

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
CENTRO DE INVESTIGACION EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

“SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE ZnS –PS”

TESIS PROFESIONAL
PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRIA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
OPCION TERMINAL TECNOLOGIA DE MATERIALES

PRESENTA:

I.Q. IRVING ALFONSO ARIZA ROLDAN

ASESOR: DR VIVECHANA AGARWAL
CO-ASESOR: DR VALENTIN LOPEZ GAYOU

CUERNAVACA MORELOS

2019

AGRADECIMIENTOS

Agradezco primeramente a Dios por permitirme terminar una etapa más en mi vida.

A mis padre Alfonso, mi madre Cenobia y hermanos Alan y Aldo que por su impulso día a día he llegado a ser una persona de bien, por ser mis guías en la vida y apoyo en todo tiempo ¡muchas gracias!

Al Dr Vivechana y Dr Valentín por darme la oportunidad de trabajar en su equipo de investigación, por la atención y paciencia que han tenido en el trascurso de este proyecto y sobre todo por el conocimiento que me ha transmitido.

A cada uno de los investigadores profesores y técnicos del CIICAP y el CIBA Tlaxcala que con mucha dedicación me ayudaron a la realización de este trabajo

A CONACYT por haberme otorgado beca para sustentar parte de este trabajo.



+

INDICE

	Página
Índice	i
Lista de tablas	iv
Lista de Figuras.....	v
Resumen en Español.....	ix
Resumen en Inglés.....	x
CAPITULO I. Generalidades	
1.1 Introducción.....	1
1.2 Marco teórico.....	2
1.2.1 Silicio Poroso.....	2
1.2.2 Antecedentes de Silicio Poroso.....	2
1.2.3 Fabricación de Silicio Poroso.....	4
1.3 Parámetros de formación de Silicio Poroso.....	6
1.3.1 Densidad de corriente.....	6
1.3.2 Tiempo de ataque electroquímico.....	7
1.3.3 Electrolito.....	7
1.3.4 Resistividad.....	9
1.4 Características del Silicio Poroso.....	9
1.4.1 Porosidad.....	9
1.4.2 Tipo y tamaño de poro.....	10
1.4.3 Rugosidad.....	12
1.4.4 Morfología.....	12
1.5 Propiedades ópticas del Silicio Poroso.....	13
1.5.1 Índice de refracción.....	13
1.5.2 Brecha de energía.....	15
1.5.3 Luminiscencia.....	15



+

1.6 Propiedades químicas de Silicio Poroso.....	17
1.7 Sulfuro de Zinc.....	18
1.7.1 Antecedentes del ZnS.....	18
1.7.2 Estructura cristalina de ZnS.....	19
1.8 Nanopartículas de ZnS.....	22
1.8.1 Antecedentes de nanoparticulas de ZnS.....	22
1.8.2 Métodos de crecimiento de nanoparticulas de ZnS.....	22
1.8.3 Nanocompuestos de ZnS con Silicio Poroso.....	24
1.9 Objetivos.....	29
1.9.1 Objetivo general.....	29
1.9.2 Objetivos específicos.....	29

CAPITULO II METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Generalidades de la formación de nanoparticulas de ZnS en Silicio poroso.....	30
2.2 Fabricación de sustratos de Silicio Poroso.....	30
2.2.1 Parámetros particulares de fabricación de Silicio Poroso.....	32
2.3 Síntesis de nanopartículas de ZnS en Silicio Poroso.....	33
2.4 Técnicas de caracterización.....	35
2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	35
2.4.2 Espectroscopía U.V.-Visible.....	38
2.4.3 Espectroscopía de fluorescencia.....	40



+

CAPITULO III ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

3.1 Caracterización de sustratos de Silicio Poroso.....	45
3.1.1 Morfológica de sustratos de Silicio Poroso.....	46
3.1.2 Fotoluminiscencia de Silicio Poroso.....	47
3.1.3 Resultados de reflectancia de Silicio Poroso.....	48
3.2 Caracterización de nanoparticulas de ZnS en solución acuosa.....	50
3.2.1 Resultados de espectroscopía U.V-Visible.....	50
3.2.2 Resultados de fotoluminiscencia de nanopartículas de ZnS en solución acuosa.....	53
3.3 Síntesis de nanopartículas de ZnS en Silicio Poroso.....	54
3.3.1 Caracterización morfológica de nanoparticulas de ZnS en Silicio Poroso.....	55
3.3.2 Resultados de fotoluminiscencia de las muestras de nanoparticulas en silicio poroso.....	59
3.3.3 Resultados de reflectancia de muestras de nanoparticulas de ZnS en Silicio Poroso.....	64
CAPITULO 4 CONCLUSIONES	
4.1 Conclusiones.....	67
4.2 Recomendaciones.....	67
REFERENCIAS.....	68



+

LISTA DE TABLAS

TABLA	DESCRIPCION	PAG.
1.2.1	Clasificación de tamaño de poro en SP.....	2
2.2.1	Parámetros de fabricación de los sustratos de SP.....	32
3.1	Condiciones de síntesis de nanocompuestos de ZnS.....	54



+

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO I

FIGURA	DESCRIPCION	PAG.
1.1	Esquema proceso electroquímico de anodización.....	4
1.2	Dispositivo típico de fabricación de Silicio Poroso.....	5
1.3	Variación de espesor y porosidad de Silicio Poroso en función del tiempo.....	7
1.4	Cambio en la porosidad del Silicio Poroso en función de la densidad de corriente.....	8
1.5	Tipos de poros obtenidos en Silicio Poroso.....	10
1.6	Índice de refracción como función de la densidad de corriente.....	14
1.7	Variación de luminiscencia a diferentes porosidades.....	16
1.8	Estructura cristalina del ZnS fase β	20
1.9	Estructura cristalina del ZnS fase α	21
1.10	Esquema métodos de preparación de nanoparticulas.....	24
1.11	Espectro de fotoluminiscencia nanocompuesto ZnS/Silicio Poroso tipo núcleo coraza.....	25
1.12	Espectro de fotoluminiscencia nanocompuesto de ZnS/CdS en Silicio Poroso.....	26



+

LISTA DE FIGURAS (continuación)

FIGURA	DESCRIPCION	PAG.
1.13	Espectro de fotoluminiscencia de ZnS en silicio poroso depositado por pulsaciones laser.....	28
CAPITULO II		
2.1	Esquema de formación de nanopartículas de ZnS in situ de Silicio Poroso.....	30
2.2	Partes que conforman una celda electroquímica de formación de.....	31
2.3	Esquema proceso de fabricación de ZnS.....	31
2.4	Esquema proceso de formación de nanopartículas de ZnS en Silicio poroso.....	34
2.5	Diagrama esquemático de Microscopio Electrónico de Barrido. (MEB).....	37
2.6	Modelo de emisión de fluorescencia en un material.....	41
2.7	Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de fluorescencia.....	42
CAPITULO III		
3.1	Imagen MEB de la morfología superficial de una monocapa de Silicio Poroso.....	46



+

LISTA DE FIGURAS (continuación)

CAPITULO III

3.2	Espectro de fotoluminiscencia de monocapas de Silicio poroso.....	47
3.3	Espectro de reflectancia de monocapa de silicio poroso serie SMB.....	48
3.4	Pico de FFT de un espectro de reflectancia de muestra de silicio poroso de la serie SMB.....	50
3.5	Espectro de absorbancia de nanopartículas de ZnS en solución acuosa.....	51
3.6	Espectro de absorbancia de nanopartículas de ZnS en solución acuosa con pasivante de crecimiento.....	52
3.7	Espectro de fotoluminiscencia de nanopartículas de ZnS en forma acuosa.....	53
3.8	Morfología superficial de monocapa de silicio poroso después de 6 horas en el medio de síntesis de ZnS.....	55
3.9	Morfología superficial de monocapa de silicio poroso después de 24 hrs en el medio de síntesis de nanopartículas de ZnS	56
3.10	Morfología superficial de monocapa de silicio Poroso después de 24 hrs en el medio de síntesis vista con rotación en el eje Z.....	57



+

LISTA DE FIGURAS (continuación)

FIGURA	DESCRIPCION	PAG.
CAPITULO III		
3.11	Resultado análisis EDS de la muestra SMA-sH.....	58
3.12	Espectro de emisión de la muestra SMA-sH.....	59
3.13	Espectro de emisión de la muestra SMA-CH.....	61
3.14	Espectro de emisión de la muestra SMB-sH.....	62
3.15	Espectro de emisión de la muestra SMB-CH.....	63
3.16	Comparación de los picos de FFT de la serie de muestras SMA-CH.....	64
3.17	Comparación de los resultados de FFT de la serie de muestras SMA-sH.....	65



+

RESUMEN

Nanopartículas de sulfuro de zinc (ZnS) fueron sintetizadas dentro de silicio poroso (PS) nanoestructurado y luminiscente por medio del método de precipitación química. Para la formación de nanopartículas de ZnS se utilizó ZnSO_4 y Na_2S como materiales fuente y fosfatos de Sodio (NaPO_3)₃ como un pasivante de crecimiento. Las propiedades ópticas y estructurales de los compuestos híbridos de ZnS/PS fueron analizadas mediante espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) microscopía electrónica de barrido (SEM), y Espectroscopía U.V. en modalidad de reflectancia. Los resultados experimentales confirmaron la presencia de nanopartículas de ZnS dentro de los poros del sustrato de SP. La evaluación de espectros de fotoluminiscencia muestra la banda de emisión característica de cada una de los constituyentes del compuesto tal cual se presenta en su forma individual, una banda de emisión a 450nm perteneciente a los defectos de ZnS y una banda ancha en 650nm correspondiente al SP. La intensidad de las bandas de emisión y su desplazamiento fueron evaluados en función del tiempo de inmersión y el estabilizador. Estos efectos de emisión combinados proporcionan una alternativa para el diseño de dispositivos optoelectrónicos multibanda o de emisión de luz blanca.



+

ABSTRACT

Chemical precipitation method was used to grow Zinc sulfide (ZnS) nanoparticles inside the pores of luminescent nanostructured porous silicon (PS). For the preparation of ZnS, ZnSO₄ and Na₂S were used as Zn and S precursors respectively, with and without sodium phosphates (NaPO₃)₃ to stabilize the base solutions. Optical and structural properties of ZnS/PS hybrid structures were analyzed using photoluminescence (PL) / UV-vis reflectance spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM), respectively. Experimental results confirmed the presence of ZnS nanocrystals inside the pores of PS template. Evaluation of the photoluminescence spectra revealed the characteristic peaks of individual constituents i.e. a broad emission bands around 450nm and 610 nm, attributed to ZnS defects and porous silicon respectively. Intensity and relative peak shift of both bands was evaluated as a function of immersion time and stabilizer. Such combined emission effects provide an alternative design for multiband or white light emitting optoelectronic devices.



+

CAPITULO I

GENERALIDADES

1.1 INTRODUCCION

Actualmente los materiales semiconductores se han convertido en una parte integrante de nuestras vidas. La mayoría de los semiconductores son utilizados para aplicaciones de dispositivos eléctricos y optoelectrónicos. El Silicio es uno de los primeros semiconductores que ha revolucionado la industria de la microelectrónica con desventaja en optoelectrónica, ya que el silicio cristalino es un semiconductor de banda prohibida indirecta y por tanto, un emisor de luz ineficiente desde escalas micrométricas, sin embargo sabemos que es uno de materiales más abundantes en la tierra y más utilizado en microelectrónica, por lo tanto surge la necesidad de averiguar su utilidad en dispositivos optoelectrónicos, esta aplicación es posible conociendo que el silicio en su forma porosa presenta la característica de tener luminiscencia esto debido a efectos cuánticos que ocurren a ciertas dimensiones generalmente en tamaños nanométricos. Con el interés de hacer más eficientes y de menor costo los dispositivos optoelectrónicos se ha comenzado a investigar, desarrollar y diseñar dispositivos nano-optoelectrónicos usando las propiedades de la nanociencia y propiedades que se han observado en la combinación de los diferentes materiales semiconductores como son el Si/Ge (J. Xiang, et al 2006) ,CdS (F. Teng et al,2004), ZnS (Said Hamad et al, 2005), por poner algunos ejemplos.



+

1.2 MARCO TEORICO

1.2.1 Silicio poroso

El silicio poroso es una red interconectada de silicio cristalino (SC) con huecos conocidos también como poros, Estos poros pueden variar desde unos pocos nanómetros hasta unas micras.

Los poros son clasificados según el tamaño de su diámetro en 3 tipos:

Ancho de poro	Tipo de poro
≤ 2 nm	Microporos
2-50 nm	Mesoporos
> 50 nm	Macroporos

Tabla 1.2.1 Clasificación de tamaño de poro IUPAC

Esta Clasificación fue implementada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)(L. T.Canham 1990).

Las propiedades ópticas de silicio Poroso dependen en parte de la cantidad relativa de huecos y silicio, es decir de la porosidad (V. Torres-Costa *et. al* 2006).

1.2.2 Antecedentes del silicio poroso.

El Silicio Poroso (SP) fue descubierto de manera accidental en 1956 por Uhlir, mientras pulía una oblea de SC, usando un electrolito que contenía HF (A. Uhlir 1956). En esa época no se le dio importancia, sino hasta 1990 cuando Leigh Canham (L. T. Canham 1990), descubrió que el silicio tratado con un ácido fuerte (Acido fluorhídrico) se vuelve muy poroso y además mostraba fotoluminiscencia (FL) en la región visible (rojo).

Canham informó que cuándo el SP es atacado por horas con ácido fluorhídrico después de la fabricación, emite luz roja brillante cuando es iluminado con luz azul o UV. Canham sugirió que la luminiscencia



+

corresponde a la recombinación banda a banda del silicio a través de su brecha prohibida ya que el SP adquiere una brecha prohibida directa y era debida al confinamiento cuántico, la cual podría explicar el aumento en la eficiencia por varias órdenes de magnitud. Lehmann y Gösele en 1991 publicaron un informe donde mostraron que la brecha de SP es más grande que el SC y atribuyeron este aumento al confinamiento cuántico. El silicio poroso emite luz eficientemente en el espectro visible a temperatura ambiente (Linnros J. y Lalic N.1995, Loni A. *et.al* 1995) y por lo tanto puede aplicarse en optoelectrónica. Se han producido diodos emisores de luz de SP (DELSP) (C. Peng. y P. M. Fauchet. 1995), en donde la eficiencia de la luminiscencia no sólo está en la parte rojo-anaranjado del espectro sino también en todo el espectro visible, desde azul hasta el infrarrojo cercano sin embargo debido a la complejidad de su fabricación se están buscando otras alternativas como la mencionada en este trabajo.

En 1996, Philippe Fauchet (K. D. Hirschman *et. al* 1996) fabricó un diodo de SP en un microprocesador que emitía luz (de un material llamado óxido de silicio rico en silicio). Estos diodos emisores de luz están siendo mejorados rápidamente, pero todavía son demasiado ineficaces para convertir la electricidad en luz, por lo que no son económicamente viables (L.Tsybeskov *et. al* 1996).

Lorenzo Pavesi, de la Universidad de Toronto, consiguió extraer del silicio algo parecido a la luz láser aprovechando el procedimiento de Canham. Pavesi fabricó *motas cuánticas* (pequeños trozos de silicio de unos pocos nanómetros de ancho, cada uno con sólo unos 500 átomos) disparando un haz de iones hacia un cuarzo (una forma natural del dióxido de silicio) (L. Pavesi1996). Estas motas cuánticas demostraron ser buenas emisoras de luz roja. La luz láser producida por las motas de silicio surge cuando las emisiones de las motas de silicio se estimulan entre ellas. El grupo de Pavesi comprobó este proceso de *emisión estimulada* en su material cuando

+

enviaban a la muestra un rayo láser de *sondeo* del mismo color de la luz emitida y aumentaba su brillo.

En el transcurso de los años se han desarrollado distintas técnicas de fabricación de SP con el propósito de mejorar sus propiedades ópticas, de entre las cuales se modifican los parámetros de formación de SP, tales como, pulsos de corriente (A. El-Bahar y Y. Nemirovsky 2000), incremento de la viscosidad en el electrolito, cambio de la temperatura de fabricación (M.Serviori *et. al* 2001), etc.

1.2.3 Fabricación del Silicio Poroso

La técnica más común de fabricación de SP consiste de un proceso electroquímico denominado **anodización** el cual se utiliza en este trabajo, fue demostrado por primera vez por Uhlir (Uhlir A. 1956), con el cual se pueden formar capas homogéneas y gruesas de Silicio Poroso. Además, la anodización electroquímica permite controlar la velocidad de ataque electroquímico, con lo cual se puede tener un control preciso de las propiedades de las películas de SP tales como espesor y porosidad.

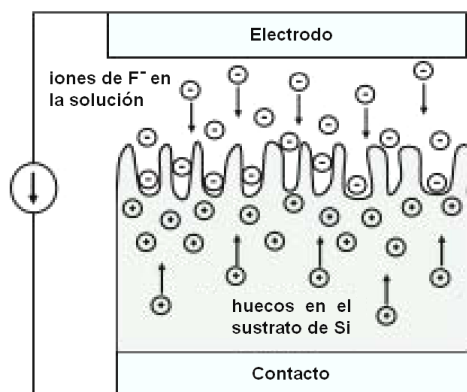


Fig. 1. 1 Esquema simplificado del proceso electroquímico de anodización del Si cristalino utilizando un proceso galvanostático. Los iones F⁻ (contenidos en la solución electrolítica) y los huecos (disponibles en la oblea de Si) son las principales especies electroactivas que intervienen en el proceso de anodización.

La formación de SP mediante anodización consiste en **la disolución electroquímica de silicio cristalino en una solución acuosa o etanoica**



+

de ácido fluorhídrico. La anodización puede ser realizada en modo de potencióstato (voltaje controlado) o galvanostato (corriente controlada). Aunque, el último es normalmente preferido, ya que proporciona la carga necesaria para la reacción electroquímica a una tasa constante, independientemente de la evolución de la impedancia eléctrica de la celda durante la anodización, con lo cual se asegura una alta reproducibilidad de las capas de SP.

Un dispositivo típico y sencillo que puede ser usado para producir SP es mostrado en la (fig.1.2). Una oblea de SC es colocada como el ánodo de la celda electroquímica. El cátodo es un alambre o malla de platino y el electrolito está compuesto de HF/Etanol/Glicerol. El material que forma a la celda electroquímica es de teflón, ya que es altamente resistente al ácido. El SC es completamente aislado mediante un empaque para evitar que el electrolito se escape de la celda. Al pasar una corriente eléctrica de unos miliamperes a través de la celda electroquímica, comienza el ataque químico, formándose poros en la oblea de SC y dejando una estructura densa en canales que penetran profundamente en el interior de la oblea, lo que se conoce como Silicio Poroso.

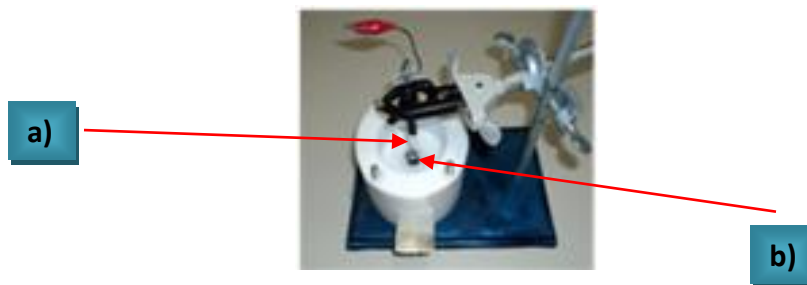


Figura. 1. 2 Dispositivo usado para producir Silicio Poroso, en donde:

- a) Cátodo de platino
- b) Ánodo oblea de Silicio



+

1.3 Parámetros de formación de SP

Es importante conocer que en el proceso de fabricación de Silicio Poroso intervienen una gran cantidad de parámetros, como dopado del SC, tipo de electrolito, densidad de corriente aplicada, etc. de los cuales algunos pueden ser controlados para lograr una muestra de Silicio poroso con las características requeridas.

1.3.1 Densidad de corriente

La **densidad de corriente** usada en la disolución electroquímica del silicio es el parámetro principal que **fija la porosidad de la capa de silicio poroso** cuando las otras variables son mantenidas constantes. Los átomos de Si son disueltos como complejos de $(\text{SiF}_6)^{2-}$ los cuales requieren la presencia de iones F^- , proporcionados por el electrolito, y los huecos cargados positivamente desde la oblea de silicio.

La densidad de corriente determina si los iones F^- o los huecos son las especies limitantes de la corriente. En el caso de densidades de corriente muy grandes, la difusión de los iones F^- a la interfaz es más lenta que el transporte de huecos. En esta situación, los átomos de la superficie de la oblea de Si está saturada con huecos, y por cada ion que migra a la interfaz Si/HF , encuentra disponible un hueco para disolver el silicio con lo cual se da el proceso de electropulido, un caso extremo de la disolución del silicio.

Sin embargo, cuando la densidad de corriente es muy baja, suficientes iones de F^- están presentes en la interfaz mientras que los huecos disponibles son muy pocos. Debido a la distribución del campo eléctrico característico en las irregularidades de la superficie, la posibilidad de que los huecos lleguen a la superficie es muy pequeña, por lo tanto, el crecimiento del poro ocurre hacia dentro del sustrato.

+

1.3.2 Tiempo de ataque electroquímico

En general, el tiempo de ataque electroquímico nos permite tener un buen control del espesor de la capa de SP. Este sigue una relación lineal, donde el espesor incrementa con el tiempo de anodización como se muestra en la figura 1.3 a (Vial J.C. y Derrien J. 1995). Sin embargo, al incrementar el espesor, el tiempo de exposición del silicio poroso al electrolito es más largo. Por consiguiente, la porosidad superficial incrementa ligeramente debido a la disolución química extra de la capa en HF (figura 1.3 b), originándose con esto un gradiente volumétrico de porosidad a lo largo de toda la capa porosa.

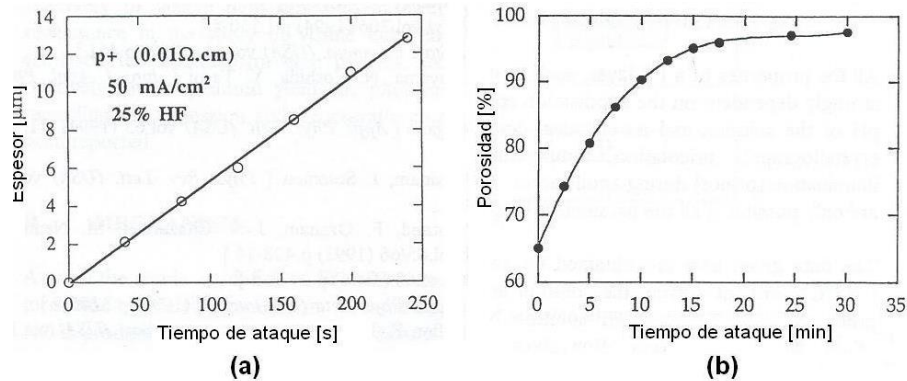


Fig. 1. 3 La imagen muestra la variación del espesor y la porosidad como una función del tiempo de anodización. (Halimaoui A. 1997).

1.3.3 Electrolito.

La composición de la solución de HF determina el proceso de ataque. Cuando una solución acuosa puramente de HF es usada en la formación del silicio poroso, burbujas de hidrogeno evolucionan y se adhieren a la superficie induciendo inhomogeneidad (Vial J.C. y Derrien J. 1995). Para mejorar la uniformidad de la superficie en el silicio poroso, las burbujas de hidrogeno necesitan ser removidas. Una de las formas más apropiadas para eliminar este problema consiste en adicionar un agente químico a la solución de HF, tal como el "Mirasol" (Lehmann V. y Foll H. 1990) o el ácido acético, los cuales permiten la remoción de las burbujas.



+

Sin embargo, la forma más común para minimizar la formación de burbujas de gas hidrogeno consiste en adicionar etanol (alrededor del 15% en volumen) al electrolito de HF. Además, ha sido demostrado previamente que una solución etanoica de HF infiltra completamente en los poros, mientras que una solución acuosa pura no, mejorándose con esto la homogeneidad de la capa porosa debido a la mojabilidad de la superficie y al fenómeno de capilaridad (Halimaoui A. 1993).

Otro punto importante a considerar es la concentración de HF presente en el electrolito. Cuando se tienen concentraciones muy bajas, el número de iones de fluoruro en el proceso de ataque es muy reducido; consecuentemente, la porosidad del silicio poroso se incrementa (ver figura 1.4). En este caso, se deberá disminuir la densidad de corriente aplicada, o de lo contrario el electropulido del SP ocurrirá. Sin embargo, una baja concentración de HF tiene la ventaja de disminuir la velocidad de ataque electroquímico.

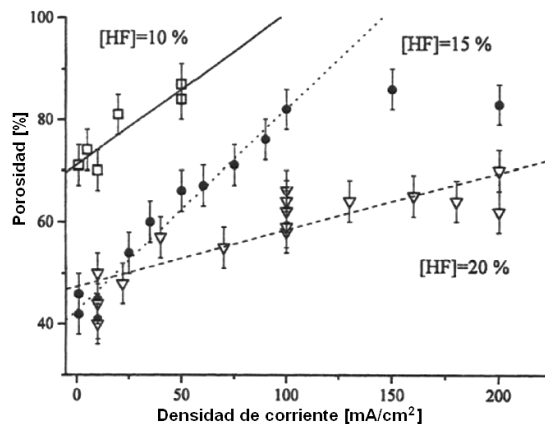


Fig. 1.4 Cambio en la porosidad como una función de la densidad de corriente para tres diferentes concentraciones de HF. El sustrato utilizado es tipo $p+$. (Pavesi L. 1997).



+

La porosidad, morfología y velocidad de ataque electroquímico, durante el proceso de anodización del silicio, **dependen fuertemente de la resistividad** de la oblea, es decir, depende de la concentración de impurezas contenidas en el Si (Berger M.G. *et. al* 1994). Las muestras de alta resistividad (bajo contenido de impurezas) tienden a producir microporos de SP, los cuales son muy quebradizos y el rango de porosidad obtenido es muy reducido. Por el contrario, en las muestras de baja resistividad, la rugosidad de la interfaz tiende a disminuir, el rango de porosidad es muy amplio, y se producen mesoporos.

1.4 CARACTERÍSTICAS DEL SILICIO POROSO

1.4.1 Porosidad

El parámetro más importante cuando caracterizamos un material poroso es la **porosidad**, la cual se define como la razón del volumen del poro vacío con respecto al volumen total. La porosidad de una muestra de SP puede ser calculada gravimétricamente usando la siguiente ecuación (Vial J.C. y Derrien J. 1995):

Ec. 1

$$P = \left[\frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \right] \times 100$$

Donde m_1 es la masa de la oblea de silicio inicial en gramos, m_2 es la masa de la oblea de silicio después de la anodización en gramos, m_3 es la masa del silicio después de la disolución de la capa porosa en gramos, y P es la porosidad en porcentaje. El método gravimétrico es aplicable en los casos donde la capa de SP es suficientemente gruesa ($> 5 \mu m$). La diferencia en masa es más grande que la cantidad de error inducido en las mediciones. Sin embargo, cuando la capa de SP es delgada ($< 200 nm$), la diferencia en

+

masa es del mismo orden de magnitud que el error en las mediciones, y el valor de la porosidad obtenida es poco confiable.

1.4.2 Tipo y tamaño de poro

Es bien conocido que las características de los materiales formados de SP dependen de muchos factores como las características de la oblea original y de las condiciones de anodización. Por lo tanto, el valor de porosidad es un parámetro macroscópico el cual no da información acerca de la microestructura de la capa. Un mejor conocimiento de la estructura porosa es obtenida si los tamaños de los poros y su distribución en el material pueden ser determinados. Hasta ahora, no ha habido un estudio comprensivo de la distribución del tamaño del poro en el silicio poroso, debido al gran número de parámetros que afectan esta característica. Sin embargo, algunas tendencias generales pueden ser derivadas para la caracterización del SP.

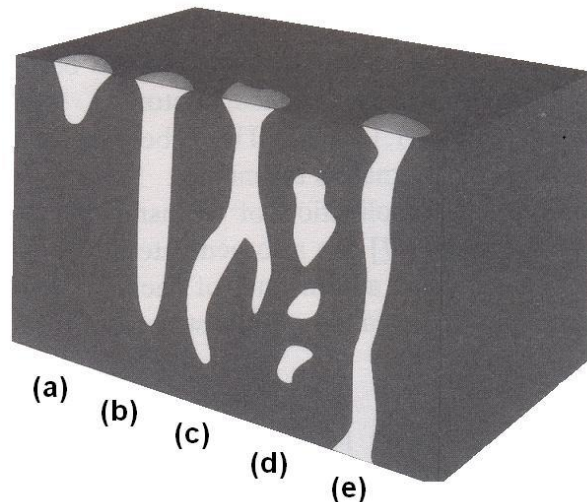


Fig 1.5 Tipos de poros obtenidos en el SP por anodización.

- (a,b) extremo cerrado,
 - (c) interconectada o ramificada,
 - (d) completamente aislada o "cerrada"
 - (e) poro totalmente terminado.
- (Canham L.T. 1997).

La figura 1.5 muestra esquemáticamente varios tipos de poro que pueden ser creados en la oblea de Si por medio de un ataque electroquímico. **Un poro puede ser definido, en el sentido más general, como un espacio hueco dentro de un material cuya profundidad "d" excede su ancho** (figura 1.5a) (Rouquerol J. *et. al* 1994). En muchas de las muestras de SP de una



+

sola capa (monocapas) de unos cuantos μm de profundidad, los poros son generalmente cerrados al final del mismo (figura 1.5 b) e interconectados en algún grado (figura 1.5 c). Una porosidad más cerrada (figura 1.5 d) puede ser creada mediante diferentes recubrimientos tales como compuestos orgánicos (Yuan Lu et. al 2012), polímeros (Parkhutik V.P. et. al 1994), entre otros (Kim K.H. et. al 1991, Giaddui T. et. al 1996); así como por una reconstrucción inducida térmicamente de la red de poros (Unagami T. y Seki M. 1978, Labunov V. et. al 1986). Otro tipo de poro son los poros abiertos a ambos lados de la capa tal como la estructura de una membrana (figura 1.5 e), los cuales pueden ser realizados por una anodización prolongada de la oblea de Si (Searson P.C. 1991), anodización de una oblea previamente adelgazada, o por la técnica “lift-off” de Turner (Turner D.R. 1958).

El tamaño de poro determina muchas de las propiedades de absorción de un material, y por lo cual, es el de mayor importancia en las áreas de aplicación como el sensado y la biofiltración.

El análisis de la distribución y tamaño de los poros es realizado frecuentemente por microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) (Lévy-Clément C. 1995, Beale M.I.J. et. al 1985), además de microscopía electrónica de alta resolución (HRSEM) (Lehmann V. 1997, Gonchond J. et. al 1991, Takemoto K. et. al 1994). Sin embargo, aunque estas técnicas proporcionan información valiosa sobre la morfología del poro, estas no permiten determinar la variación del tamaño de poro promedio en el área observada, ya que las mediciones son muy localizadas. Otras técnicas que han sido utilizadas muy recientemente para este propósito son la utilización de difracción de rayos X (V. Chamard et. al 2000), la termoporometría y la calorimetría diferencial de barrido (Faivre C. et. al 1997).



+

1.4.3 Rugosidad

El término rugosidad lo podemos definir como **la medición de las variaciones de una superficie física en pequeña escala**, es decir, aquellas irregularidades muy finas de una superficie. A las variaciones en gran escala o las desviaciones más ampliamente espaciadas de una superficie se le denomina **ondulación de la superficie**. La caracterización de estos dos parámetros nos permite determinar la geometría de la superficie.

La determinación de la amplitud de rugosidad, en un contexto general, consiste en definir una función de altura $h(x,y)$ que contiene la información del perfil de una superficie o interfaz de interés.

1.4.4 Morfología

Las diferencias en morfología de los sistemas porosos son evidentes para los diferentes tipos de sustrato (Smith R.L. y Collins S.D. 1992). Para sustratos de Si dopado tipo p , tanto el tamaño de poro como el espacio del interporo son muy pequeños, típicamente del orden de 1 a 5 nm , y la red de poros se ve muy homogénea e interconectada. Con un incremento en la concentración de impurezas dopantes, los tamaños de poro y el espacio del interporo también incrementan, ya que el área superficial específica disminuye. El resultado es que la estructura se vuelve anisotrópica, con grandes vacíos en la dirección perpendicular a la superficie.

Para Si dopado tipo n la situación es más complicada. Generalmente, los poros en Si tipo n son más grandes que en el Si tipo p , y el tamaño de poro así como el espacio del interporo disminuye al incrementar la concentración de impurezas dopantes. Sustratos tipo n ligeramente dopados anodizados en oscuridad permiten obtener porosidades muy bajas (1 – 10%), con poros en el orden de micrómetros. Bajo iluminación, los valores de porosidad que pueden ser logrados son muy altos, y el tipo de poro formado es una combinación de mesoporos y macroporos.



+

Aunque los sustratos tipo n y p altamente dopados muestran estructuras similares, en el Si dopado tipo n los poros tienden a formar filamentos continuos aleatorios, formando grandes canales rectos cuando se aproxima al régimen de electropulido. Tanto los filamentos como los canales se propagan solamente en las direcciones $[100]$, debido a que probablemente los planos (100) presentan la geometría espacial más favorecida para el ataque electroquímico.

Estudios realizados mediante microscopía electrónica de transmisión (Cullis A.G. *et. al* 1997) y difracción de electrones de transmisión (TED) sobre muestras de SP con porosidades tan altas del orden de 80 – 85% confirman la naturaleza cristalina de las nanoestructuras de Si. Por otro lado, se ha demostrado la presencia de nanocristalitos (Cullis A.G. y Canham L.T. 1991, Berbezier I. y Halimaoui A. 1993) en muestras de SP con porosidades del orden del 95% obtenidas mediante secado supercrítico, las cuales presentan alta luminiscencia.

1.5 Propiedades ópticas del silicio Poroso

1.5.1 Índice de refracción

Para la aplicación de un material en óptica u opto-electrónica es esencial conocer su índice de refracción. Un método muy simple de evaluar el índice de refracción para un material es depositarlo para formar una película y realizar la medición de franjas de interferencia de las reflexiones múltiples de un haz de luz al propagarse a través de la película a diferentes longitudes de onda, a fin de obtener el espesor óptico del haz de luz (Pavesi L. 1997). La posición de la franja de interferencia máxima satisface que:

$$\text{Ec. 2} \quad 2nd \left(\frac{1}{\lambda_r} - \frac{1}{\lambda_{r+1}} \right) = 1,$$



+

Donde n es el índice de refracción, d es el espesor de la capa, y λ es la longitud de onda correspondiente al n -ésimo máximo de reflectancia. Si el espesor de la capa es conocido independientemente, el índice de refracción es obtenido fácilmente de la ecuación arriba mostrada, mediante la razón entre el camino óptico nd y el espesor de la capa. Este método puede ser utilizado solamente si las franjas de interferencia son visibles y si la capa es delgada. Si el material posee una gran dispersión, otros métodos deberán de ser empleados.

El índice de refracción esperado para el silicio poroso es más bajo que el del Si cristalino (oblea) y disminuye con un incremento en la porosidad, debido a que el SP consiste de una mezcla de aire y Si. Existen diferentes teorías para determinar el índice de refracción, una de ellas, la del medio efectivo (Maxwell-Garnett J.C. 1904, Bruggeman D.A.G. 1925, Looyenga H. 1965), la cual permite determinar el índice de refracción del SP. El índice de refracción experimental como una función de la porosidad y de la densidad de corriente para dos tipos sustratos se muestran en la figura 1.6 (Pavesi L. y Mulloni V. 1999). En base a esto, se puede notar lo siguiente:

➤ Si la densidad de corriente es incrementada, el índice de refracción de la capa de SP tiende a la del aire, en concordancia con los argumentos dados previamente;

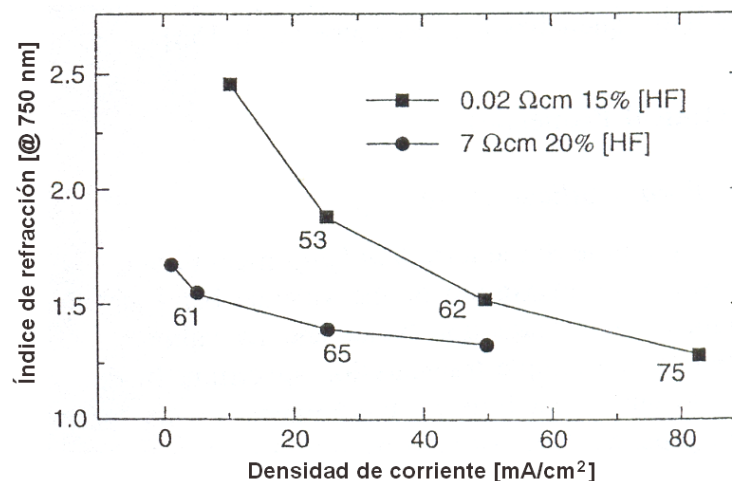


Fig. 1. 6 Índice de refracción como una función de la densidad de corriente y la porosidad para dos tipos de sustratos con diferente resistividad. (Ossicini S. *et. al* 2003).



+

- Para dos muestras de SP con una misma porosidad, el índice de refracción es el mismo, lo cual demuestra que la ecuación es una buena aproximación;
- Grandes variaciones en el índice de refracción pueden ser posibles variando la densidad de corriente, esto es, la porosidad.
- Muestras de SP formadas en sustratos con muy baja resistividad muestran un intervalo del índice de refracción más amplio, mientras que el intervalo es más estrecho para muestras con una alta resistividad.

1.5.2 Brecha de energía

En el SP, en contraste con el Si cristalino, existe una amplia extensión de las brechas de energía, demostrado por una gran e inhomogénea ampliación de su banda luminiscente en el visible. Diferentes técnicas pueden ser usadas para obtener los valores experimentales de la brecha de energía del SP (Calcott P.D.J. 1997). Sin embargo, la técnica de luminiscencia es la más usual y consiste en la medición de la energía de recombinación de los portadores excitados a través de la brecha. Los máximos de fotoluminiscencia son usados para comparación, midiendo el ancho de la amplitud máxima media (FWHM) de los picos de fotoluminiscencia, los cuales muestran directamente la variación de la brecha de energía en la muestra.

1.5.3 Luminiscencia

La luminiscencia en el SP fue por primera vez reportada hace aproximadamente 22 años (Pickering C. *et. al* 1984). El trabajo solo despertó la menor atención en vista de que, 1) las mediciones fueron restringidas a temperaturas criogénicas (4.2 K), 2) no fue realizable que los procesos de emisión pudieran ocurrir eficientemente a temperatura ambiente. Esta



+

situación cambio dramáticamente en 1990 cuando la luminiscencia a temperatura ambiente fue demostrada, y atribuida a los efectos de confinamiento cuántico en el silicio cristalino (Canham L.T. 1990).

La luminiscencia del SP a temperatura ambiente (L. T.Canham 1990), muestra una clara dependencia de la intensidad y longitud de onda de la fotoluminiscencia con respecto al nivel de porosidad y tamaño de cristal del SP. Al aumentar la porosidad y disminuir del tamaño del cristal da como resultado un incremento en la brecha de energía, una disminución en intensidad de la fotoluminiscencia y un corrimiento del pico de fotoluminiscencia hacia longitudes de onda más pequeñas (fig.17). Existe una influencia muy marcada en este pico, entre menor sea el tamaño de cristal o si las columnas de SP son más estrechas, la longitud de onda es menor, así como la intensidad de la luminiscencia también disminuye.

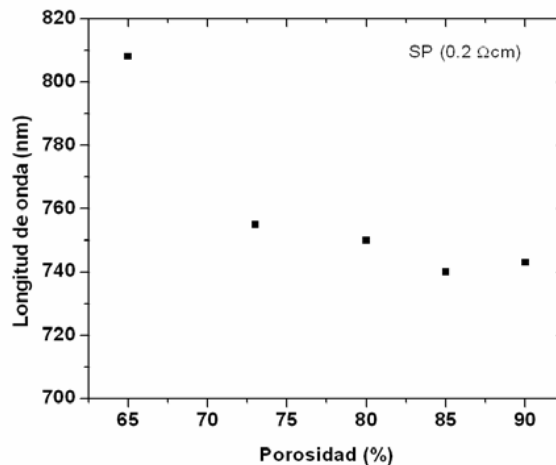


Figura 1.7 Variación del máximo pico de luminiscencia a diferentes porosidades. (Frohnhoff S. *et. al*)

Es posible cambiar el color de la luminiscencia variando los parámetros de fabricación y tratamientos posteriores a su fabricación. También otro factor importante es que el decaimiento de la luminiscencia depende de la



+

temperatura (P.M. Fauchet 1994) y de la longitud de onda en que emite, en longitudes de onda más cortas, decae más rápido que en longitudes de onda más largas. Actualmente se han encontrado diferentes regiones de luminiscencia en las que el SP emite las cuales son: infrarrojo, rojo (L.T.Canham 1990), verde (L. T.Canham *et. al* 1994) y azul (V. Petrova-Kotch 1993).

Existen varios modelos que permiten explicar la luminiscencia del SP.

Esto modelos se basan principalmente en dos tipos de teorías:

a) Confinamiento cuántico en donde las propiedades del SP dependen del tamaño del cristal de Si y espacio entre las columnas de Si (L.T. Canham 1990, V. Lehmann and U Gösele 1991).

b) Estados de superficie en el SP ,en donde las propiedades dependen de la química de la superficie, debida a una capa de silicio amorfo (a-Si) (T.George, *et. al* 1992), El modelo de los siloxenos ($\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$) como especie luminiscente (M.S. Brandt *et. al* 1992).

1.6 Propiedades químicas

La enorme superficie interna del SP (más de $500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, dependiendo del nivel de dopaje y del sustrato) contiene una gran cantidad de impurezas las cuales son derivadas del electrolito usado para el ataque electroquímico, del medio ambiente y de la oblea misma. Por tal motivo es importante conocer la composición química del SP, ya que las propiedades ópticas y eléctricas dependen del contenido de impurezas y de la pasivación de la superficie del SP.

La impureza inicial, la cual es siempre encontrada en las capas de SP, es el hidrogeno. Los experimentos de absorción infrarroja (IR) han mostrado la presencia de grupos Si-H_x (x=1,2,3) sobre la superficie interna del SP



+

durante el proceso de ataque (Borghesi A. *et. al* 1993). Después de la formación y el secado, los grupos Si-Hx están todavía presentes en la superficie interna por semanas, incluso por meses.

La segunda impureza inicial encontrada es el flúor. La forma en la cual el flúor está presente en el SP es todavía una interrogante. Sin embargo, han sido determinados experimentalmente la presencia de grupos SiF, SiF₂ (Banerjee S. *et. al* 1994), y SiF₃ (HadjZoubir N. *et. al* 1994) en las paredes de los poros. Los resultados indican que el flúor está presente en las muestras debido a los residuos del electrolito dentro de los poros.

Otras impurezas son usualmente incorporadas después del proceso de anodización. Varias técnicas (Borghesi A. *et. al* 1993, Ortega C. *et. al* 1990) han detectado la presencia de carbono, alrededor del 10% en contenido en muestras degradadas. Ha sido excluido que la fuente del carbono está en el etanol, porque el carbono está presente en cantidades similares en muestras atacadas con soluciones de agua-HF (Ortega C. *et. al* 1990).

La otra impureza no original más importante es el oxígeno, y es normalmente adsorbida a los pocos minutos después de secar las muestras al aire del ambiente. La cantidad de oxígeno puede ser tan alto como del 1% después de que las muestras son expuestas al aire (alrededor de 15 *min.*), como es confirmado por la resonancia paramagnética de electrones (EPR) (Grosman A. y Ortega C. 1997) e incrementa a valores muy altos con la degradación de las mismas.

1.7 SULFURO DE ZINC

1.7.1 Antecedentes de ZnS.

El Sulfuro de zinc (ZnS) es un compuesto inorgánico con la fórmula química de ZnS. Esta es la forma principal de zinc que se encuentra en la naturaleza,



+

en el que se produce principalmente por la esfalerita mineral. Aunque este mineral es generalmente negro a causa de diversas impurezas, el material es de color blanco puro, y se usa ampliamente como un pigmento. En su forma sintética, sulfuro de zinc puede ser translúcido, por lo que ha sido utilizado como ventana óptica en la región visible e infrarroja.

La fosforescencia de ZnS se informó por primera vez por el químico francés Théodore Sidot en 1866 - Sus hallazgos fueron presentados por AE Becquerel, quien fue reconocido por la investigación sobre la luminiscencia. ZnS fue utilizado por Ernest Rutherford y otros en los primeros años de la física nuclear como un detector de centelleo, ya que emite luz tras la excitación por rayos X o haces de electrones, por lo que es útil para las pantallas de rayos X y tubos de rayos catódicos. Se utiliza ampliamente como un material escintilador en detectores de radiación.

Es un compuesto semiconductor del grupo II-VI, este material es interesante debido a su amplia banda prohibida (3.7 eV a temperatura ambiente) (Kar y Chaudhuri et al 2005), la cual al ser impurificada lo hace un excelente material para el estudio de estados discretos dentro de la banda prohibida (Mu et al 2005). Además es un material con buenas propiedades fotocatalíticas (Hu et al 2005). Los nanocristales de ZnS son de considerable interés debido a las nuevas propiedades desplegadas por los diferentes tamaños y nano formas obtenidas, por lo que muchos esfuerzos se han realizado para controlar su tamaño, morfología y cristalinidad; y consecuentemente sus nuevas propiedades.

1.7.2 Estructura cristalina de ZnS

ZnS tiene dos formas alotrópicas (Young-Zo et al 2003): la fase β o Zinc blenda (cúbica esfalerita, figura 1.8) que es la más común y más estable a temperaturas menores de 1000 °C. Se caracteriza por tener una celda

+

unitaria cúbica que puede interpretarse como dos subredes cúbicas centradas en las caras de átomos de Zn y S con un desplazamiento de $\frac{1}{4}[111]$ a lo largo de la dirección diagonal; y una fase α (hexagonal wurzita, figura 1.9) que es una celda unitaria hexagonal.

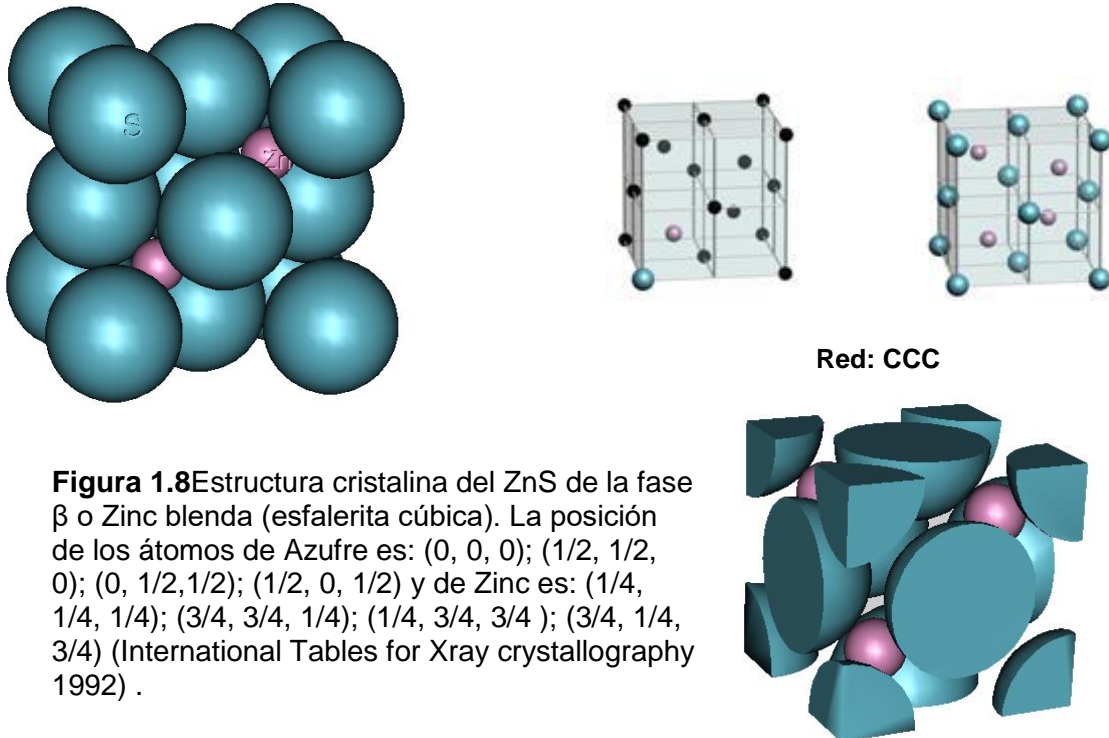


Figura 1.8 Estructura cristalina del ZnS de la fase β o Zinc blenda (esfalerita cúbica). La posición de los átomos de Azufre es: $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ y de Zinc es: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ (International Tables for Xray crystallography 1992).

Esta estructura hexagonal puede describirse como un número de planos alternantes compuesto de iones de S^{2-} y Zn^{2+} coordinados tetraédricamente colocados alternativamente a lo largo del eje C.

Otra característica importante del ZnS es la polaridad de su superficie. La superficie polar más común es el plano basal. Iones cargados opuestamente producen cargas positivas Zn-(0001) y cargas negativas S-(000 $\bar{1}$) en una superficie polar, resultando en un momento dipolar y polarizabilidad

+

espontánea a lo largo del eje c como también como una divergencia en la energía superficial.

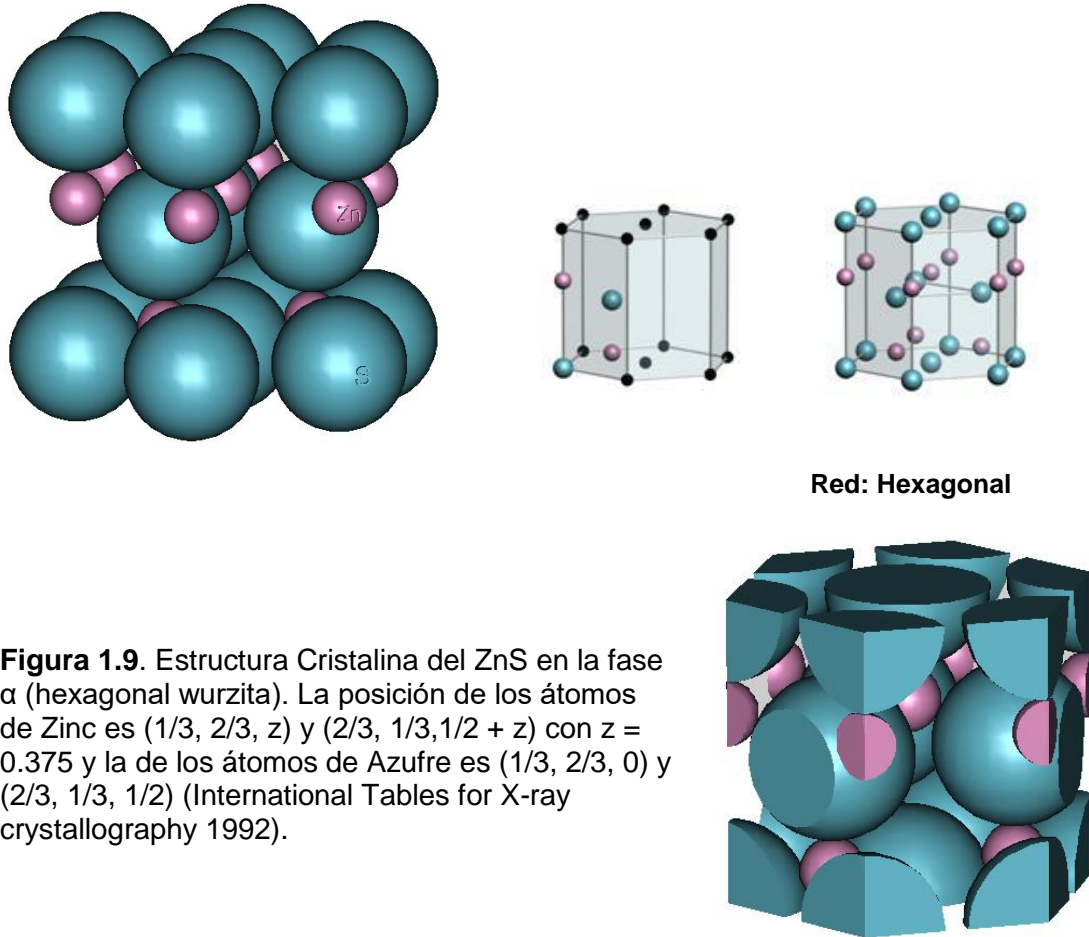


Figura 1.9. Estructura Cristalina del ZnS en la fase α (hexagonal wurzita). La posición de los átomos de Zinc es $(1/3, 2/3, z)$ y $(2/3, 1/3, 1/2 + z)$ con $z = 0.375$ y la de los átomos de Azufre es $(1/3, 2/3, 0)$ y $(2/3, 1/3, 1/2)$ (International Tables for X-ray crystallography 1992).

La temperatura de transición de la fase β a la fase α es a $1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ en estado sólido (Young-Zo et al 2003, Qadri et al 1999), pero ambas pueden coexistir a temperatura ambiente. En general se reconoce que la estructura de tipo cúbica se presenta cuando los enlaces predominantes son los covalentes y cuando el sistema tiene enlaces predominantes iónicos favorece a la forma hexagonal.



+

1.8 Nanopartículas de ZnS

1.8.1 Antecedentes

En décadas anteriores, se ha puesto mucho interés en el desarrollo y control del tamaño de nanopartículas metálicas y semiconductoras para diversas aplicaciones tales como: detectores, sensores, dispositivos emisores de luz, marcadores biológicos, etc. Los sistemas de nanopartículas semiconductoras, en general presentan propiedades fotofísicas, fotoquímicas, fotoelectrónicas y fotocatalíticas únicas. Estas propiedades dependen del tamaño de la partícula, forma y características superficiales.

Dentro de dichos sistemas encontramos nanoestructuras basadas en Sulfuro de Zinc (ZnS), el cual es un compuesto semiconductor del grupo II-VI. Este material es muy interesante debido a que presenta una amplia banda prohibida (3.7 eV a temperatura ambiente) (Kar y Chaudhuri et al 2005), la cual lo hace un buen material hospedero, ya que puede ser impurificado con diversos materiales como son el manganeso, el cobre, tierras raras etc. por lo que lo hace un excelente material para el estudio de estados discretos dentro de la banda prohibida (Mu et al 2005). Además es un material con buenas propiedades fotocatalíticas (Hu et al 2005). Los nanocristales de ZnS son de considerable interés debido a las nuevas propiedades desplegadas por los diferentes tamaños y nanoformas obtenidas, por lo que muchos esfuerzos se han realizado para controlar su tamaño, morfología y cristalinidad; y consecuentemente sus nuevas propiedades.

1.8.2 Métodos de crecimiento ZnS

En general hoy en día con el avance de nuevas técnicas de crecimiento es posible formar nanopartículas por dos caminos diferentes, los cuales se esquematizan en la figura 1.10. Uno de los métodos de formar nanopartículas es por la subdivisión de un material en bulk hasta llevarlo a su tamaño



+

nanométrico, a este tipo de métodos se les conoce como métodos físicos; la otra vía de formación de nanopartículas es por medio de la agregación de átomos o moléculas hasta formar una nanopartícula estos resultados se dan cuando se usan métodos químicos de formación de nanopartículas. Debido a todos estos avances, actualmente es posible crecer nanocristales de ZnS, usando métodos físicos y químicos.

Dentro de los métodos físicos que se han implementado para obtener estructuras de ZnS se encuentran la evaporación térmica (Ma et al 2004), evaporación por haz de electrones (Khedr et al 2005), pulverización catódica (Mandal et al 1999), y deposición química en fase vapor de metalorgánicos (Aboundi et al 1994). En el caso de los métodos químicos tenemos la precipitación química (Denzler et al 1998), procesos hidrotérmicos (Feng et al 2005), microemulsión (Turco et al 1999) y el método de micelas inversas (Hao et al 2004, Calandra et al 2003), por citar solo algunos.

En este trabajo se implementó el método de precipitación química para todos nuestros procesos, debido a la facilidad de su metodología. En general, los métodos químicos consisten en mezclar soluciones de los distintos precursores atómicos en proporciones adecuadas, controlando parámetros tales como solubilidad y temperatura para precipitar compuestos insolubles. Los parámetros a considerar en la preparación son comúnmente: los materiales fuente, la temperatura de reacción, el pH de la solución, el rango de titulación y la agitación; estos afectan las propiedades finales tales como el tamaño, la distribución, la forma y la estequiometría de las nanopartículas.

+

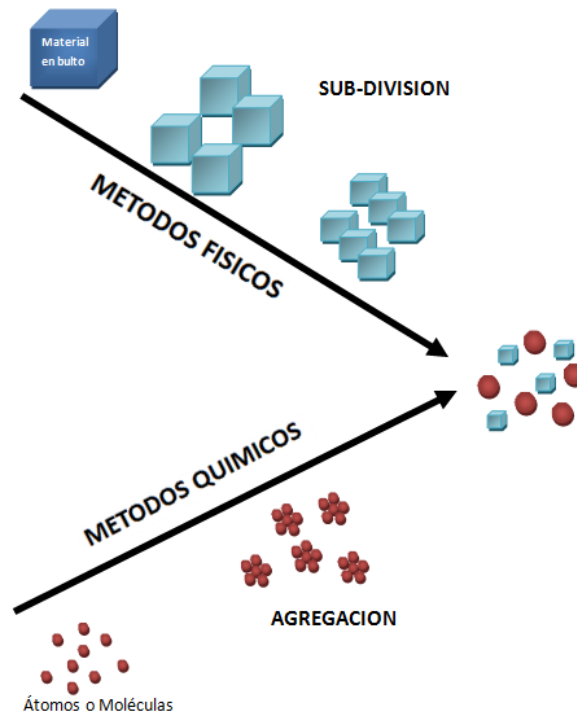


Figura 1.10 Esquema de los métodos de preparación utilizados en la síntesis de nanopartículas (Toshima y Yonezawa 1998).

1.8.3 Nanocompuestos de ZnS con Silicio poroso.

Uno de los materiales que han sido utilizados como soportes para el ensamble de diferentes nanoestructuras ha sido el silicio poroso (Wang Cai-feng), debido a que presenta una alta relación área/volumen. Además presenta un amplio espectro de fotoluminiscencia que se extiende desde el infrarrojo cercano a través de todo el rango visible hasta UV cercano, lo cual lo hace un buen candidato para desarrollar dispositivos emisores multibanda. Se han reportado algunos trabajos donde se han depositado y crecido nanoestructuras de ZnS sobre silicio con diferentes morfologías, como son Matriz de pilares de silicio (Hai Jun Xu,2009) silica porosa, silicio poroso CMI-I (C. Bouvy,2007),etc. Uno de los problemas a los que se ha enfrentado este tipo de sistemas es al poco control que se tiene en el tamaño de las nanoestructuras, por lo que se buscan métodos alternativos para la deposición o crecimiento de dichas nanoestructuras. Dentro de los métodos

+

para controlar el tamaño de partícula tenemos, sol-gel, micelas(J. Lin, W.L. Zhou,2001) procesos micela inversa(J. Zhang, 2003), métodos sol-gel (P. Yang et al,2003) y técnica de reacción liquido-liquido (C. Bouvy et el,2007).

En 2007 F. Piret et al. reportó un compuesto tipo núcleo-coraza donde el núcleo es de silicio mesoporoso y la coraza de ZnS. Las propiedades fotoluminiscentes de este material, mostraron un cambio de los centros de emisión, los cuales eran de 2.8eV y 3.8eV, se movió a una banda de 2.5 - 3.8eV y apareció una nueva banda de emisión en 2.1eV como se observa en la figura 1.11.

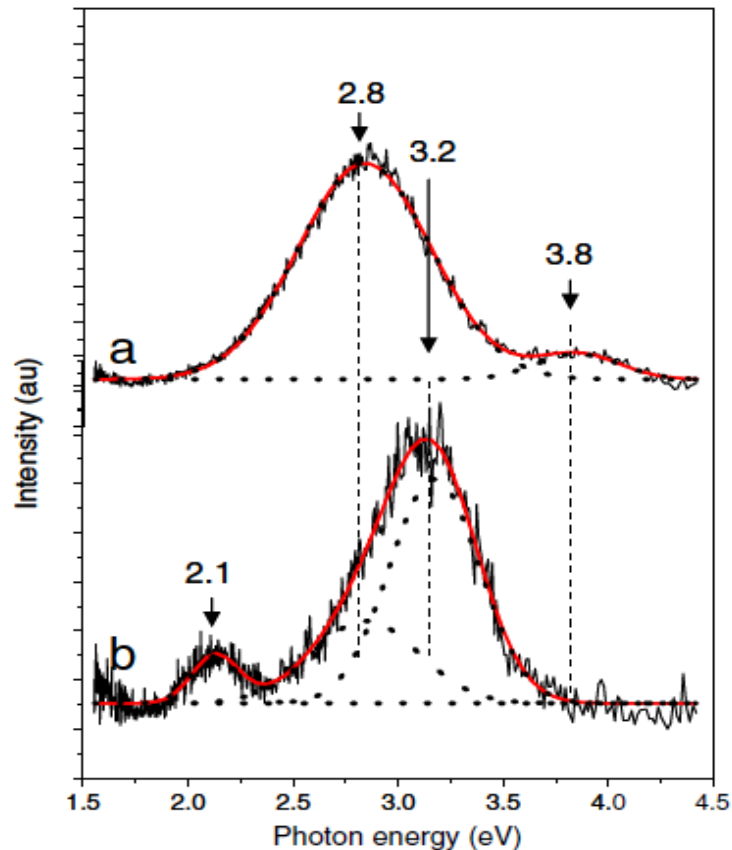


Figura 1.11 Espectro de fotoluminiscencia de compuesto núcleo-coraza de SP y Zn. (F. Piret et al 2007)

- a) Material CMI-1
- b) Compuesto CMI-1/ZnS core/shell

+

Un punto por mejorar es la dispersidad en tamaños de nanopartículas y su localización en la sílice porque no ayuda a la intensidad de la fotoluminiscencia.

Tao Xue et al. en 2008 reporto la deposición de un compuesto de ZnS/CdS sobre un sustrato de silicio poroso, el cual fue depositado por la técnica de deposición química en fase vapor. Las obleas de silicio tipo-n con resistividad de 0.01-0.02 fueron preparadas por anodización electroquímica, no se menciona cual fue el tamaño de poro que se formó, ni el espesor de la capa porosa.

La deposición se llevó a cabo en atmósfera de Argón junto con una mezcla de polvos de zinc metálico, cadmio y azufre. Los resultados reportan la formación de compuestos de ZnS/CdS que cubren por completo los poros de silicio.

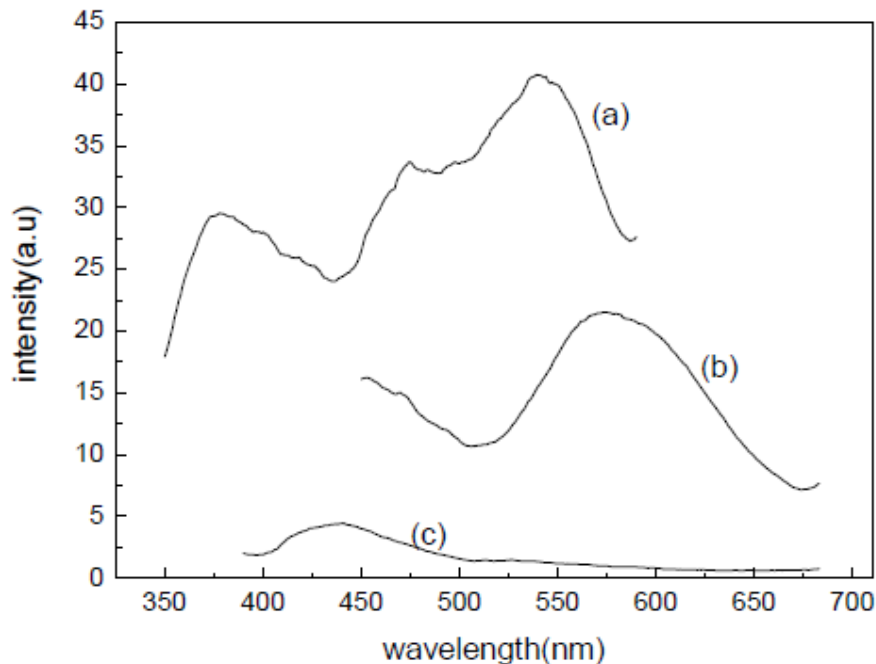


Figura 1.12 Espectro de fotoluminiscencia de muestras:

(a) PS-ZnS/CdS

(b) PS

(c) ZnS/CdS en Si.

(Tao Xue et al, 2008)



+

Los espectros de fotoluminiscencia mostrados en la figura 1.12 se midieron con una longitud de excitación de 300nm, la intensidad de la fotoluminiscencia fue incrementada en el compuesto y la banda de emisión tuvo un desplazamiento hacia el azul. En el espectro de emisión (a) de la figura 1.12 se puede observar 3 bandas de emisión en 375nm, 475nm y 540nm respectivamente, estas emisiones no se observaban en las condiciones iniciales del material.

Se ha utilizado silica mesoporosa (Wang Cai feng. et al, 2011) para poder sintetizar nanoestructuras de ZnS dentro de los poros, utilizando estos como molde para el crecimiento de las nanoestructuras, donde se utilizó una técnica en la que Zn^{2+} fue inmovilizado por medio de un enlace con Si-OH y después fue recubierto con Poly (allylaminehydrochloride), poly(styrenesulfonate) y sulfion en solución. Terminada la reacción se disolvió la silica y se observó la formación de nanopartículas esféricas de ZnS con un tamaño promedio de 4.14 nm aproximadamente. No se caracterizaron las propiedades ópticas como nanocompuesto formado de silica y ZnS, solo se usó la silica de molde para la formación de las nanopartículas.

Wang Cai Feng *et al* publicó como llevó a cabo la deposición de ZnS en Silicio Poroso por medio de la técnica de pulsaciones laser, Él ocupó obleas de silicio de orientación (100) tipo P con resistividad de 7.5-11.5 ohm.cm y la síntesis de silicio poroso la realizó con tres diferentes corrientes (6,10 y 14mA/cm²), los resultados de fotoluminiscencia mostrados en la figura 1.13 b) nos dan como resultado dos bandas de emisión, una emisión pertenece a la banda característica del silicio poroso de la muestra inicial figura 1.13 a), ésta tiene un corrimiento de entre 5 y 12 nm hacia el azul.



+

En este trabajo estudiaremos las propiedades fotoluminiscentes producidas por la formación de nanoestructuras de ZnS sintetizadas químicamente in situ de silicio poroso que inicialmente tiene luminiscencia en el color rojo (650nm aproximadamente).

1.9 OBJETIVOS

1.9.1 Objetivo General

Se estudiarán las propiedades ópticas de Nanocompuestos de Silicio poroso-ZnS.

Se estudiarán las propiedades ópticas de nanopartículas de ZnS embebidas en silicio poroso.

1.9.2 Objetivos Específicos.

- ⊕ Se fabricarán estructuras de silicio poroso mediante ataque electroquímico.
- ⊕ Se sintetizarán nanoestructuras de ZnS in situ dentro de una matriz de silicio poroso (SP), mediante el método de precipitación química.
- ⊕ Se analizarán morfológica y composicionalmente los nanocompuestos de sulfuro de Zinc embebidos en la matriz de silicio poroso mediante microscopia electrónica de barrido.
- ⊕ Se analizarán las propiedades ópticas de los nanocompuestos de ZnS/SP, mediante las técnicas de espectroscopia Uv-Vis y fotoluminiscencia.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Generalidades de la formación de nanopartículas de ZnS en SP.

Para la obtención de nuestras muestras, llevaremos a cabo nuestro proceso como se muestra en el siguiente diagrama (fig. 2.1). Iniciamos con la fabricación de los sustratos de silicio poroso, posteriormente se sintetizan las nanoestructuras de ZnS in situ, y por último se lleva a cabo la caracterización de las muestras para conocer sus propiedades. A continuación de describirán los tres procesos.

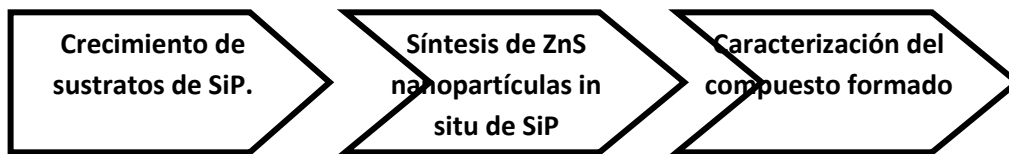


Fig. 2.1 Diagrama de formación de nanopartículas de ZnS in situ de SiP

2.2 Fabricación de los sustratos de silicio poroso

Se fabricaron sustrato de SP por el método electroquímico, en el cual se utilizaron obleas de Silicio cristalino marca Motorola, tipo P con una resistividad de $0.01\Omega\text{ cm}$ - $0.03\Omega\text{ cm}$ y una orientación (100).

El proceso de anodización se llevó a cabo en una celda de teflón formada de 3 piezas: una base sólida, disco de sujeción de la oblea y arillo de retención del electrolito (Fig. 2.2). Un alambre de platino en forma de espiral con un diámetro aproximado de 1cm^2 hace la función de cátodo y como ánodo se



+

utilizó una placa metálica de plata. La solución que se utiliza como electrolito es una solución compuesta por 3 elementos que son HF, Ethanol y Glicerol en las siguientes proporciones (1:7:1 v/v)

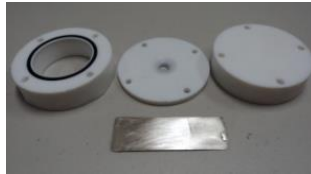


Figura 2.2 Partes que conforman la celda electroquímica donde se realiza la formación de SP.

El proceso de fabricación de silicio poroso se ilustra en la figura 2.3 y consta de los siguientes pasos:

- 1.-Corte y limpieza de oblea de silicio cristalino.
- 2.-Ensamble de la celda electroquímica
- 3.-Preparacion del electrolito
- 4.-Proceso de anodización
- 5.-Enjuague y secado de la muestra

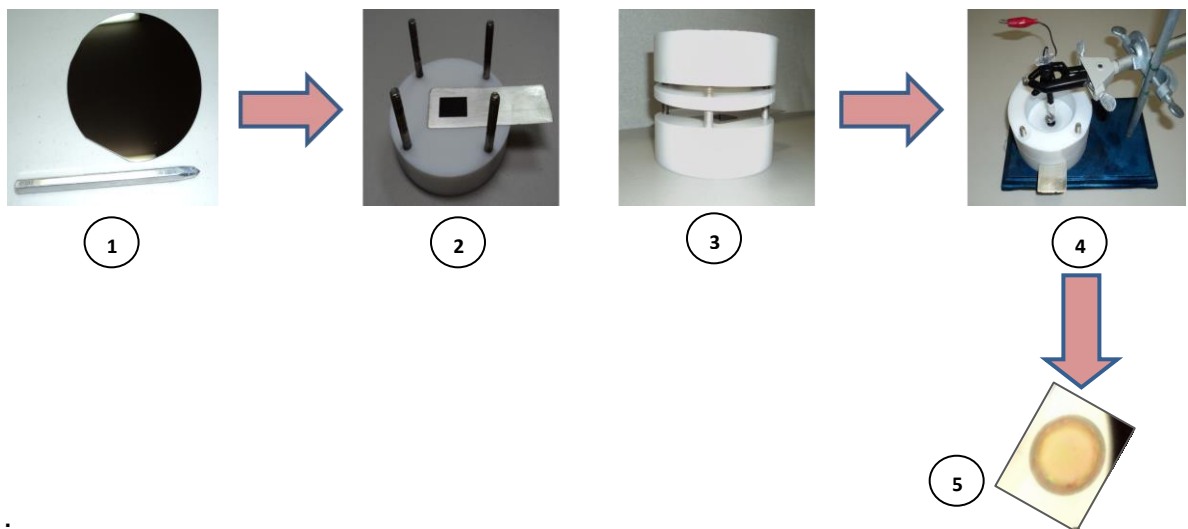


Figura 2.3 Esquema de proceso de fabricación de Silicio poroso



+

Existen varios parámetros que podemos controlar en la fabricación de SP, de los cuales dependen las características de nuestras muestras fabricadas, una de ellas es la cantidad de corriente aplicada para la formación de la capa porosa en el caso de nuestra investigación realizamos la porosidad aplicando dos intensidades de corriente.

2.2.1 Parámetros particulares de fabricación de Silicio Poroso.

Los parámetros de fabricación para el sustrato de silicio poroso tomando en cuenta que realizamos monocapas de silicio poroso con espesor aproximado de 3 micras fueron las siguientes:

ID	Tipo oblea	Espesor de capa porosa	Corriente aplicada	Tiempo de ataque	Temperatura
SM A	" P" 0.01	3 Micras	30mA	136.908 s	27° C
SM B	" P" 0.01	3 Micras	50mA	98.5938 s	27° C

Tabla 2.2.1 Parámetros de fabricación de SP.

La corriente de formación aplicada a la oblea de silicio cristalino es un parámetro que podemos controlar por medio de un software incorporado a una fuente de corriente programable. Para verificar que el parámetro de corriente aplicado sea correcto se utiliza un multímetro conectado en el circuito.

Una vez generada la película de silicio poroso, se lleva a cabo el secado de esta, para ello la muestra se sumerge en una solución de etanol por 5 minutos y después se pasa a una solución de pentano, del cual al retirarse la muestra se evapora el disolvente sin dañar la estructura porosa.

Las muestras se caracterizaron por técnicas de espectroscopia de fluorescencia, reflectancia en espectroscopia UV y microscopía electrónica



+

de barrido antes y después de sintetizarles nanopartículas de sulfuro de zinc (ZnS).

2.3 Síntesis de Nanopartículas de ZnS en silicio poroso

La síntesis de nanopartículas de ZnS en silicio poroso se realizó mediante el método de precipitación química húmeda, en el cual los reactivos precursores del ZnS son ZnSO_4 (Baker) y Na_2S (Fluka) en solución acuosa. Los cristales de ZnSO_4 y el Na_2S fueron disueltos en agua desionizada con una resistividad de $18\text{m}\Omega$. Preparándose ambos reactivos a una concentración de 1mM . Se preparó una tercera solución que nos servirá como estabilizador de las nanoestructuras, el cual es el trifosfato de sodio a una concentración de 1mM . Los tres reactivos se prepararon a temperatura ambiente.

La formación de las nanoestructuras de ZnS en Silicio Poroso se realiza según los siguientes pasos:

- 1.-Se introduce el sustrato de silicio poroso dentro del recipiente donde realiza la síntesis.
- 2.-Se agrega la solución de Sulfato de Zinc (1mM) en ese recipiente.
- 3.-En caso de llevar el estabilizador en esa solución, se agrega el estabilizador (trifosfatos de sodio).
- 4.-Se agrega el sulfuro de sodio (1mM) y se deja en agitación constante de tal manera que el sustrato quede de forma horizontal.
- 5.- Una vez cumplido el tiempo de síntesis y deposición, se retiran las muestra para ser enjuagadas tres veces de forma riguroso con agua DI y son secadas con nitrógeno.

Los parámetros a variar en cada una de las muestras fueron los siguientes:

- Tipo de sustrato en el que se realiza la reacción.
- Agente Estabilizador (Trifosfatos de sodio)
- Tiempo en la reacción 1, 6, 12, 24, 48hrs.

+

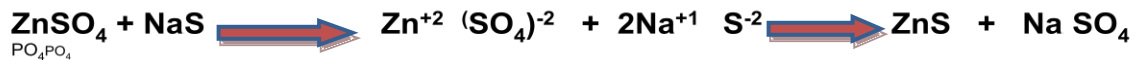
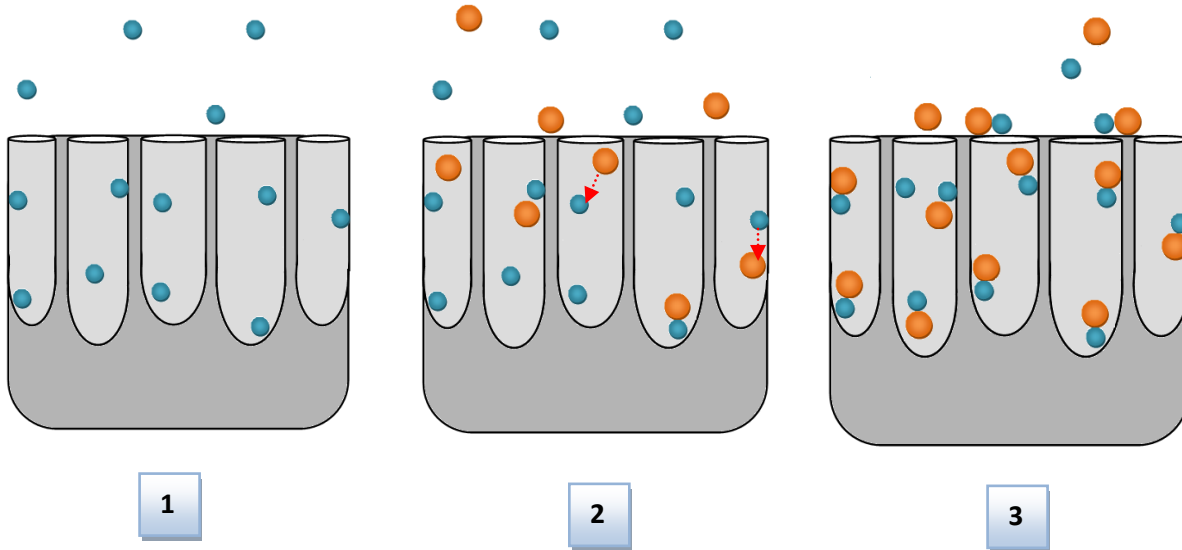


Figura 2.4 Esquema proceso de formación de nanoparticulas de ZnS en poros de silicio.

De acuerdo a los pasos mencionados anteriormente esperamos un mecanismo de formación de acuerdo al esquema de la figura 2.4 en el cual ocurre lo siguiente en cada paso:

Paso 1: Al dejar la muestra de Silicio poroso en solución de Sulfato de Zn esperamos que los Iones de Zn^{+2} se introduzcan en la sección porosa del Silicio, quedando esos iones libres.

Paso 2: Al agregar Sulfuro de Sodio a la solución de Zn, los Iones S^{-2} comienzan a enlazarse con los iones Zn^{+2} formando nanopartículas de ZnS.



+

Paso 3: Existe formación de nanopartículas dentro de los poros de Silicio debido a la introducción de Iones.

2.4 Técnicas de Caracterización

Las propiedades ópticas de las muestras fueron caracterizadas en fotoluminiscencia por un espectrofotómetro de fluorescencia marca Varian Cary eclipse, los espectros de reflectancia de las muestras de silicio poroso y los espectros de absorción de las nanoestructuras de ZnS se obtuvieron con un espectrómetro UV marca Perkin Elmer Lambda950.

El análisis morfológico se realizó por microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM). El análisis de composición se llevó a cabo por difracción de rayos X (XRD).

2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido.

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es el primer instrumento analítico usado cuando se requiere echarle una rápida mirada a algún material de dimensiones micrométricas y los microscopios ópticos convencionales no proveen dicha resolución. Estos pueden proveer una alta magnificación de la imagen, además de que nos puede proporcionar un análisis composicional de la misma muestra. Esta es una técnica no destructiva. En esta técnica un haz de electrones es enfocado finamente y subsecuentemente realiza un barrido sobre una pequeña área rectangular. Cuando dicho haz interactúa con la muestra, este crea varias señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos X característicos, corrientes internas, fotones de varias energías, etc.) las cuales pueden ser detectadas de forma apropiada. Estas señales pueden ser altamente localizadas en el área directamente bajo el haz, al usar estas señales modulando el brillo de un tubo de rayos catódicos, el cual está en sincronización con el barrido del haz de electrones, lo que hace que se forme



+

una imagen en la pantalla. Esta imagen es altamente magnificada y usualmente es lo que miraríamos en un microscopio tradicional, pero con una profundidad de campo más grande.

Con un detector complementario el instrumento es capaz de realizar un análisis elemental tomando como señal los rayos X característicos de cada elemento.

Los componentes básicos de un MEB son: el sistema de lentes, el cañón de electrones, el colector de electrones, el tubo de rayos catódicos que nos permite observar y grabar, y la electrónica asociada a todo ello; estos se muestran en la figura 2.5. Los rangos de magnificación de un MEB son de 10X a 300,000X; mientras que el rango típico de operación es 5000X a 100,000X. El rango de polarización del haz de electrones va desde 500 eV a 50KeV, siendo el rango típico 20 – 30 keV. La resolución lateral es de 1 - 50nm en modo de electrón secundario.

En el MEB, las señales de gran interés son las de electrones retrodispersados y los secundarios, ya que sus variaciones son resultado de las diferencias en la topografía superficial cuando el haz de electrones realiza el barrido de la muestra. La emisión de electrones secundarios es confinada a un volumen cerca del área de impacto del haz permitiendo obtener imágenes de alta resolución. La aparición de imágenes en tercera dimensión es debida a la gran profundidad de campo del MEB, así como del efecto de sombra que generan los electrones secundarios en el contraste

+

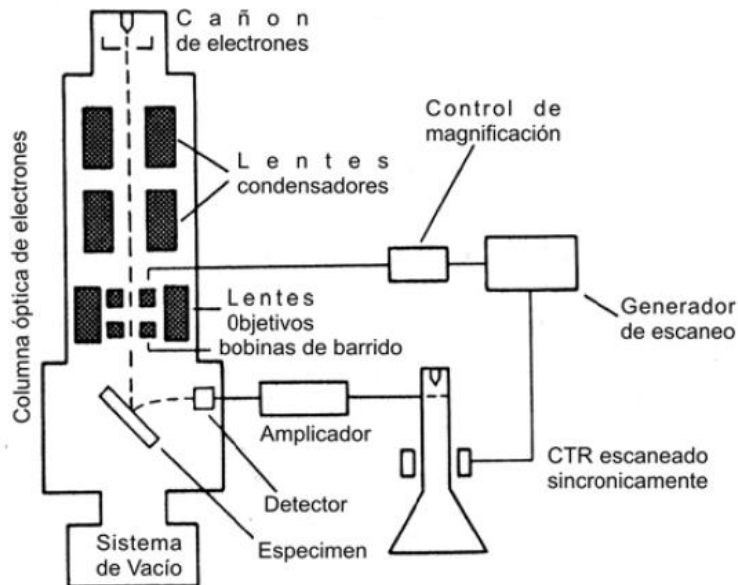


Figura 2.5 Diagrama esquemático de microscopio electrónico de barrido

Una gran fortaleza del MEB es que una gran variedad de muestras pueden ser examinadas virtualmente sin ninguna preparación (o prácticamente con mínima preparación); el espesor de muestra no es considerado como en el caso del microscopio electrónico de transmisión. Por lo que en el MEB pueden ser examinadas especies en escala micrométrica con tamaño limitado solo por la consideración de su colocación en el portamuestras. En la preparación del espécimen solo se necesita asegurarse de que esté libre de grasa y en el caso de aislantes, cubrirlos con una película conductora. Al ser una técnica que analiza la superficie, es muy importante remover los contaminantes que pudieran encontrarse en ella, los cuales pueden tener un efecto adverso en la emisión de los electrones secundarios. La contaminación más frecuente se da por la grasa. Las técnicas de limpieza de las superficies incluyen solventes y desengrasantes en ultrasonido, agitación y ataques químicos. El empleo de estas técnicas debe ser cuidadoso para



+

evitar hacerle daño al espécimen y emplearlas lo mínimo necesarias para limpiarlas. Usualmente el primer paso es usar solventes como acetona, tolueno, o alcohol en ultrasonido. De no aplicar una buena limpieza el haz de electrones puede romper los hidrocarburos al incidir en la muestra, resultando en la deposición de carbono y otros productos durante la exanimación de la muestra. Esta contaminación durante el muestreo puede ser detectada al hacer una serie de magnificaciones desde una alta magnificación hasta una baja magnificación. De aquí que es esencial la buena limpieza de la muestra.

2.4.2 Espectroscopía UV - Visible

La espectroscopía UV-Vis permite determinar la absorción de luz en una muestra, en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 200 y 800nm. En espectroscopía UV-Vis se irradia con luz de energía suficiente como para provocar transiciones electrónicas, es decir promover un electrón desde un orbital de baja energía a uno vacante de alta energía. La región del espectro electromagnético que corresponde a las transiciones que involucran a electrones de la capa de valencia se extiende por longitudes de onda de 100 a 1000nm (región ultravioleta-visible e infrarrojo cercano). La región por debajo de 200nm, conocida como Ultravioleta lejano, presenta características que hacen complicada su utilización debido a que en esta zona absorben las moléculas componentes del aire. Los materiales usuales para la construcción de componentes ópticos como son celdas, lentes, elementos dispersivos, el cuarzo y el vidrio, absorben fuertemente en esta zona por lo que se requiere trabajar con otros materiales, menos versátiles y más costosos como son LiF, CaF₂, zafiro, utilizables hasta 115, 125 y 140nm respectivamente. Otro aspecto a considerar al trabajar en dicha región es que los solventes absorben fuertemente en esta región, además que la sensibilidad de los



+

detectores es generalmente baja y la absorción en esta zona es poco selectiva, ya que casi todos los compuestos presentan absorción en esta región. La región entre 200 y 400nm, llamada Ultravioleta cercano, es de gran utilidad en la determinación estructural de insaturación conjugada, aromaticidad o de ciertos grupos insaturados con pares electrónicos libres (carbonilo, nitro, etc.),

La región Visible, comprendida entre 400 y cerca de 800nm, es la única zona del espectro electromagnético detectable por el ojo humano, en donde las transiciones que se presentan en esta zona corresponden a transiciones electrónicas de muy baja energía. Todos los compuestos coloreados absorben selectivamente en esta región. Los compuestos fuertemente conjugados y ciertos complejos de metales de transición absorben significativamente en la región. Ciertas transiciones electrónicas pueden presentarse a longitudes de onda superiores a 800 nm pero estas no son comunes en los compuestos orgánicos.

Los datos espectrales de absorción que se obtienen en la región ultravioleta - visible se suelen presentar como gráficas de absorbancia o del logaritmo del coeficiente de extinción frente a longitud de onda. La información que podemos obtener de esta relación es la concentración de una solución, la cual es una característica importante en los métodos químicos de síntesis de nanoestructuras. Es por ello, que se hace uso de la ley de Beer, la cual nos permite cuantificar esta concentración de la muestra por UV, en donde la absorbancia viene dada por la ecuación:

$$\text{Ec 3: } A = c l \epsilon$$

Donde

A = absorbancia = $\log P_0 / P$

c = Concentración de la muestra en Mol/L



+

l = longitud de la celda que contiene la muestra

ϵ = coeficiente de extinción molar

Las principales características de una banda de absorción son: Posición del máximo, intensidad y el ancho medio de la misma.

- La posición de una banda, dada por la posición del máximo de absorción, depende de la energía de la transición y se reporta usualmente como λ_{\max} en nm o número de onda ν_{\max} en cm^{-1} .
- La intensidad de una banda de absorción puede expresarse como absorptividad molar en el máximo, o más correctamente como intensidad integrada. Se producen absorciones intensas cuando una transición es acompañada por un gran cambio en la distribución de cargas (λ_{\max} del orden de 10^4) por otra parte las transiciones con pequeño cambio en la distribución de carga producen débiles bandas de absorción (λ_{\max} del orden de 10^2 o inferiores).
- La anchura de una banda de absorción electrónica, depende del número e intensidad de los componentes vibracionales de la transición correspondiente.

2.4.3 Espectroscopía de fluorescencia.

La **espectrometría de fluorescencia** (también llamada fluorimetría o espectrofluorimetría) es un tipo de espectroscopía electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra. Se trata de utilizar un haz de luz, por lo general luz ultravioleta, que excita los electrones de las moléculas de ciertos compuestos y provoca que emitan luz de una menor energía,

generalmente luz visible (aunque no necesariamente). Una técnica complementaria es la espectrometría de absorción.

+

En la espectroscopía de fluorescencia (Figura 2.6) primero se excita la muestra mediante la absorción de un fotón de luz, desde su estado electrónico basal a uno de los distintos estados vibracionales del estado electrónico excitado. Las colisiones con otras moléculas causan que la molécula excitada pierda energía vibracional hasta que alcanza el estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado. La molécula desciende luego a uno de los distintos niveles de vibración del estado electrónico basal, emitiendo un fotón en el proceso. Como las moléculas pueden caer a cualquiera de los diferentes niveles de vibración en el estado basal, los fotones emitidos tendrán diferentes energías y, por lo tanto, frecuencias. Así pues, mediante el análisis de las diferentes frecuencias de luz emitida por espectrometría de fluorescencia, junto con sus intensidades relativas, se puede determinar la estructura de los diferentes niveles de vibración.

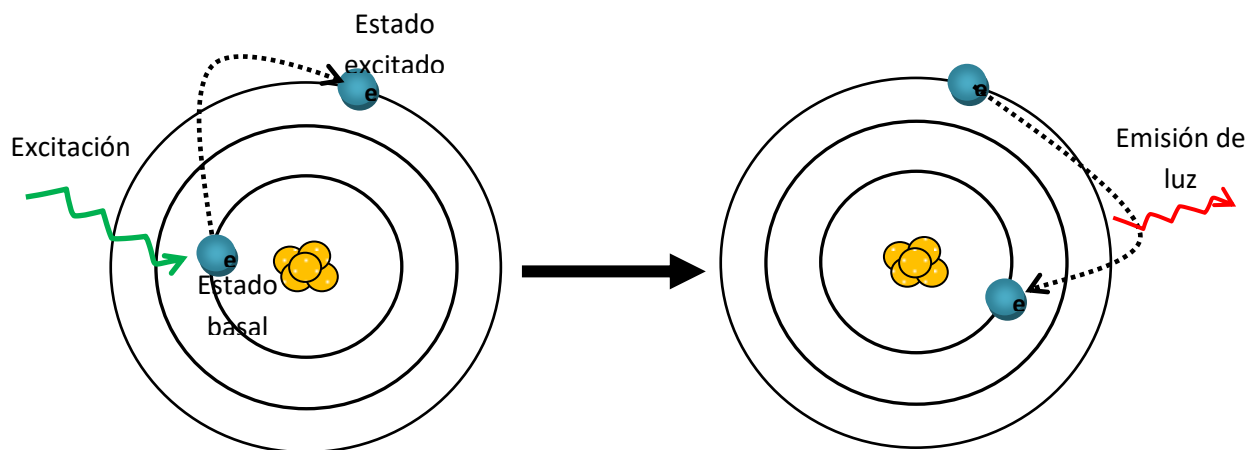


Figura 2.6. Modelo de emisión de fluorescencia en un material.

Un espectro de excitación se mide mediante el registro de una serie de espectros de emisión utilizando luz de diferentes longitudes de onda.

En la espectrometría de fluorescencia se utilizan dos tipos generales de instrumentos:

+

* Fluorómetros de filtro. Utilizan filtros para aislar la luz incidente y la luz fluorescente.

* Espectrofluorómetros o espectrómetro de fluorescencia. Usan monocromadores de retículo de difracción para aislar la luz incidente y la luz fluorescente.

Ambos tipos de instrumentos funcionan como se muestra en la figura 2.7. La luz de una fuente de excitación pasa a través de un filtro o monocromador, e incide sobre la muestra. Una parte de la luz incidente es absorbida por la muestra, y algunas de las moléculas de la muestra producen una fluorescencia. La luz fluorescente es emitida en todas las direcciones. Parte de esta luz fluorescente pasa a través de un segundo filtro o monocromador y llega a un detector, el cual muy a menudo se encuentra a 90° con respecto al haz de luz incidente para minimizar el riesgo de que la luz incidente reflejada o transmitida llegue al detector.

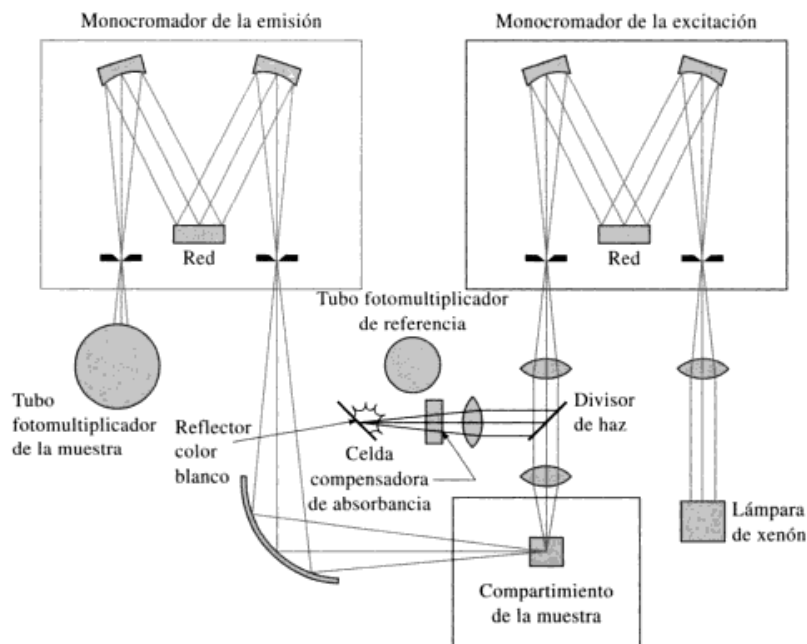


Figura. 2.7 Diagrama esquemático de un espectrómetro de fluorescencia.



+

Diversas fuentes de luz pueden ser utilizadas como fuentes de excitación, incluyendo el láser, fotodiodos y lámparas; arcos de xenón y lámparas de vapor de mercurio. Un láser sólo emite luz de alta irradiancia en un intervalo muy estrecho de longitudes de onda, por lo general a 0,01nm, lo que hace innecesario el monocromador de excitación o el filtro. La desventaja de este método es que la longitud de onda de un láser no se puede cambiar mucho. Una lámpara de vapor de mercurio es una lámpara lineal, lo que significa que emite luz cerca del pico de longitudes de onda. Por el contrario, un arco de xenón tiene un espectro de emisión continuo con intensidad casi constante en el rango de 300-800nm, y una irradiancia suficiente para las mediciones hasta justo por encima de 200nm.

En los fluorómetros pueden usarse filtros y/o monocromadores. Un monocromador transmite luz de una longitud de onda y tolerancia ajustables. El tipo más común de monocromador utiliza un retículo de difracción; es decir, la luz colimada entra en una rejilla y sale con un ángulo diferente dependiendo de la longitud de onda. El monocromador puede entonces seleccionar qué longitudes de onda transmite. Para permitir mediciones de anisotropía se añaden dos filtros de polarización: uno después del monocromador de excitación o filtro, y otro antes del monocromador de emisión o filtro.

Como se mencionó antes, la fluorescencia se mide más a menudo en un ángulo de 90° en relación a la luz de excitación. Esta geometría se utiliza en lugar de colocar el sensor en la línea de la luz de excitación en un ángulo de 180° a fin de evitar la interferencia de la luz de excitación transmitida. El monocromador no es perfecto y transmitirá la luz con otras longitudes de onda diferentes a las establecidas. Un monocromador ideal sólo transmite luz en el rango especificado y tiene una transmisión independiente de la longitud de onda. Al medir en un ángulo de 90° , sólo la luz dispersa por la muestra



+

provoca luz. Esto se traduce en una mejor relación señal-ruido, y reduce el límite de detección a un factor de aproximadamente 10000, si se compara con la geometría de 180°. Por otra parte, la fluorescencia también puede ser medida desde la parte delantera, procedimiento que se utiliza a menudo para las muestras turbias.

El detector puede ser de un solo canal o de múltiples canales. El detector de un único canal sólo puede detectar la intensidad de una longitud de onda en cada momento, mientras que el de múltiples canales detecta la intensidad en todas las longitudes de onda simultáneamente, con lo que el monocromador de emisión o filtro es innecesario. Los diferentes tipos de detectores tienen sus ventajas y desventajas

El fluorímetro más versátil, con monocromadores dobles y una fuente de luz de excitación continua, (esquema de la figura 2.7), puede registrar tanto un espectro de excitación como un espectro de fluorescencia. Al medir los espectros de fluorescencia, la longitud de onda de la luz de excitación se mantiene constante, de preferencia en una longitud de onda de alta absorción, y el monocromador de emisión escanea el espectro. Para medir los espectros de excitación, la longitud de onda que pasa a través del filtro o monocromador de emisión se mantiene constante y el monocromador de excitación va escaneando.

El espectro de excitación generalmente es idéntico al espectro de absorción, ya que la intensidad de la fluorescencia es proporcional a la absorción.



+

CAPITULO III

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización estructural, morfológica y de propiedades ópticas del sustrato de silicio poroso, así como de la solución de ZnS en forma acuosa y se presentan los resultados de caracterización de ambos materiales en forma de nanocompuesto.

3.1 Caracterización del Sustrato de Silicio Poroso.

El sustrato de silicio poroso fue caracterizado antes de ser sometido a las condiciones de síntesis de nanopartículas de ZnS, las técnicas con las que se caracterizó el sustrato fueron Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para la parte de morfología y la caracterización óptica de los sustratos de Silicio poroso se lleva a cabo con dos técnicas, la primera fue para conocer sus características de emisión utilizando la Fotoluminiscencia y Espectroscopia U.V. –Vis (Reflectancia) para conocer el espesor óptico e índice de refracción del sustrato. Los resultados de estas técnicas nos muestran las características iniciales del Silicio poroso y las nanopartículas de ZnS que usaremos como referencia inicial, contra las cuales compararemos los resultados obtenidos.

3.1.1 Caracterización Morfológica.

Para conocer la morfología del sustrato en el cual crecimos nanopartículas de ZnS usamos la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La figura 3.1 es la imagen de un sustrato de Silicio Poroso de la serie de

+

muestras SMA, en esta imagen se puede observar la morfología de la superficie del sustrato la cual nos muestra claramente que es una estructura formada por paredes de silicio interconectadas, visualizamos espacios entre esta red de paredes de silicio con la cual podemos hacer una analogía diciendo que es una especie de esponja de silicio. Es decir es un material con una gran porosidad y por lo tanto una gran área superficial.

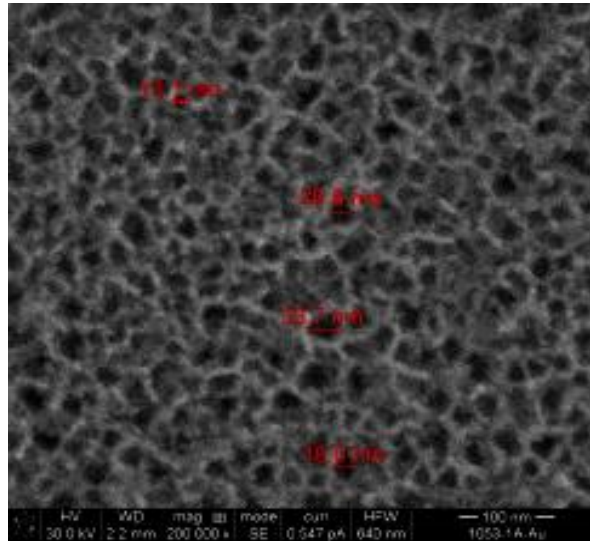


Figura 3.1 Imagen de SEM de la superficie de una monocapa de silicio poroso.

De esta imagen podemos determinar un tamaño de poro aproximado de 20 nm promedio en la superficie del sustrato. Como se observa hay una dispersión en el tamaño de poro, encontramos poros desde 13nm hasta diámetros de 34nm aproximadamente.

3.1.2 Fotoluminiscencia de silicio poroso

La caracterización óptica de Silicio Poroso para este trabajo la realizamos con dos diferentes técnicas; una de esas técnicas es la fotoluminiscencia; la figura 3.2 muestra el espectro de fotoluminiscencia de monocapas de silicio poroso realizadas para las muestras SMA y SMAB (30mA y 50mA de corriente aplicadas para su formación).

+

En esta figura podemos observar como la intensidad de la banda de emisión en la monocapa de Silicio Poroso crecida con un mayor amperaje es mayor en comparación a la crecida con una corriente más baja, conocemos que a mayor intensidad de corriente la porosidad aumenta. (Ossicini S. *et. al* 2003)

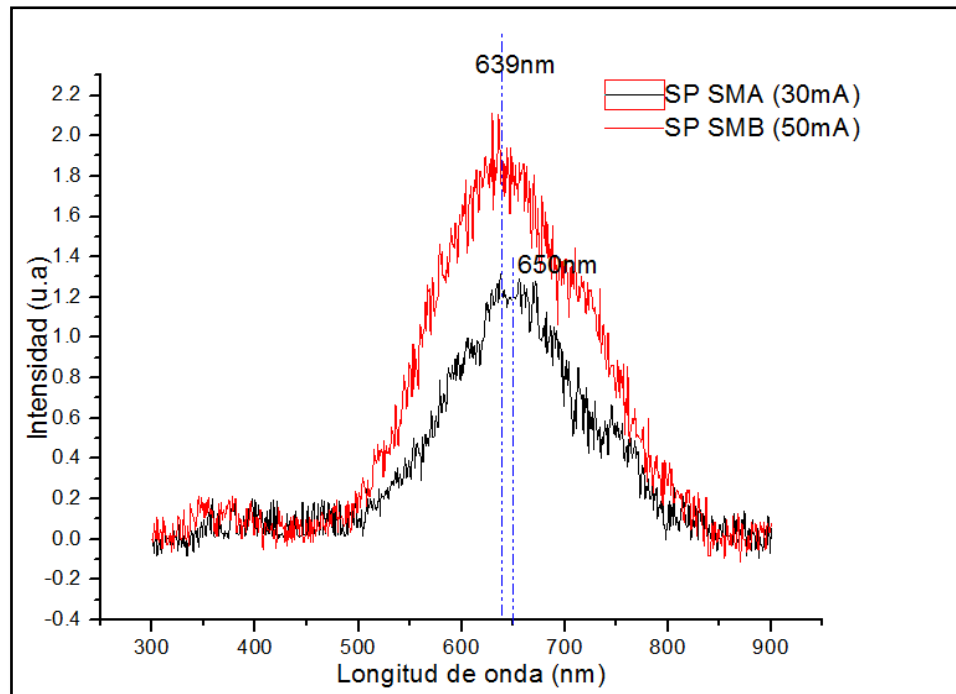


Figura 3.2 Espectro de fotoluminiscencia de monocapas de SP

Al aumentar la porosidad en la monocapa el tamaño de cristal en el silicio poroso es menor (Frohnhoff S. *et. al*) de ahí el incremento en la intensidad de la muestra de SMB 50mA, además existe un ligero corrimiento en la emisión hacia las longitudes de onda menores, este fenómeno es provocado de igual manera por el tamaño de los cristales de Silicio. En este caso el desplazamiento es de 11nm entre la monocapa de 50mA y la de 30mA. Tomando como referencia la monocapa de 30mA el desplazamiento de la banda de emisión se da 11nm hacia los estados de más energía con esto podemos asumir que si tenemos una muestra de SP con una alta porosidad podemos generar emisiones no solo en los colores rojos y naranjas.

+

3.1.3 Resultados de Reflectancia de silicio poroso.

Los resultados de reflectancia en el rango de Uv-Vis en los cuales se obtiene espectros que muestran una serie patrones resultado de la reflexión de la luz blanca en la interface superior (aire-otro material) e inferior (silicio cristalino) de la capa de silicio poroso como se observa en la figura 3.3; este tipo de interferencia es conocida como interferencia de Fabry-Pérot.

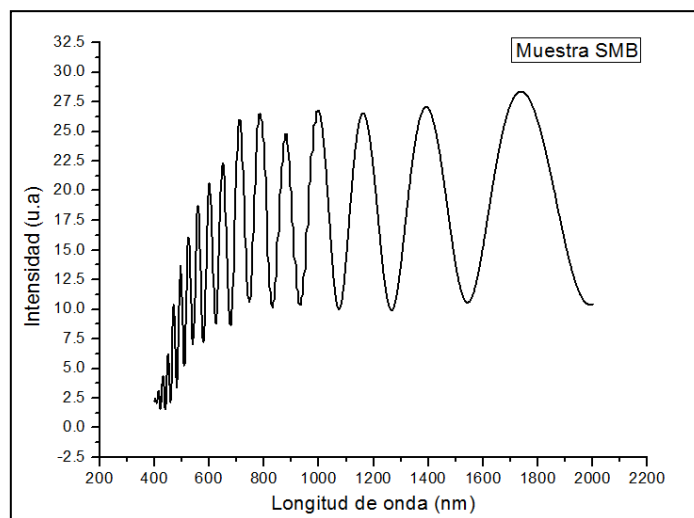


Figura 3.3 Espectro de reflectancia de monocapa de silicio poroso de la serie SMB.

Los espectros de reflectancia nos sirven para determinar el espesor óptico (OT) $2nL$ de las muestras. El espesor óptico $2nL$ está relacionado con dos posibles variables, una es determinar la cantidad de nanopartículas de ZnS que se introdujeron en la monocapa de silicio poroso y la otra conocer el efecto que el medio tiene en la monocapa de SP.

El parámetro $2nL$ en este trabajo es determinado por la relación de Fabry-Pérot:

$$\text{Ec 4: } m\lambda = 2nL$$

donde



+

λ es la longitud de onda de la luz incidente

m es un numero entero

n es el índice de refracción de la monocapa de silicio poroso en combinación con lo que tenga entre los poros.

L es el espesor físico de la monocapa de silicio poroso.

Una forma simple y conveniente de poder extraer los parámetros ópticos de los espectros de reflectancia es aplicando la Transformada rápida de Fourier (Claudia Pacholski et al, 2005) (FFT, fast Fourier Transform). La FFT provee datos más confiables para estructuras ópticas complicadas sobretodo cuando cambian las constantes ópticas debido a la incorporación de algún elemento a la estructura(M.S. Salem, et al,2007) Cada espectro de reflectancia de una monocapa produce un solo pico en la transformada de Fourier.

La FFT del espectro de reflectancia se presenta la figura 3.4. El valor del OT de la muestra puede ser obtenido directamente de la mitad de la posición del pico de la FFT.(Michael P. Schwartz 2007).

+

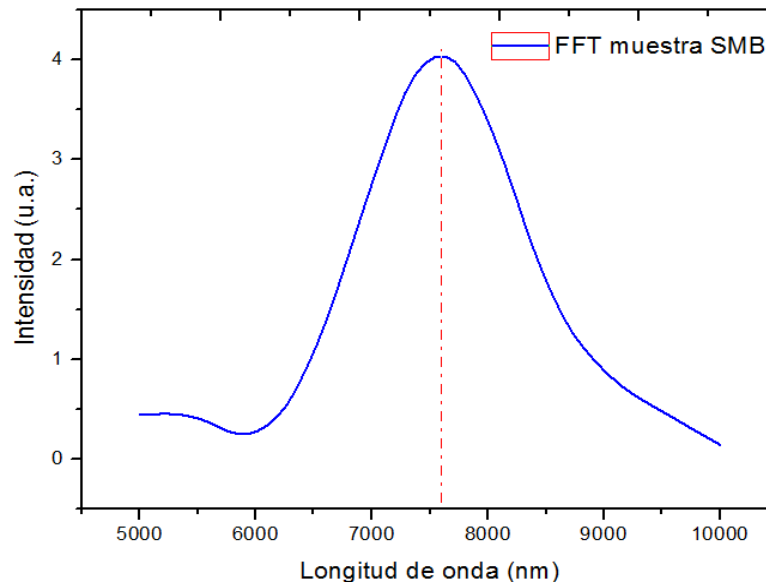


Figura 3.4) Pico de FFT del espectro de reflectancia de la figura 4.3. De este espectro se puede obtener el valor OT que es la mitad del máximo del pico de la FFT.

El pico de la FFT arriba mostrado nos da un valor de OT de 7700 nm, que le corresponde particularmente a la monocapa de SP de la serie SMB de espesor físico de 300nm, la posición de este pico va a depender de las condiciones de cada una de las muestras medidas.

3.2 Caracterización de nanopartículas de ZnS en solución acuosa.

Para profundizar en la contribución que tendrán las nanopartículas de ZnS en el compuesto a formar fue necesario caracterizar algunas de sus propiedades y observar su comportamiento en síntesis de una manera aislada.

3.2.1 Resultados de espectroscopía U.V-visible.

La figura 3.5 muestra el espectro de absorbancia de 5 muestras de nanopartículas de ZnS preparadas a diferentes condiciones de concentración de ZnSO_4 y Na_2S . Esta figura muestra una cola de absorción que va desde 257nm hasta las 317 nm la cual hace referencia a las nanopartículas de ZnS,

+

existe un desplazamiento en la emisión de las nanoparticulas formadas por causa de efectos de confinamiento cuántico (V. Gayou) como se observa existió un desplazamiento hacia el color azul respecto a la longitud de onda de la brecha de energía fundamental del ZnS en bulk (340 nm).

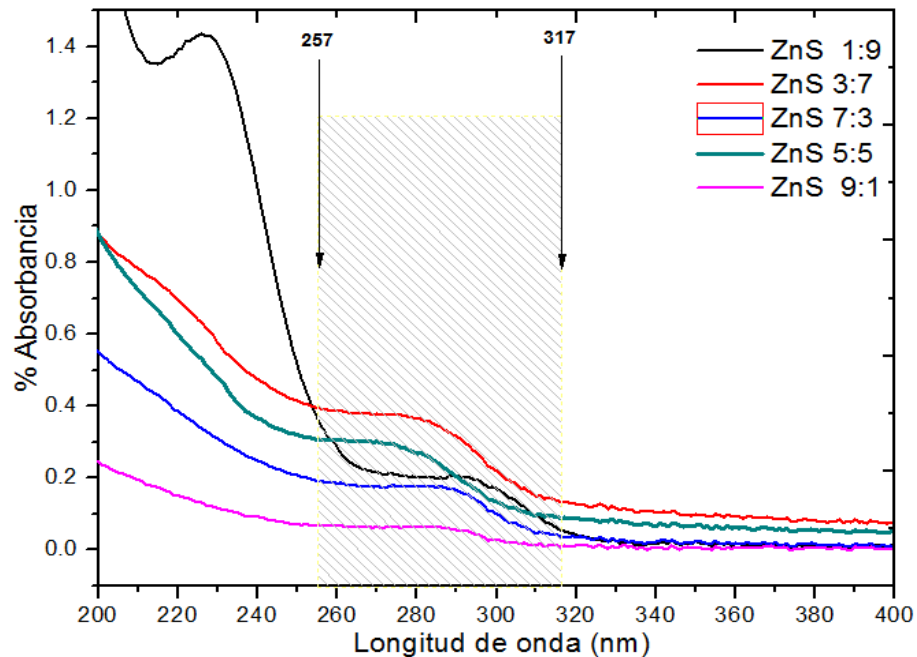


Figura 3.5 Espectro de absorción de nanopartículas de ZnS en solución acuosa a diferentes concentraciones.

La grafica nos muestra que las condiciones óptimas de concentración para lograr sintetizar mayor cantidad de nanoparticulas que queden dispersas la solución la encontramos a concentraciones 1:1 y 3:7 de Zn y S respectivamente. Afirmamos esto basándonos en el porcentaje de absorción dado en el rango en el que encontramos las nanopartículas es mayor para esas dos condiciones (Valentín Lopez, 2010).En la figura 3.6 se presentan los espectros de absorción de las muestras con un crecimiento controlado

por un agente pasivador de superficie de las nanoparticulas de ZnS para que se limite el crecimiento de estas, el espectro nos muestra un patrón de

+

absorción similar al anterior sin embargo el rango de la cola de absorción disminuye (245nm-300nm) y existe un corrimiento aún más hacia el color azul. Lo cual nos indica que efectivamente el tamaño de las nanopartículas dispersas en la solución acuosa decrece, esto concuerda con lo que se menciona en la literatura de artículos anteriormente publicados que demostraron que un pico de absorción que ocurre entre 225 y 230nm se asocia con la formación de nanopartículas de ZnS muy pequeñas (Calandra et al 2003). Así conocemos que a medida que la absorción es más hacia las longitudes de onda corta el tamaño de las nanopartículas de ZnS sintetizadas es menor.

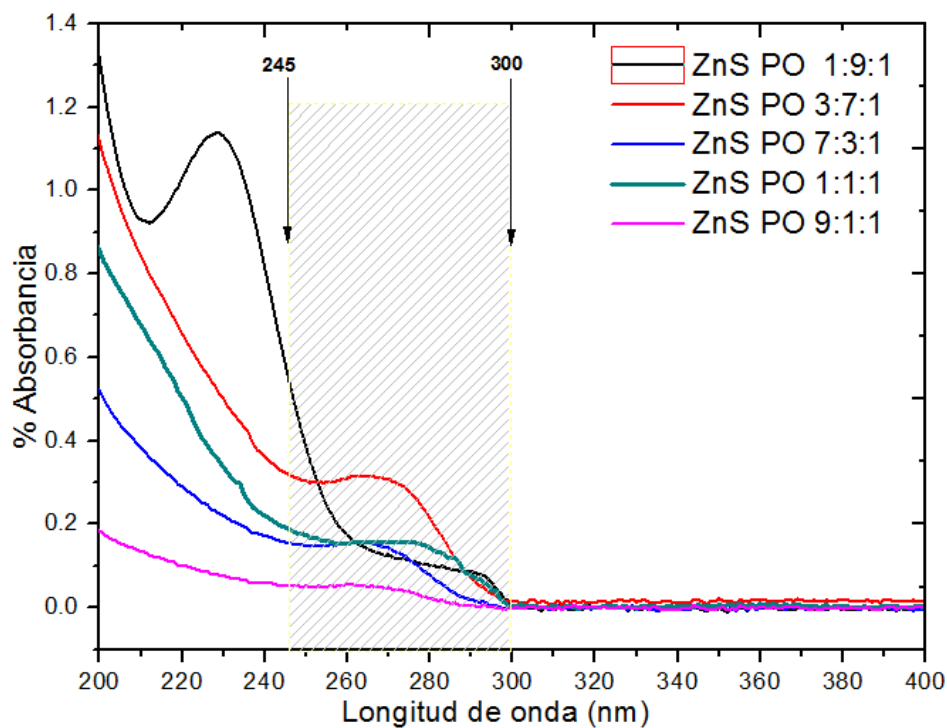


Figura 3.6 Espectro de absorción de nanopartículas de ZnS en solución acuosa a diferentes concentraciones con pasivamente de crecimiento.

Al tener picos de absorción mejor definidos (Área sombreada) podemos decir que la polidispersidad en el tamaño de las nanopartículas es menor.

+

3.2.2 Fotoluminiscencia de nanopartículas de ZnS en forma acuosa.

Las nanopartículas de ZnS en forma acuosa mostraron una banda de emisión en 433nm como se muestra en el espectro de fotoluminiscencia de la figura 3.7. Es importante mencionar que para esta lectura utilizamos una longitud de onda de excitación de 270nm la cual nos da resultados que eliminan señales de ruido generadas por el equipo o las muestras mismas.

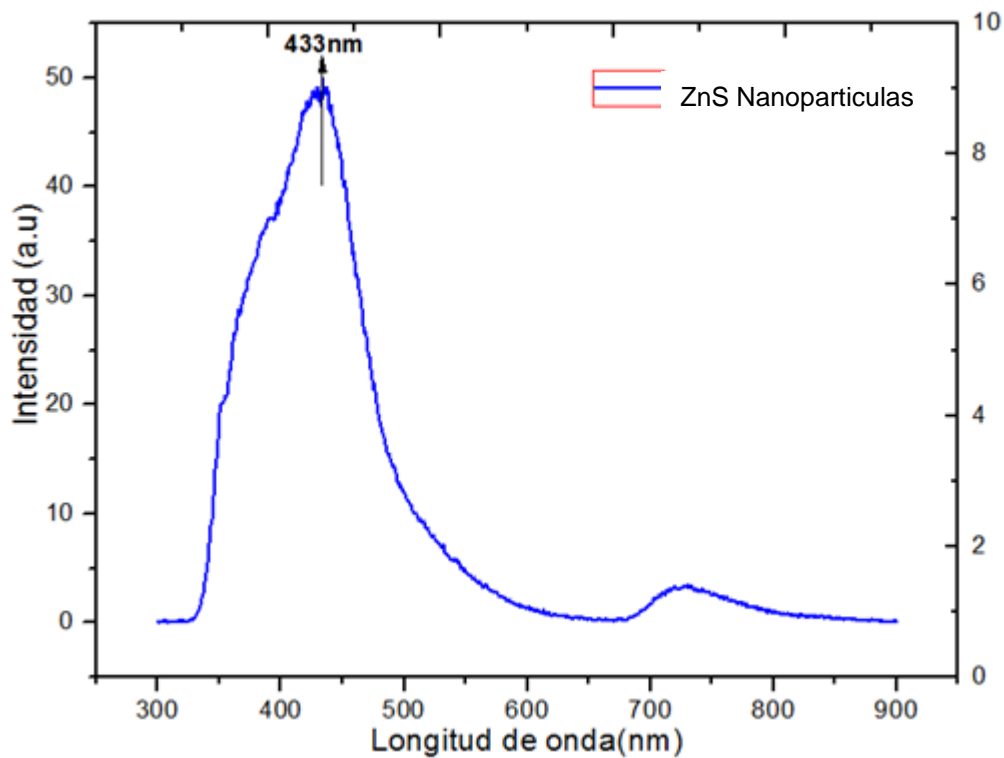


Figura 3.7 Espectro de fotoluminiscencia de nanopartículas de ZnS en forma acuosa sintetizadas 1:1 $ZnSO_4$ y Na_2S en volumen.

Sabemos que el ZnS es un material que presenta la característica de ser fotoluminiscente, este material emite alrededor de los 443nm en condiciones normales (Chenet al., 2001), sin embargo el rango de emisión obtenido en las nanopartículas de ZnS mostrados en la figura 3.7 es menor, esto debido a efectos de confinamiento cuántico que ocurren en las nanopartículas de



+

acuerdo a las investigaciones realizadas el rango de emisión para nanopartículas de ZnS de es 395-440nm (NavenduGoswam 2007). De igual manera que la banda de absorción de las nanopartículas de ZnS existe una correlación entre la emisión y el tamaño de la nanopartículas.

3.3 Síntesis de nanopartículas de ZnS en silicio poroso.

El proceso de incorporación de las nanopartículas de ZnS en el silicio poroso se presenta en la tabla 3.1 mostrando las condiciones de síntesis de cada una de las muestras.

NOMBRE DE LA MUESTRA	DENSIDAD DE CORRIENTE(mA/cm ²)	TIEMPO EN REACCION(hrs)
SMA-sH1/ SMA-cH1	30	1
SMA-sH6 / SMA-cH6		6
SMA-sH12/ SMA-cH12		12
SMA-sH24/ SMA-cH24		24
SMA-sH48/ SMA-cH48		48
SMB-sH1/ SMB-cH1	50	1
SMB-sH6/ SMB-cH6		6
SMB-sH12/ SMB-cH12		12
SMB-sH24/ SMB-cH24		24
SMB-sH48/ SMB-cH48		48

Tabla 3.1 Condiciones de síntesis ZnS y Silicio Poroso de espesor 3000nm . El prefijo **sH** o **cH** en los nombres de las muestras indican sin trifosfato o con trifosfato respectivamente.



+

3.3.1 Caracterización morfológica de nanopartículas ZnS crecidas en SP.

En la siguiente sección presentamos el análisis realizado mediante microscopía electrónica de barrido de cómo se van incorporando las nanopartículas de ZnS a la matriz porosa con el paso del tiempo de deposición. En la figura 3.8 presentamos la comparación de un sustrato de silicio poroso y uno después de 6 horas de tratamiento.

La figura 3.8b muestra la morfología superficial de la muestra SMA-sH6, en donde se observa la formación de una capa de nanopartículas de ZnS cubriendo en un 80% aproximado la superficie del sustrato poroso, la mayor parte de los conductos de entrada al interior de la estructura han sido bloqueados, o posiblemente llenos de ZnS. De esta imagen no podemos definir aun si existe la incorporación de nanopartículas a la matriz de SP o solo es una formación superficial o deposición de ellas.

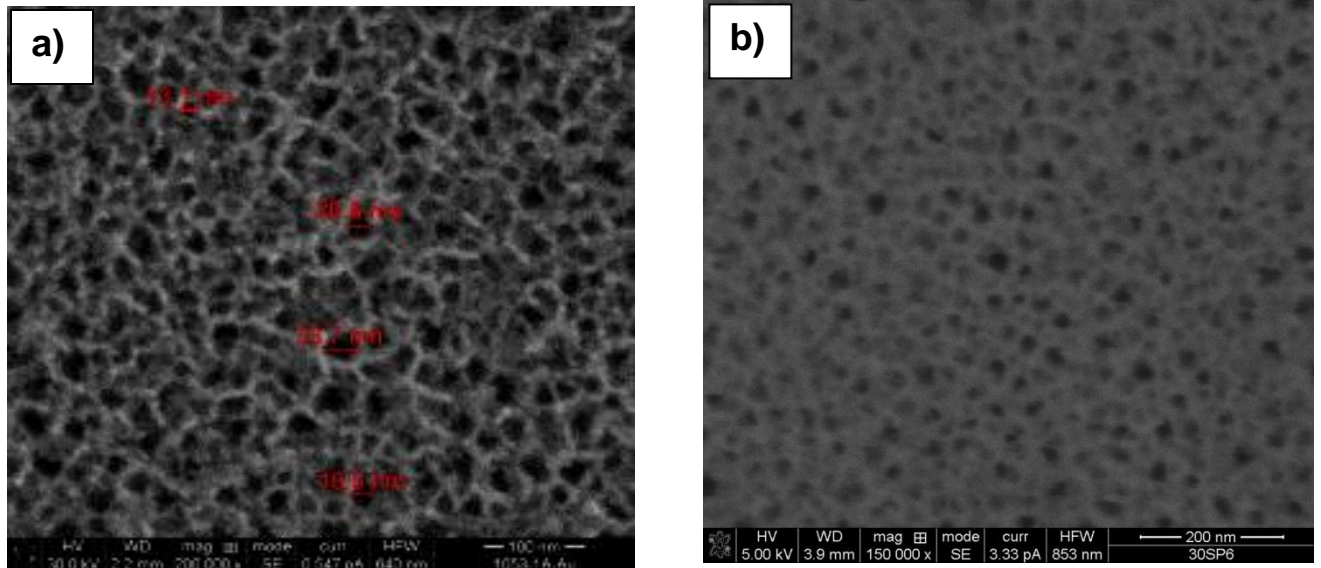


Figura 3.8 Morfología superficial de monocapa SP:

a) sustrato inicial de Silicio poroso crecido a 30mA b) muestra SMA después de 6 horas en el medio de síntesis de ZnS.



+

La formación de nanopartículas en la superficie del sustrato observada en la figura 3.8b), puede ser causada por depósito de nanopartículas de ZnS que se encuentran en el medio acuoso de síntesis, aunque no se descarta la introducción de iones Zn^{+} S^{-} que hayan logrado la formación de nanopartículas de ZnS dentro de la estructura porosa de Silicio. En la figura 3.9 presentamos la muestra preparada con un tiempo de deposición de 24Hr, en ella podemos observar que la superficie presenta la formación de grietas (fig. 3.9a)), las cuales pudieran ser debidas a tiempo que llevan inmersas en el medio acuoso. Al ampliar la imagen observamos que estas grietas no son mas que fracturas donde desapareció cierto porcentaje del material poroso, pero todavía se logra apreciar en la base de las grietas parte de la matriz porosa y a los costado y en la superficie se observa la deposición de ZnS.

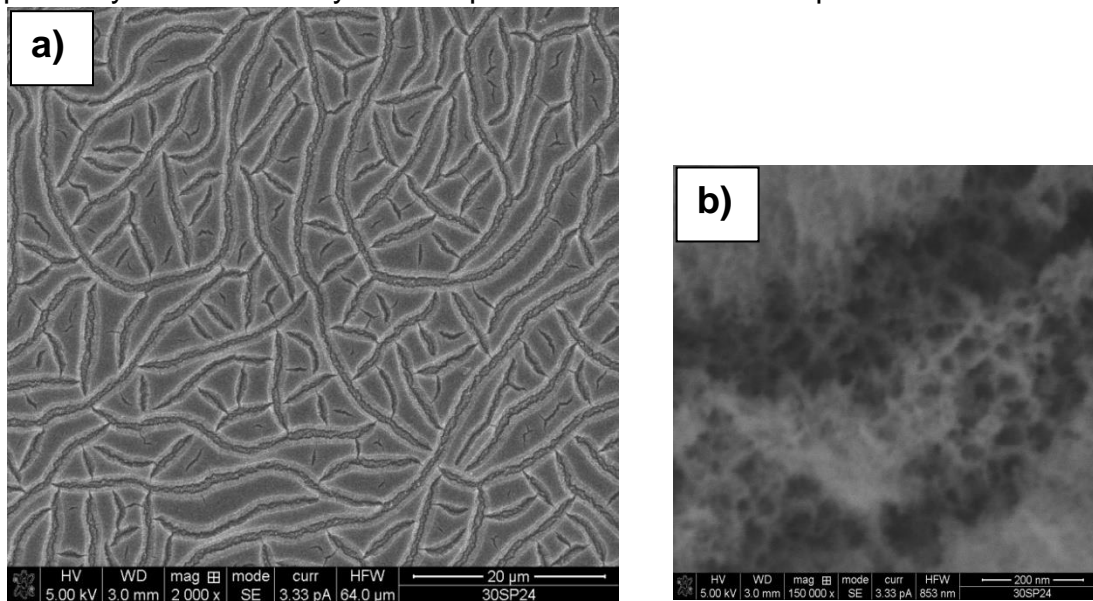


Figura 3.9 Morfología superficial de monocapa SP después de 24 hrs en reacción. Para tener una mejor apreciación de la superficie de la película y de cómo se van incorporando las nanopartículas de ZnS las muestras fueron seccionadas en dos y analizadas desde su sección transversal (fig. 3.10).

+

En la figura 3.10 a) podemos observar la sección transversal de la muestra preparada a 24hr, en ella observamos como la muestra presenta fracturas en su superficie, observando que dichas fracturas tienen una profundidad aproximada de $2\mu\text{m}$, y se logra apreciar que la superficie está cubierta por una capa clara que nos daría indicios de la deposición de nanopartículas de ZnS.

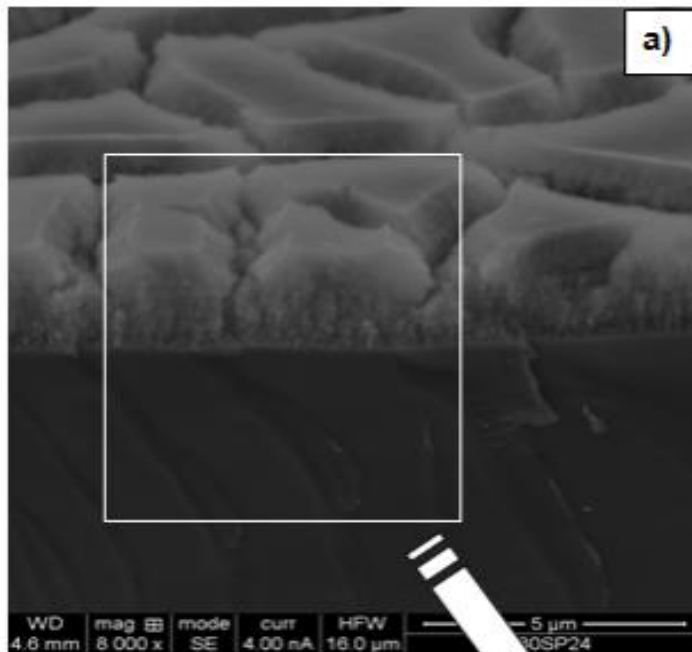
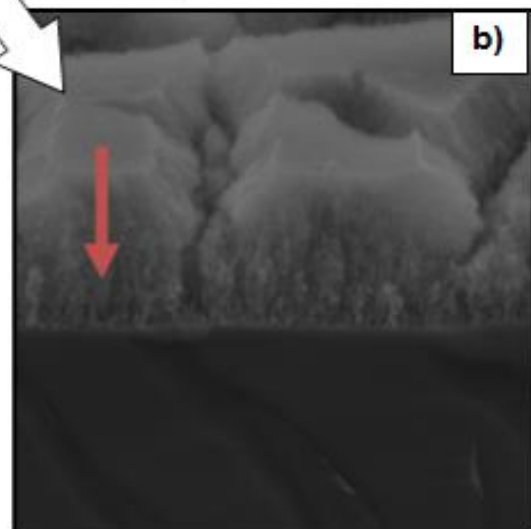


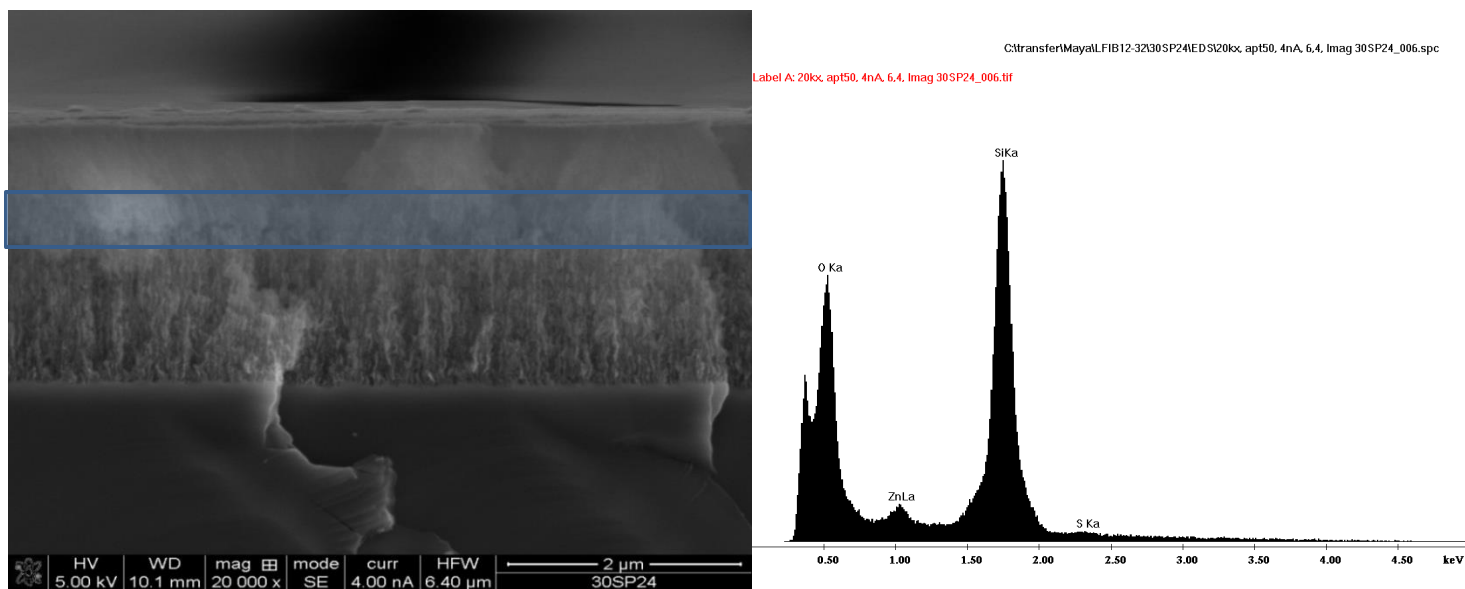
Figura 3.10 a) Imagen de SEM donde se observa la estructura SMA-sH que presenta fracturas en lotes no uniformes, la superficie de la muestra no presenta porosidad, sin embargo la sección baja de la capa porosa se sigue conservando.

En la figura b) se observa una sección de la imagen de arriba en la cual observamos un cambio de tono a medida que nos desplazamos de la superficie hacia la base del sustrato, esto nos da una idea de que existe una posible distribución de ZnS en una sección de la capa porosa.



+

Para conocer la composición del material que se ha formado en la superficie del sustrato de Silicio Poroso se realizó un análisis con la técnica de EDS (Fig. 3.11) la cual nos confirmó la formación de ZnS nanopartículas en la estructura de SiP. Se realizaron 3 barridos (lecturas) en el espesor de la muestra con los cuales confirmamos que la distribución de ZnS en la monocapa es variante y descendiente, en la parte superior de la muestra que se observa una capa clara en la imagen de SEM, en esa zona se detecta con mayor facilidad la presencia de nanopartículas de ZnS, a medida que descendemos la presencia de Zn y S va disminuyendo hasta llegar a la base de la parte porosa en la cual es nula.



a)

b)

Figura 3.11 Análisis EDS de la muestra SMA-sH

a) Zona de análisis con la técnica EDS, en este caso el barrido se realiza en la parte superior de la monocapa de SP.

b) Resultado arrojado de la zona mostrada en la figura a) se observa los elementos Zn y S, referente a las nanopartículas de ZnS.

+

3.3.2 Resultados de fotoluminiscencia

Las graficas de la figura 3.12 y 3.13 muestran los espectros de fotoluminiscencia de de las muestras SMA. Claramente se puede observar que la presencia de trifosfatos como pasivante cambia el comportamiento de la fotoluminiscencia. La fuente de excitación para obtener estos espectros es una lámpara de luz blanca y la longitud de onda de excitación fue de 270nm.

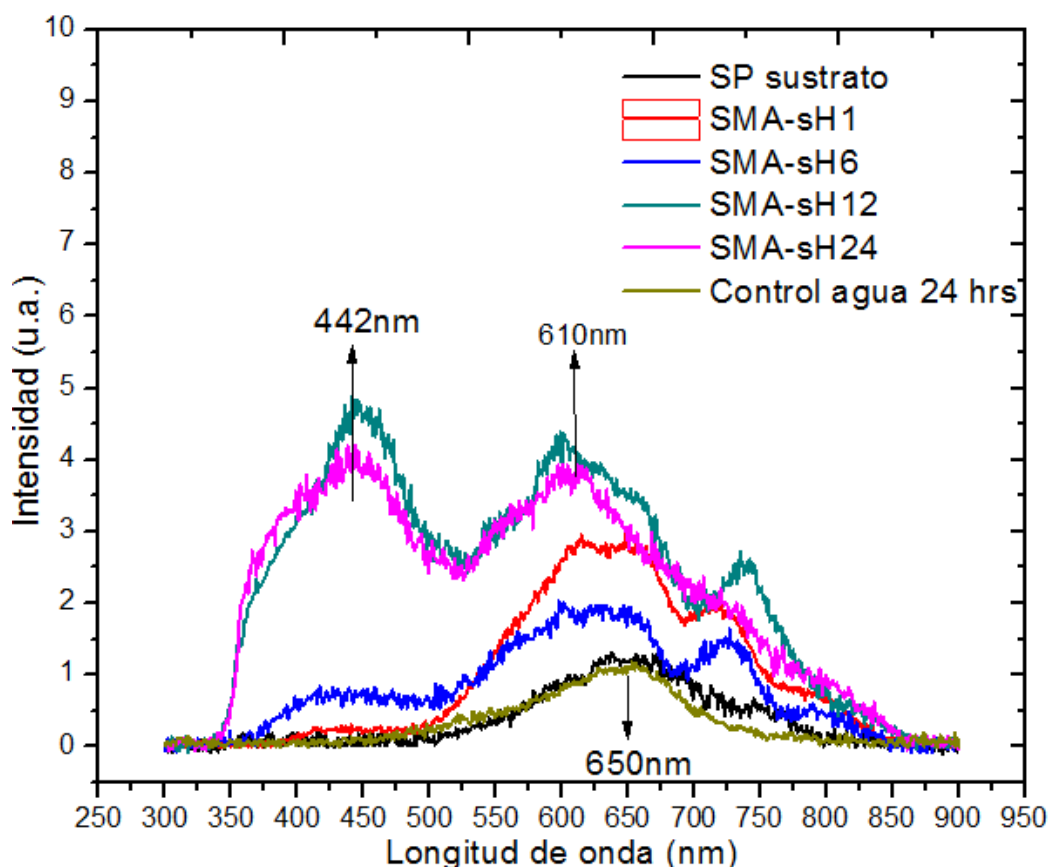


Figura 3.12 Espectro de emisión de las muestras SMA-sH (Muestra sin trifosfatos)

La figura 3.12 son una serie de espectros de fotoluminiscencia de las muestras SMA que estuvieron dentro del medio de síntesis de las nanopartículas de ZnS a 5 diferentes tiempos (1hr,6hrs,12hrs,24hrs); en este caso el medio de síntesis es sin Trifosfatos de sodio, que hacen el papel de pasivante de crecimiento de las nanopartículas.



+

En la figura 3.12 se puede observar claramente que para todos los tiempos existen 2 bandas de emisión sobresalientes, una que proviene del sustrato de silicio poroso la cual se encuentra en el rango de 610-650nm; esta banda que proviene del silicio Poroso lleva una tendencia con respecto al tiempo de reacción, la banda de silicio poroso va incrementando su intensidad de emisión de forma proporcional directa con el tiempo de reacción, este incremento de intensidad se lo debemos a la disminución del tamaño de cristal del Silicio poroso y lo comprobamos con las imágenes de SEM.

Se observa que la banda de emisión característica del Silicio Poroso presenta un desplazamiento hacia el color azul. La muestra que se utiliza como base tiene una emisión inicial en 650nm conforme pasa el tiempo se fue desplazando hasta llegar a las 12hrs y 24hrs en donde vemos que la banda de emisión permanece en 618nm aproximadamente.

La otra banda de emisión se la atribuimos a las nanopartículas de ZnS, la figura 3.7 muestra el espectro de emisión de las nanopartículas de ZnS en solución acuosa, las nanopartículas de ZnS preparadas en este trabajo tienen una emisión en 433nm. Podemos decir que la emisión observada en ZnS es causada por defectos en la estructura cristalina de ZnS los cuales pueden ser defectos intersticiales o vacancias, no es posible detectar una transición banda a banda de este material, en caso de observarlo deberíamos ver una banda de emisión en 333nm aproximadamente que corresponde a la banda prohibida del ZnS.

La banda de emisión en 442nm de la figura 3.12 es causada por las nanopartículas de ZnS que se encuentran en el sustrato de ZnS, se puede ver una relación directa con el tiempo hasta llegar a las 12 horas donde se mantiene la intensidad de la emisión.

+

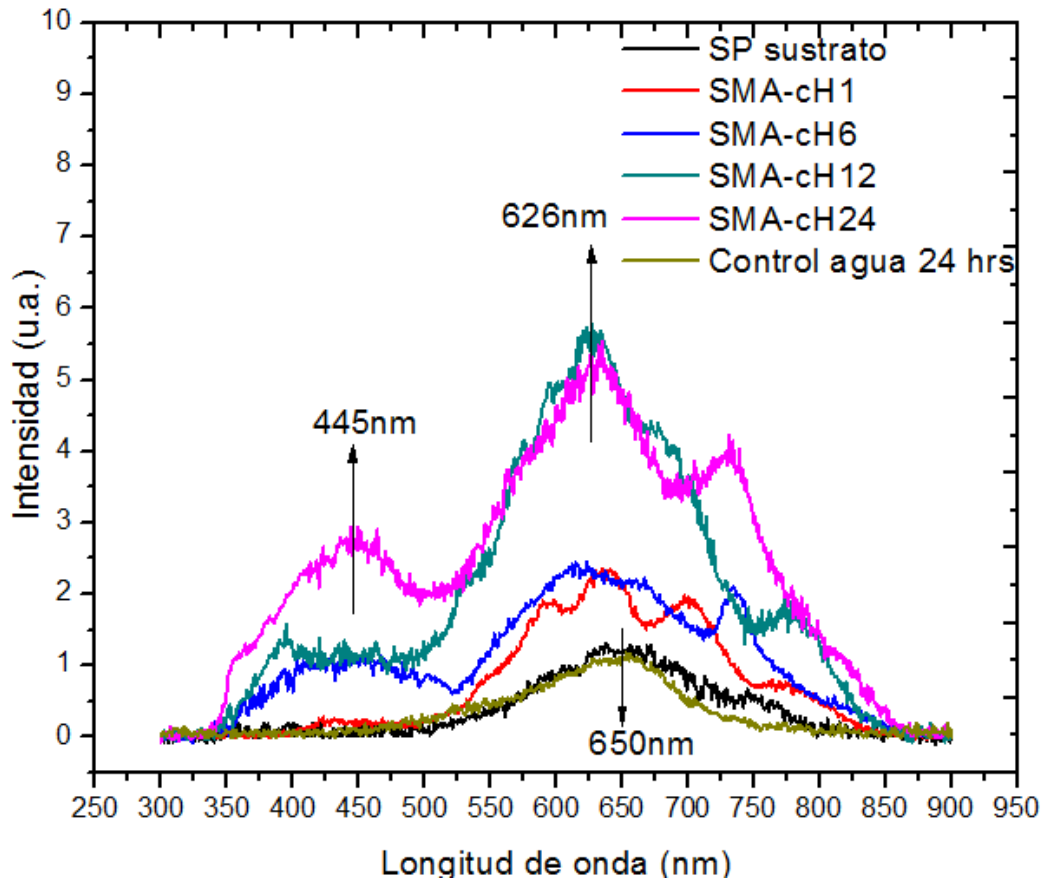


Figura 3.13 Espectro de emisión de las muestras SMA-cH (Muestra con trifosfatos).

En la figura 3.13 Muestra espectros de fotoluminiscencia de 4 tiempos de la muestra de tipo SMA pero ahora con trifosfatos de sodio como pasivante de crecimiento, de igual manera que la figura 3.12 se observan dos bandas de emisión una atribuida al Silicio poroso con un máximo en 626nm y otra banda atribuida a defectos de las nanopartículas con un máximo en 445nm, a diferencia de la muestra SMA-sH la intensidad de la emisión de la banda atribuida a ZnS es menor en la muestra SMA-cH y el corrimiento en la banda de silicio poroso hacia el color azul es menor cuando se utilizan Trifosfatos de sodio.

+

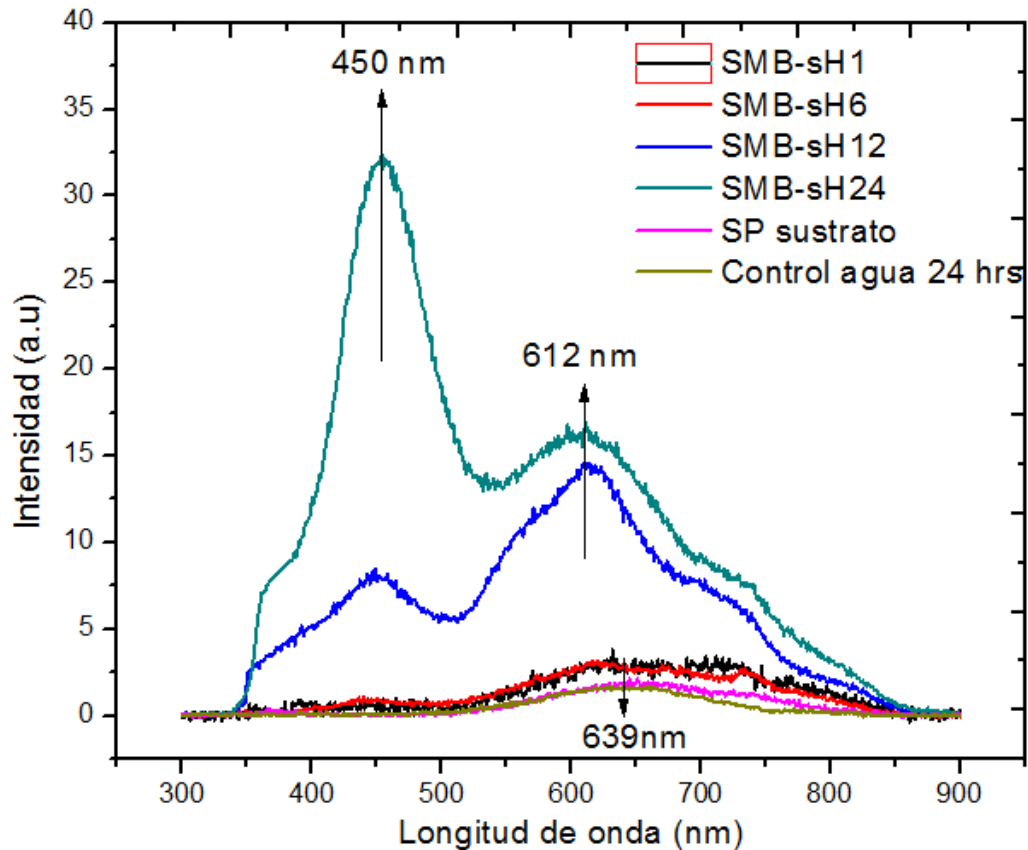


Figura 3.14 Espectros de fotoluminiscencia de las muestras tipo SMB-sH. Muestras sin Trifosfatos de sodio

En las figuras 4.14 y 4.15 los espectros de fotoluminiscencia muestran dos bandas de emisión al igual que las muestras SMA, la diferencia radica en que la banda de emisión de Silicio poroso es más intensa y hacia longitudes de onda mayor en comparación con las muestras SMA, los espectros de la figura 3.14 que son los sustratos de silicio poroso SMB en reacción sin Trifosfatos muestra que a 1 y 6 horas, la emisión debida a defectos de ZnS aparece con poca intensidad y la banda debida al silicio poroso incrementa poco su intensidad con respecto al sustrato inicial, sin embargo a las 12 y 24 hrs se define claramente la emisión de ZnS en 450nm, de igual manera la intensidad en la emisión debida al silicio poroso se incrementa de una

+

manera considerable y encontramos su máximo en 612 nm, existe un desplazamiento de esta banda hacia las longitudes de onda mas corta, este desplazamiento es de 45nm aproximadamente.

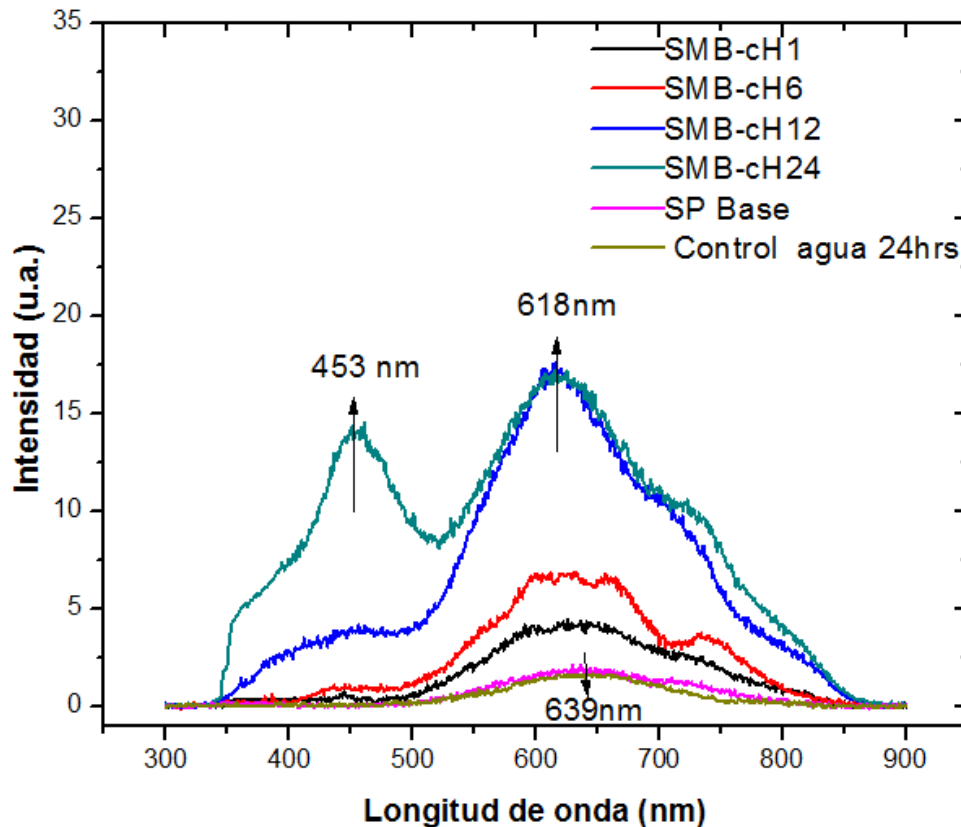


Figura 3.15 Espectros de fotoluminiscencia de las muestras tipo SMB-cH. Muestras con trifosfatos de sodio como pasivante.

En la figura 3.15 se observan las muestras SMB pero ahora con trifosfatos de igual manera que en las muestras SMB-sH la banda debida a ZnS se define a las 12 y 24 hrs y la banda de emisión debida al silicio poroso alcanza su máximo a las 12 y 24 hrs en una longitud de onda de 618nm, al igual que las muestras SMA el corrimiento de la banda de silicio poroso hacia longitudes de onda menor se reduce cuando se usan los trifosfatos, la razón del incremento en la emisión del silicio la atribuimos a la reducción del



+

tamaño de cristal en el silicio poroso, y el incremento en la banda de emisión de los defectos de ZnS la podemos atribuir a un incremento en las nanopartículas de ZnS en cada una de las muestras según se incrementan los tiempos.

3.3.3 Resultados de reflectancia.

Haciendo una comparación entre el espesor óptico de las diferentes muestras podemos saber si hubo formación de nanopartículas de ZnS dentro de la monocapa de silicio poroso (Gauglitz G, 1993)

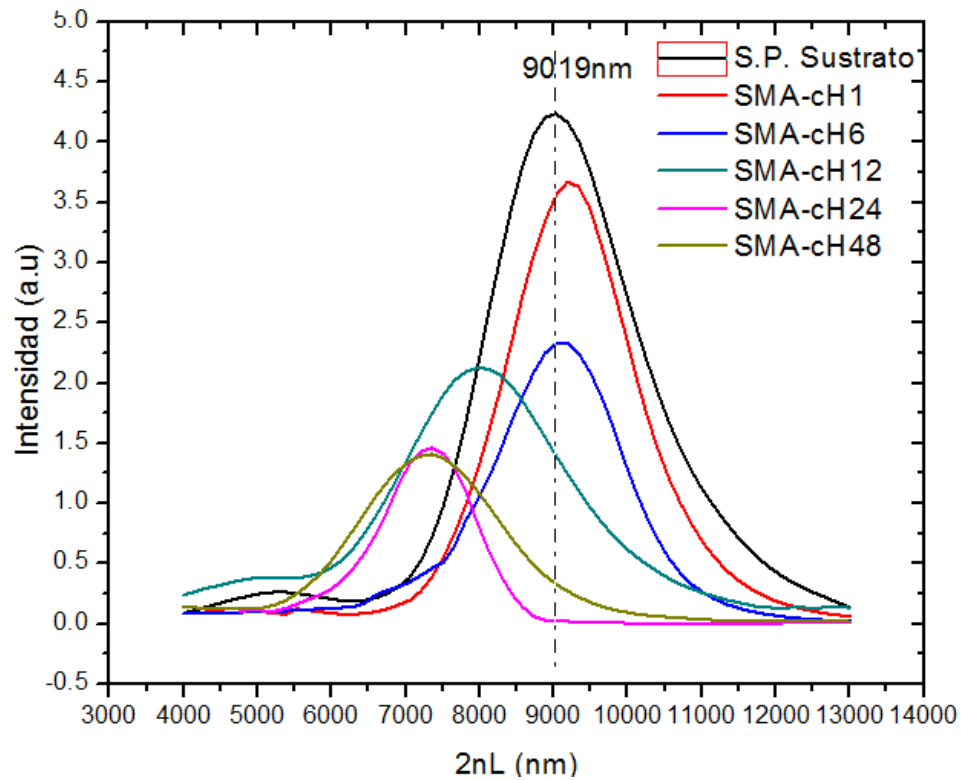


Figura 3.16 Comparación de los picos de FFT de la serie de muestras SMA-cH



+

La figura 3.16 muestra la comparación de la FFT de la serie de muestras SMA-cH en ella podemos observar cómo cambia el espesor óptico de la monocapa de silicio poroso con el cambio de los tiempos de reacción. El espesor óptico de referencia es el OT del sustrato de Silicio poroso sin nanopartículas de ZnS el cual para esta muestras esta en 9019nm con respecto a este valor podemos observar que los valores del OT de las muestras a 1hr y 6hrs reflejan un claro desplazamiento hacia longitudes de onda mayores, lo que indica que hay formación de nanopartículas de ZnS dentro de la matriz de silicio poroso, a 1 hora vemos un mayor desplazamiento alrededor de los 9300nm y a 6hrs el OT está cercano a 9100nm. Estas dos muestras nos indican que el índice de refracción de la muestra aumento por lo tanto podemos decir que tenemos incorporación de ZnS (Claudia Pacholsky et al.2005) Sin embargo las muestras de 12hrs, 24hrs y 48hrs tienen un OT menor a los 8000nm, esto va en relación inversa a lo que esperábamos.

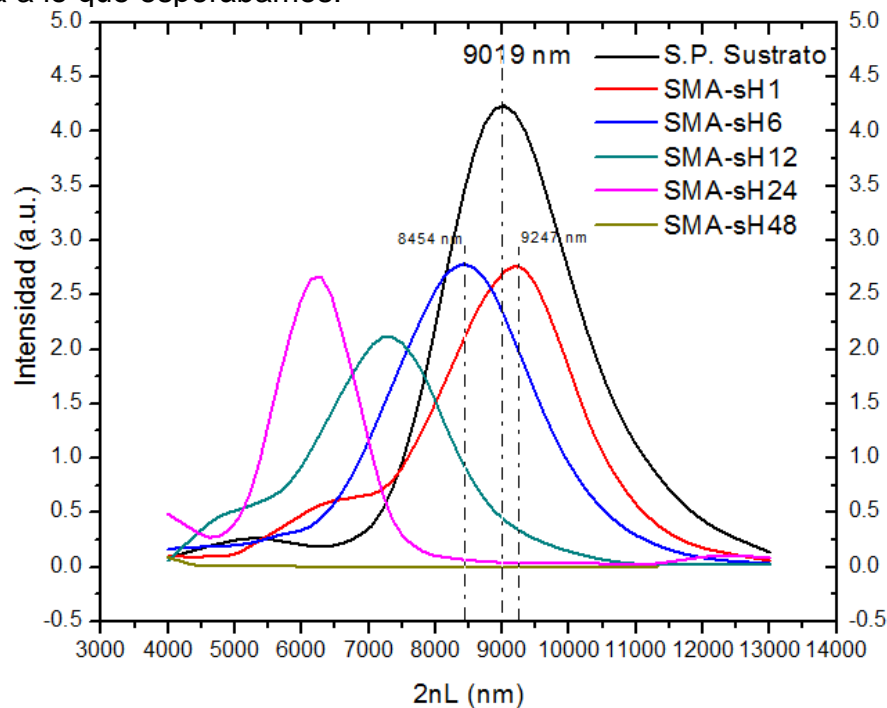


Figura 3.17. FFT de la serie de muestras SMA-sH.



+

Los picos de FFT de las muestras SMA-sH que se muestran en la figura 3.17 nos enseñan que las obleas de Silicio poroso sin Trifosfatos de sodio tienen menor incorporación de nanopartículas, solamente a una hora se observa un desplazamiento de la señal de FFT mayor a los 9019nm, el resto de las muestras tienen un OT menor a los 9019 lo que indica que no hay incorporación de nanopartículas o que de alguna manera existe mayor cantidad de aire en la sección de la estructura que se midió (W.theiss.1994) el corrimiento hacia longitudes de onda menor lo podemos explicar al ver las imágenes del SEM de la siguiente sección en la cual observamos fracturas en la estructura porosa.

Haciendo una comparación de las últimas dos figuras que corresponden al mismo sustrato, pero en diferentes condiciones de síntesis de nanopartículas, podemos observar que las muestras que contienen el pasivante en la síntesis muestran una mayor incorporación según los OT, esto nos sugiere que el Trifosfato de sodio está haciendo su función, ya que al inhibir el crecimiento esperaríamos mayor cantidad de nanopartículas dentro de la matriz de silicio poroso.



+

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

4.1 Conclusiones

1. Es posible sintetizar nanopartículas de ZnS dentro de Silicio poroso mediante la técnica de precipitación química.
2. Las Nanoestructuras de ZnS-PS formados por el método de precipitación química revelan la presencia de dos intensas bandas de fotoluminiscencia en donde se integran las propiedades ópticas de PS y ZnS. El resultado de la contribución de las propiedades individuales de cada uno de los componentes como son la emisión azul y verde del ZnS y emisión roja del SP se manifiestan en la amplia cobertura del rango visible del espectro electromagnético lo que nos indica que variando las condiciones de formación de nanocompuestos de ZnS/SP ejemplo el tiempo de inmersión y porosidad del sustrato se puede llegar a la emisión de luz blanca. Lo cual hace a este nanocompuesto un candidato para su aplicación en dispositivos de emisión de luz blanca.

4.2 Recomendaciones

En base a lo obtenido en este trabajo es recomendable realizar la síntesis química con soluciones que tengan menor tensión superficial a la del agua, o bien agregar algún surfactante que pueda disminuir la tensión superficial del agua, de manera que garantice la introducción total de la solución de síntesis en la profundidad de los poros de Silicio.



+

REFERENCIAS

- A. Borghesi, A. Sassella, B. Pivac and L. Pavesi, "Characterization of porous silicon inhomogeneities by high spatial resolution infrared spectroscopy", *Solid State Communications* 87, 1 (1993).
- Aboundi A., M. Diblasio, D. Bouchara, Reflectivity and photoluminescence measurements in ZnS epilayers grown by metal organic chemical-vapor deposition, *Phys. Rev. B* 50, (1994) 11677 – 11683.
- Al-Bahar and Y. Nemirovsky, A Novel Technique to Form a Porous Silicon Layer with no Backside Contact by Alternating Current Electrochemical Process, *Appl. Physics Letters*, Vol. 77, No. 2, (2000), pp. 208-10.
- Bruggeman D.A.G. (1935) "Berechnung verschiedener physikalischer Konstantenvon heterogenen Substanzen", *Ann. Phys. (Leipzig)* 24, 636-679.
- C. Ortega, J. Siejka, and G. Vizkelethy, *Nucl. Instrum. Methods.* 45, 622 (1990).
- C. Peng and P. M. Fauchet, The Frequency Response Of Porous Silicon Electroluminescent Devices," *Appl. Phys. Lett.* 67, 2515-2517 (1995).



+

- Canham L.T (1990) "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers". App. Phys. Lett. 57 (1990) 1046.
- Cullis A. G. and Canham L. T. and Calcott P. D. J. (1997). "The structural and luminescence properties of porous silicon". J. Appl. Phys. 82, 909.
- Denzler D., M. Olschewski and K. Sattler, Luminescence studies of localized gap states in colloidal ZnS nanocrystals, Journal of applied physics, 84 (5) (1998) 2841-2845.
- F. Teng, Z. Tian, G. Xiong, Z. Xu, Catal. Today 93–95 (2004) 651.
- Faivre C, Bellet D and Dolino G 1999 Eur. Phys. J. B 7 19.
- Feng Wei, Guicun Li, Zhikun Zhang; Hydrothermal synthesis of spindle-like ZnS hollow nanostructures, Materials Research Bulletin 40, (2005) 1402-1407.
- Halimaoui A., "Porous silicon formation by anodization", in Properties of Porous Silicon. Canham, L. T., Institution of Engineering and Technology, London (1997), pp. 12–22.
- Hao Tang, Guoyue Xu, Luqian Weng, Lijia Pan, Ling Wang, Luminescence and photophysical properties of colloidal ZnS nanoparticles, Acta Materialia 52 (2004) 1489-1494.
- Hu Jin-Song, Ren Ling-Ling, Guo Yu-Guo, Liang Han Pu, Cao An-min, Wan Li-Jun and Bai Chun-Li, Mass Production and High Photocatalytic Activity of ZnS Nanoporous Nanoparticles, Angewandete Chemie, 44 (2005) 1269-1273.
- J. Rouquerol et al. (1994). "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)" (free download pdf). Pure & Appl. Chem 66 (8): 1739–1758.



+

- J. Xiang, W. Lu, Y. Hu, Y. Wu, H. Yan, and C.M. Lieber, "Ge/Si nanowire heterostructures as high-performance field-effect transistors," Nature 441, 489(2006).
- Kar Soumitra, Chaudhuri Subhadra, Synthesis and optical properties of single and bicrystalline ZnS nanoribbons Chem. Phys. Lett. 414, (2005) 40-46.
- Khedr M.M. Abo-Hassan, M.R. Muhamad, S. Radhakrishna, Optical characteristics of ZnSSxSe1-X thin films prepared by electron beam evaporation, Thin Solid Films 491 (2005) 117-122.

- Kim K H , Bai G, Nicolet MA , et al . J . Appl . Phys. , 1991 , 69 :2201 -2205.
- L. Pavesi and V. Mulloni (1998) " All porous silicon microcavities: growth and physics" J. Lumin. 80, 43-52.
- L. Pavesi, V. Mulloni. J. luminiscense (1999) 80, 43.
- Lehmann V and Föll H 1990 J. Electrochem. Soc. 137 653.
- Lehmann V., U. Gosele(1991) "Porous silicon formation: A quantum wire effect" Appl. Phys. Lett.58,856 (1991).
- Linnros J. and Lalic N. (1995) "High quantum efficiency for a porous silicon light emitting diode under pulsed operation"Appl. Phys. Lett. 66, 3048.
- M. Servidori, et all (2001). Solid State Commun., 118, 85
- M.S. Salem, M.J. Sailor, T Sakka and Y. H. Ogata. "Electrochemical preparation of rugate filter in silicon and its deviation from the ideal structure" Journal Applied Physics 101,(2007)
- Mandal S.K., S. Chaudhuri, A.K.Pal, Optical properties of nanocrystalline ZnS films prepared by high pressure magnetron sputtering, Thin Solid Films, 350, (1999), 209-213.



+

- Mu J., D.Gu, Z. Hu, Synthesis and stabilization of ZnS nanoparticles embedded in silica nanospheres, *Applied Physics A*, 80 7 (2005) 1425-1429.
- Ossicini S., Pavesi L. and Priolo F. (2003) "Light emitting Silicon for microphotronics". *Phys. Rev. Lett.*, 452, 63.
- Parkhutik V.P., in Z.C. Feng and R. Tsu, porous silicon, world scientific, singapore, 1994 pp. 301-328.
- Pavesi L., (1997) *Riv. Nuovo Cimiento*. Vol 20. Num.10.
- Qadri S. B., E. F. Skelton, D. Hsu, A. D. Dinsmore, J. Yang, H. F. Gray, and B. R. Ratna, Size-induced transition-temperature reduction in nanoparticles of ZnS, *Phys. Rev. B* 60, (1999) 9191-9193.
- Said Hamad and C. Richard A. Catlow "Structure and Properties of ZnS Nanoclusters " *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 2703-2709.
- Searson P C 1991 Porous silicon membranes *Appl. Phys. Lett.* 59 832-3.
- Stephan Frohnhoff*, Michael G. Berger *Advanced Materials* Volume 6, Issue 12, pages 963-965, December 1994.
- T. Unagami and M. Seki: *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 1339.
- Toshima Naoki and Yonezawa Tetsu, Bimetallic nanoparticles –novel materials for chemical and physical application, *New J. Chem.*, (1998) 1179-1201.
- Tsybeskov, L., Duttagupta, S. P., Hirschman, K. D. & Fauchet, P. M. in *Advanced Luminescent Materials* (eds Lockwood, D. J., Fauchet, P. M., Koshida, N. & Brueck, S. R. J.) 34-47 (Electrochemical Soc., Pennington, NJ, 1996
- Turco V. Liveri, M. Rossi, G.D'Arrigo, D. Manno, G. Micocci, Synthesis and characterization of ZnS nanoparticles in water/AOT/n-heptane microemulsion, *Applied Physics A*, 69, (1999) 369-373.



+

- Turner, D.R. (1958). Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 105, No. 7, pp. 402-408, ISSN 0013-4651.
- Uhlir A. (1956) "Asymmetry and the defect physics of ZnO". *Phys. Rev. B* 63(075205):1-7.
- V L Gayou, B. Salazar-Hernández, R Delgado Macuil, G Zavala, P Santiago and A I Oliva "Structural Studies of ZnS Nanoparticles by High Resolution Transmission Electron Microscopy " *Journal of Nano Research* Vol. 9 (2010) pp 125-132
- V. Chamard, G. Dolino, J. Stettner, "X-Ray Scattering Study of Porous Silicon Layers" *Physica B* **283** (2000) 135—138.
- Vial J.C. and Derrier J. (1995) "Porous silicon science and technology springer-Verlag Berling Heidelberg", New York.
- Wen-Hua Zhang, Jian-Lin Shi, Hang-Rong Chen, Zi-Le Hua, and Dong-Sheng Yan "Synthesis and Characterization of Nanosized ZnS Confined in Ordered Mesoporous Silica" *Chem. Mater.* 2001, 13, 648 - 654.
- Young-Zo Yoo, Toyohiro Chikyow, Masashi Kawasaki, takeyohi Onuma, Shigefusa Chichibu, hideomi Koinuma, Heteroepitaxy of hexagonal ZnS thin films directly on Si (111), *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) 7029-7032.
- Yuan Lu, Jianfeng Yang, Zhiliang Chen, Pinghu Du Fabrication of porous silicon nitride with high porosity by diatomite *Procedia Engineering*, Volume 27, 2012, Pages 787-792.



+



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS



SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO FCQel-CIICAp

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos, México, CP 62209
Tel. 01 (777) 329 70 84, ext. 6232,



Cuernavaca, Mor., a 16 de Octubre del 2013.

DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS
SRIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO FCQel-CIICAp
P R E S E N T E .

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada, **“SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE ZnS-PS”** que presenta el alumno **IRVING ALONSO ARIZA ROLDAN** para obtener el título de **MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS CON OPCIÓN TERMINAL EN TECNOLOGÍA DE MATERIALES.**

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. GONZALO GONZALEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	
DR. DARWIN MAYORGA CRUZ	Aprobado	
DRA. MARGARITA TECPOYOTL TORRES	Aprobado	
DR. VALENTIN LOPEZ GAYOU	Aprobado	
DRA. VIVECHANA AGARWAL	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LOS CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACION SERÁ CANCELADA.