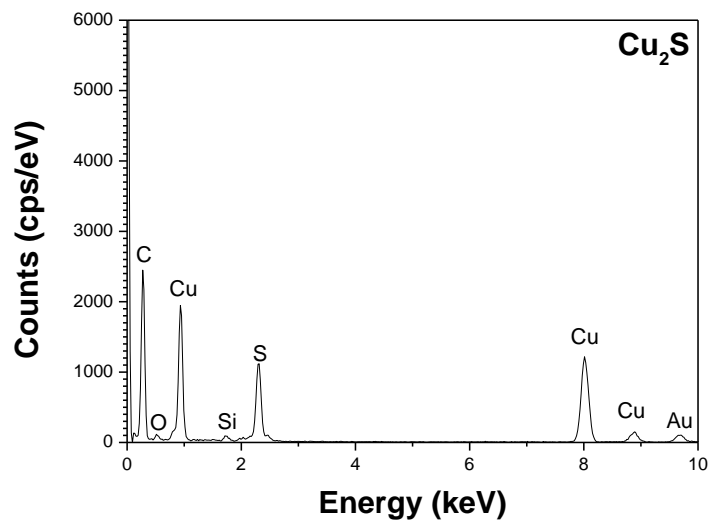


Figura 77. Espectro de EDS en una región determinada de la muestra preparada para TEM del material  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

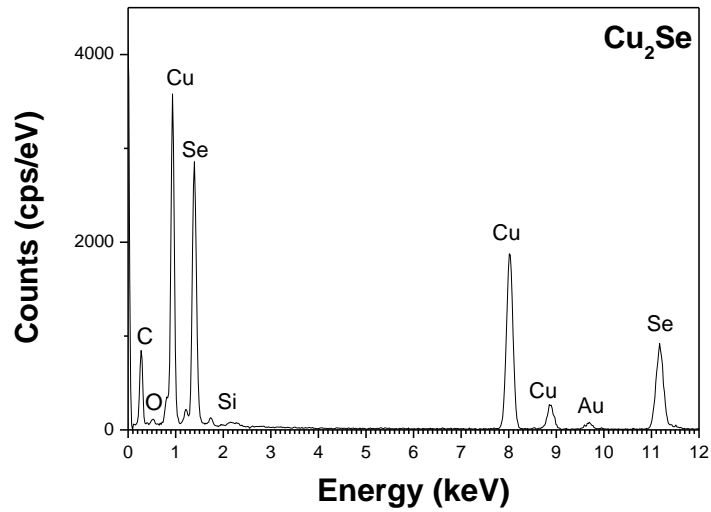


Figura 78. Espectro de EDS en una región determinada de la muestra preparada para TEM del material  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

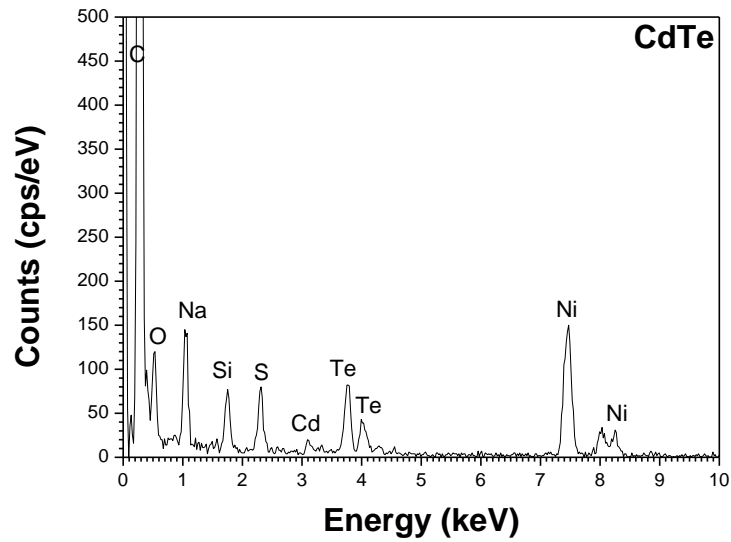


Figura 79. Espectro de EDS en una región determinada de la muestra preparada para TEM del material  $\text{CdTe}$ .

*Tabla 17. Comparativa de Band Gap directo e indirecto entre el material nanoestructurado sintetizado y en bulk.*

Material Band Gap	Nanopartícula		Bulk	
	Directo (eV)	Indirecto (eV)	Directo (eV)	Indirecto (eV)
Ag <sub>2</sub> S	3.56	1.89	0.9-1.05 [32]	1.76 [3]
Cu <sub>2</sub> S	1.50/3.30	1.28/2.96	1.5-1.8 [33]	1.20 [33]
Cu <sub>2</sub> Se	3.81	3.62	1.82 [34]	1.1-1.5 [36]
AgTe	3.90	3.74	~0.2 [37]	-
CuTe	3.75	1.76	1.1-1.51 [10]	-
CdTe	3.33	1.80	1.44 [38]	-
CdZnTe	3.68	2.93	1.60 [40]	-