



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACION EN CIENCIAS BASICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACION EN INGENIERIA Y CIENCIAS APLICADAS**

**Síntesis y caracterización de la aleación NiAl+Cu por
aleado mecánico, para posibles aplicaciones en
energías.**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERIA Y CIENCIAS APLICADAS**

Con opción terminal en tecnología de materiales.

MICA. MANUEL EDUARDO SERRANO NAVA

DIRECTORES:

Dr. ARTURO MOLINA OCAMPO

Dr. HORACIO MARTINEZ VALENCIA

SINODALES:

Dra. MARYNA VLASOVA

Dr. RENE GUARDIAN TAPIA

Dr. ISAI ROSALES CADENA

Dr. SERGIO A. SERNA BARQUERA

Dr. MYKOLA KAKAZEY

CUERNAVACA, MORELOS

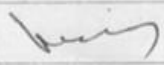

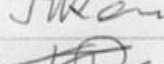

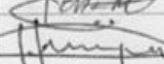
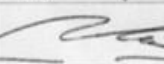

Agosto 2019

Cuernavaca, Morelos, a 28 de mayo de 2019.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
PRESENTE

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS "Síntesis y caracterización de la aleación NiAl+Cu por aleado mecánico, para posibles aplicaciones en energías" que presenta el alumno **Manuel Eduardo Serrano Nava**, para obtener el título de **Doctorado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas** con opción terminal en **Tecnología de Materiales**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DRA. MARYNA VLASOVA	Aprobado	
DR. SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA	Aprobado	
DR. MYKOLA KAKAZYEY	Aprobado	
DR. ISAÍ ROSALES CADENA	Aprobado	
DR. RENE GUARDIÁN TAPIA	Aprobado	
DR. HORACIO MARTÍNEZ VALENCIA (ICF, UNAM)	APROBADO	
DR. ARTURO MOLINA OCAMPO	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 LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

RESUMEN

Se sintetizó y caracterizó el compuesto $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{45}\text{Cu}_x$ por aleado mecánico mediante la adición de un material como el cobre en concentraciones de (0-5%). Se analizó la evolución de las partículas mediante microscopía electrónica de barrido, rayos x y micro dureza. Se obtuvieron partículas policristalinas de diámetro aproximado de 100 nm y cristalitas de alrededor de 14 nm. Con una mejora en la dureza del material. Además de analizar el comportamiento conductivo del material binario y ternario, con un decremento de la conductividad atribuido a un mayor desorden en la estructura cristalina del compuesto ternario.

ABSTRACT

The $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{45}\text{Cu}_x$ compound was synthesized from initial elemental powders by mechanical alloying. The crystalline structure of NiAl modified by ternary addition of copper in 0 and 5 a.t.% concentration ratios are studied. The evolution of the powder particles produced by mechanical alloying was studied by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and microhardness measurements. The mechanical alloying resulted in the formation of nanocrystalline $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{45}+\text{Cu}_5$ compound with a grain size of 14 nm. The $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{45}+\text{Cu}_5$ compound showed microhardness value of 320 Hv. The conductivity of the material was studied in the binary and ternary alloys, showing a decrement on the ternary material, this due the low value of long ranger order parameter.

CONTENIDO

1	CAPITULO I	1
I	Antecedentes	1
1.1	Silicio Cristalino	1
1.2	Silicio Poroso	1
1.2.1	Formación de Silicio Poroso	3
1.2.2	Factores que afectan la morfología del Silicio Poroso.	6
1.2.3	Partículas de Silicio Poroso	11
1.3	Óxido de Zinc (ZnO).....	12
1.3.1	Estructura Cristalina.....	12
1.3.2	Defectos cristalinos.....	13
1.4	Cadmio Teluro (CdTe)	13
1.5	Nano compuestos para emisión blanca:.....	14
1.6	Hipótesis.....	15
1.7	Objetivo General	15
1.8	Objetivos particulares.....	15
1.9	Justificación.....	15
2	CAPITULO 2	16
2.1	SINTESIS.....	16
2.1.1	Nano partículas de Silicio poroso.....	16
2.1.2	Síntesis del ZnO	17
2.1.3	Síntesis de partículas de Cadmio Teluro	18
2.2	Fabricación de multicapas	20
2.2.1	Depósito de películas delgadas sobre sustrato de silicio/vidrio.....	20
2.3	CARACTERIZACION.....	21
2.3.1	Microscopio electrónico de Barrido (SEM)	21
2.3.2	Dispersión dinámica de la luz (DLS)	23
2.3.3	Espectroscopia de Fluorescencia	25
2.3.4	Espectroscopia UV-Visible.....	26
2.3.5	Cátodoluminiscencia	27
3	CAPITULO 3	29

3.1	Nano partículas de Silicio poroso.....	29
3.1.1	Caracterización de nano partículas de silicio poroso.....	29
3.1.2	Oxidación de nano partículas de silicio poroso.....	30
3.1.3	Oxidación en Bórax	30
3.2	OXIDO DE ZINC.....	33
3.2.1	Fotoluminiscencia	33
3.3	Cadmium Telluride (CdTe)	34
3.3.1	Morfología.....	34
3.3.2	Composición.....	34
3.3.3	Caracterización Óptica	35
3.3.4	Concentración	36
3.4	Compuestos luminiscentes	36
4	CONCLUSIONES.....	42
5	Trabajos futuros.....	44
6	APENDICES	45
6.1	Ensayos biológicos preliminares	45
7	BIBLIOGRAFIA.....	47

Lista de Figuras

Fig. 1: Esquemático de celda electroquímica de síntesis silicio poroso (adaptado de ref. 7).	4
Fig. 2: Representación esquemática de la reacción síntesis silicio poroso (adaptado de ref. 22)	5
Fig. 3: Representación esquemática del mecanismo de inicio y propagación del poro dentro del silicio (Pavesi L, 1997)	6
Fig. 4: Esquemático del proceso de levantamiento de capa porosa; Sailor, M. J. Porous Silicon in Practice (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2012).	11
Fig. 5: Representación esquemática de la síntesis de nanopartículas de silicio poroso; Sailor, M. J. Porous Silicon in Practice (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2012).....	16
Fig. 6: Representación esquemática de la síntesis de ZnO; L. Znatdt. Material science and engineering B 174(2010)18-30.	17
Fig. 7: Fotografía del arreglo experimental para la síntesis de nanopartículas de CdTe	18
Fig. 8: Fotografía de nanopartículas de CdTe de distintos tamaños expuestas a luz natural	19
Fig. 9: Fotografía de nanopartículas de CdTe de distintos tamaños expuestas a luz UV	19
Fig. 10 : Equipo para depósito de películas delgadas, Spin coater WS-650Hz-23.	21
Fig. 11: Diagrama esquemático de microscopio electrónico de barrido (adaptado de Wikipedia)	22
Fig. 12: Representación esquemática de la interacción del haz de electrones con una muestra solida (adaptado de Wikipedia)	22
Fig. 13: Diagrama esquemático de DLS Nano ZS90 (adaptado de Manual de usuario de NanoZS90).....	23
Fig. 14: Representación esquemática de la interacción del láser con partículas en suspensión (adaptado de manual de usuario).....	24
Fig. 15: Imagen representativa de una gráfica de tamaño de partícula medido por DLS	24
Fig. 16: Diagrama esquemático de un espectroscopio de fluorescencia (adaptado de Wikipedia)	25
Fig. 17: Ejemplo de un espectro de fotoluminiscencia de silicio poroso @ 365nm	26
Fig. 18: Diagrama esquemático de un espectroscopio UV-Visible, donde se muestra el arreglo de los componentes principales (adaptado de manual de fabricante).....	27
Fig. 19: Imagen realizada por FESEM de nanopartículas de silicio poroso a 30 kV donde se aprecia la polidispersidad en los tamaños de partículas	29
Fig. 20: Espectro de fotoluminiscencia de silicio poroso y silicio poroso oxidado con Bórax a una concentración de 10mM en función del tiempo, donde se muestra el incremento en el pico de PL para 1 min y su extinción para 10 min.....	31
Fig. 21: Oxidación de nanopartículas de silicio macroporoso en función del tiempo para una concentración de bórax de 10mM en solución acuosa. Se muestra el incremento en la intensidad de los picos de la luminiscencia del silicio poroso en 750 nm y el corrimiento hacia el azul del pico de luminiscencia debido a la oxidación.....	32

Fig. 22: Espectro de fotoluminiscencia de una película de ZnO depositada por spin coating sobre silicio cristalino, excitado con 265 nm, mostrando los dos picos característicos a 365 y 550 nm debido a defectos cristalinos y vacancias de oxígeno.	33
Fig. 23 : (Izq.) Espectro de transmitancia de una película delgada de ZnO depositada sobre corning. (Der.) Tauc plot: Espectro absorbancia, donde es posible obtener la banda prohibida de energía de una película delgada de ZnO sobre corning	33
Fig. 24 : Imagen de STEM de nanopartículas de CdTe Rojas.....	34
Fig. 25 : Imagen de STEM de nanopartículas de CdTe verdes	34
Fig. 26: (Izq.) EDX de nanopartículas de CdTe recién preparada (Der.) EDX de CdTe tras eliminar las sales residuales producidas durante la síntesis.....	35
Fig. 27: Espectros de absorbancia y PL de nano partículas de CdTe, mostrando un corrimiento hacia el rojo en ambos casos de acuerdo al incremento de diámetro promedio de las partículas (abs , indicado con A y PL indicado con P)	35
Fig. 28: Efecto de tratamiento térmico: CL de multicapa de ZnO-pSi-ZnO horneada a 300° por una hora comparado con la muestra de referencia	37
Fig. 29: Efecto tratamiento térmico: PL de multicapa de ZnO-pSi-ZnO horneada a 300° por una hora comparado con la muestra de referencia	37
Fig. 30 : CL de arreglo multicapa de ZnO-pSi sin hornear. La serie negra muestra el comportamiento de una capa de nanopartículas de silicio poroso entre dos capas de ZnO. Las líneas verdes representan la deconvolución de los máximos, siendo estos los picos característicos del ZnO en 365 nm y en 500 nm, mientras que el de silicio poroso se encuentra en 730 nm.....	39
Fig. 31: PL del compuesto de ZnO-pSi @ 365 nm para el mismo arreglo multicapa mostrado en la fig. 30.....	40
Fig. 32: CL (izq) y PL (der) de multicapa de ZnO-CdTe.	41
Fig. 33: Efecto de nanopartículas de CdTe (verdes) sobre viabilidad celular de HEPG2	45
Fig. 34: Efecto de nanopartículas de CdTe (rojas) sobre viabilidad celular de Hep2.....	45
Fig. 35: Efecto de nanopartículas de CdTe (verdes) sobre la viabilidad celular.....	46
Fig. 36: Efecto de nanopartículas de CdTe (rojas) sobre viabilidad celular	46

1 CAPITULO I

I ANTECEDENTES

1.1 Silicio Cristalino

El Silicio es un elemento químico, del grupo 4. Es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre después del oxígeno. El silicio es un semiconductor con una brecha indirecta de energía de 1.12 eV (300 K) [1]. Una forma de superar la baja probabilidad intrínseca es introducir pequeñas cantidades de impurezas ya sean de “tipo p” o “tipo n”. Otro camino es fabricar una estructura de Silicio (Si) lo suficientemente pequeña para aprovechar los efectos confinamiento cuántico en la estructura con lo cual puede presentar luminiscencia.

1.2 Silicio Poroso

El silicio poroso fue descubierto accidentalmente en los laboratorios Bell a mediados de los años 50 ellos estaban tratando de desarrollo un proceso de electro pulido para obleas de silicio para usar en circuitos micro electrónicos, bajo ciertas condiciones la oblea no se disolvía de manera uniformemente y en lugar de eso aparecían huecos en la dirección de propagación primaria $\langle 100 \rangle$ (Uhlir, A. 1956) [2].

En la décadas de los 1970 y 1980 surgió cierto interés en material debido a su elevada superficie de área que resulto ser útil para el estudio espectroscópico del silicón cristalino. El interés en el silicio poroso y particularmente en su nano estructura tuvo auge en los 90 cuando en la universidad de Duke, Lehmann, V., and Gösele, U. (1991) [3] identificaron efectos de confinamiento cuántico en los espectros de absorción del silicio

poroso de manera casi simultánea Canham, L.T. (1990) [4] en Inglaterra reporto fotoluminiscencia en el espectro rojo-naranja del silicio poroso.

El efecto del confinamiento cuántico surge cuando los poros se vuelven tan extensos como para sobre ponerse unos a otros generando filamentos de silicio a escala nanométrica [5]. Como es de esperarse la relación del confinamiento cuántico en la fotoluminiscencia del color rojo al verde ocurre a energía que son significativamente mayores que el ancho de banda prohibida energético del silicio cristalino (1.1eV) [6].

Debido a su emisión en luz visible, el silicio poroso su gran superficie de área tamaño de poro controlable y una superficie químicamente a fin, se probó para muchas aplicaciones como interruptor opto electrónicos, displays y láseres. Esto despertó gran interés porque se encontró que el silicio poroso emite luz eficientemente en el rango visible y a temperatura ambiente. Pavesi, L. (1996) [7].

Por otra parte el silicio poroso ha demostrado su biocompatibilidad in-vitro e in-vivo [8], así como su eliminación vía renal [9] [10]. Siendo una propiedad muy interesante para utilizar el material como un vehículo de transporte a escala nanoscópica de fármacos o partículas terapéuticas [11] [12] [13]. En el ámbito de la posible aplicación de las partículas de silicio poroso en biomedicina requiere prestar atención a la morfología de tales partículas [14].

Una característica importante del silicio poroso como material nanoescala con aplicaciones biomédicas es que además de poder usar los poros como transporte de otras partículas en su interior, esto gracias a que

ha sido demostrada su biocompatibilidad [15] y a su biodegradabilidad [16]. El silicio poroso puede ser funcionalizado en su estructura externa, esto es mejorar su especificidad a la hora de ser introducido al cuerpo del paciente [17].

Otra área de investigación con potencial de uso biomédico es la creación de sensores basados en microfluidica, para ensayos moleculares para detección de marcadores específicos como para el caso del cáncer [18]. También se han estudiado las posibilidades de usar el silicio poroso como un soporte para realizar ingeniería de tejidos [19].

1.2.1 Formación de Silicio Poroso

El silicio poroso es obtenido de un ataque electroquímico a obleas de Silicio cristalino. Para su elaboración no se requiere de un equipo muy sofisticado. La técnica más común de fabricación es la anodización electroquímica que como su nombre lo dice, consiste en una reacción electroquímica de Si en una solución de ácido fluorhídrico (HF), [20] donde la oblea de Silicio funciona como ánodo en una celda electroquímica hecha de teflón (material resistente al HF) y el cátodo puede ser un metal como el platino, aluminio, cobre etc. El proceso de crecimiento de poro (espesor y porosidad) es obtenido controlando la corriente anódica o el potencial. Es recomendable trabajar con corriente constante, porque permite tener mejor control del espesor y la porosidad, así como la reproducibilidad de las capas de silicio poroso [21].

Un dispositivo típico y sencillo que puede ser usado para producir silicio poroso es el mostrado en la figura 1. Una oblea de silicio cristalino es colocada como el ánodo de la celda electroquímica. El cátodo es un alambre

platino; el electrolito se encuentra contenido dentro de la celda electroquímica.

El material que forma la celda electroquímica es de teflón ya que es altamente resistente al ácido [22]. El silicio cristalino es completamente aislado mediante un empaque y tornillos de sujeción para evitar que el electrolito fugue de la celda. Al pasar una corriente eléctrica del orden de miliamperios a través de la celda electroquímica, comienza el ataque químico, formándose poros en la oblea de silicio cristalino y dejando una estructura densa en canales que penetran profundamente en el interior de la oblea, lo que se conoce como silicio poroso.

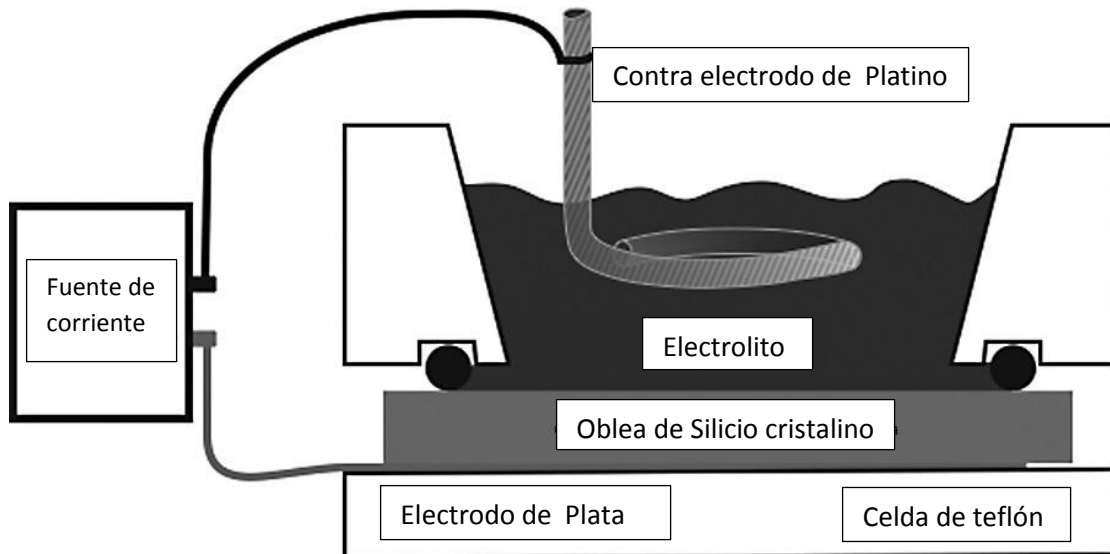


Fig. 1: Esquemático de celda electroquímica de síntesis silicio poroso (adaptado de ref. 7)

Lehmann y Gösele (V. Lehmann et al. 1991) han propuesto el mecanismo de disolución más aceptado por la comunidad científica. Está basado en un esquema de oxidación de los enlaces superficiales, con captura de huecos y una subsiguiente inyección de electrones, los cuales inducen estados de oxidación divalentes. Este mecanismo de disolución de Silicio en HF se lleva a cabo como se muestra en la siguiente Figura 2.

La reacción completa de la disolución de Silicio puede ser expresada como sigue (Sailor M. J et al., 1996):

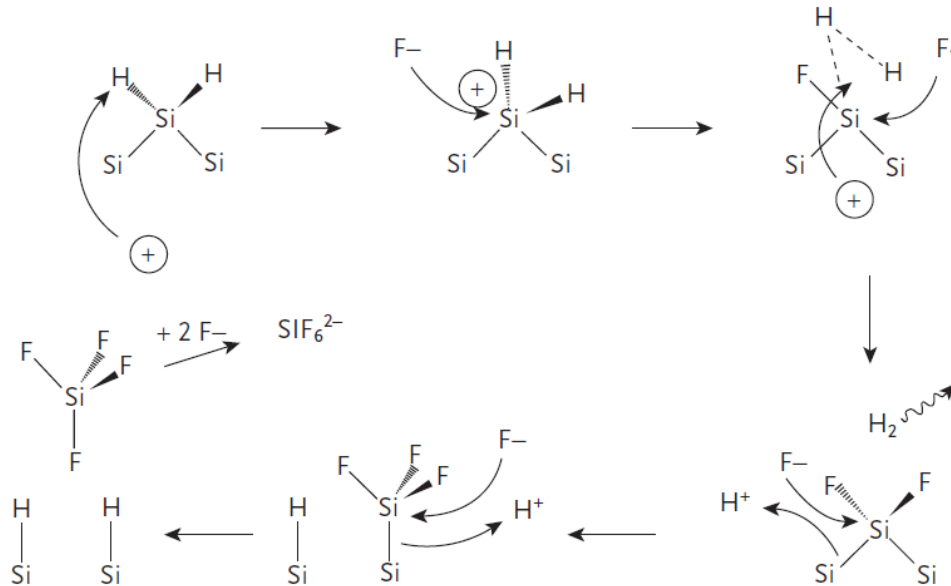
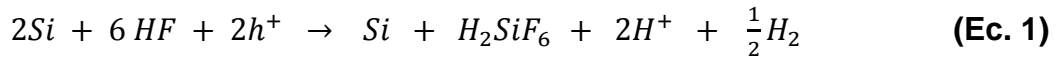


Fig. 2: Representación esquemática de la reacción síntesis silicio poroso (adaptado de ref. 22)

1) Ataque de un ion fluoruro sobre un enlace Si-H.

2) Segundo ataque por un ion fluoruro acompañado de evolución hidrógeno y la captura de un electrón dentro del sustrato.

3) El HF ataca a los enlaces traseros Si-Si. Los átomos de H y una molécula de tetra fluoruro de Silicio.

4) El tetra fluoruro de Silicio reacciona con dos moléculas de HF para obtener H_2SiF_6 (ácido hexafluoro de silicio) y después ionizarse.

La formación de Silicio poroso es un mecanismo auto-regulado, con el agotamiento de los huecos como el agente limitante. La reacción de disolución inicia en los defectos o irregularidades sobre la superficie del Silicio, los poros son formados y sus paredes son desgastadas hasta quedar sin huecos y la reacción prosigue en la punta del poro (Pavesi L, 1997) [23].

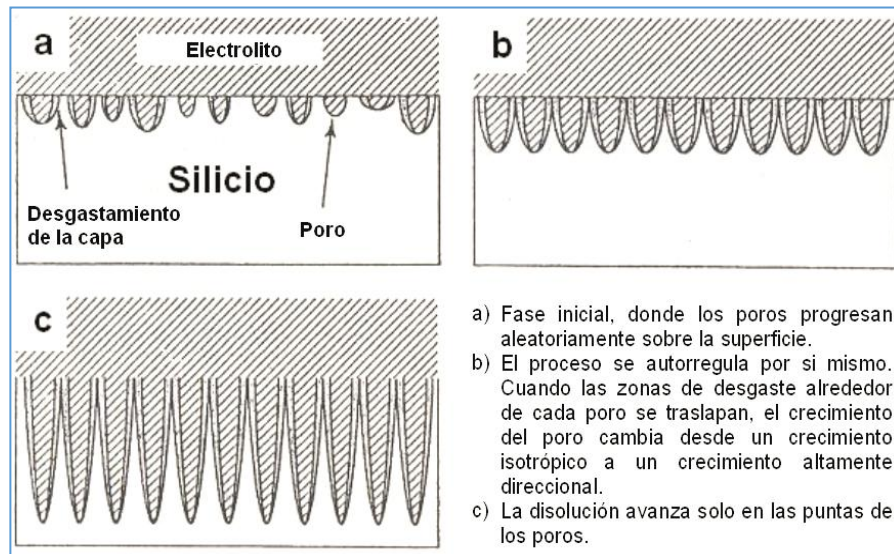


Fig. 3: Representación esquemática del mecanismo de inicio y propagación del poro dentro del silicio (Pavesi L, 1997)

1.2.2 Factores que afectan la morfología del Silicio Poroso.

Todas las propiedades físico-químicas del silicio poroso como espesor, porosidad, diámetro de poro y microestructura dependen de las condiciones de anodizado a las cuales se les exponga como la concentración de HF, densidad de corriente (dc), tiempo de ataque electroquímico, tipo de oblea, dopaje, temperatura, humedad y condiciones de secado (Cullis A. G. and Canham, 1997) [24].

A continuación se detallan los factores principales que afectan la morfología del Silicio poroso:

- 1.2.2.1 La concentración y composición del electrolito: El electrolito se compone de HF en solución acuosa diluida en etanol (C_2H_5OH) a diferentes concentraciones. El etanol es usado para reducir la tensión superficial [25]. Esto es muy importante para la homogeneidad lateral y la uniformidad de las capas de Silicio poroso. Además, durante la reacción hay liberación de hidrogeno, lo que ocasiona una superficie heterogénea; para mejorar la uniformidad de burbujas se opta por removerlas con la adición un agente químico que es el etanol (alrededor del 15% en volumen) al electrolito de HF.
- 1.2.2.2 Densidad de corriente (dc): La densidad de corriente en disoluciones electroquímicas, es uno de los parámetros que determinan la porosidad de las capas de Silicio poroso cuando las otras variables permanecen constantes. La densidad de corriente está determinada por la difusión de los iones de F^- o de los huecos. Para el caso en el que la densidad de corriente es alta, la difusión de los iones F^- a la interfaz es menor que el transporte de huecos.
- 1.2.2.3 Tiempo de ataque electroquímico: Los tiempos más largos de ataque llevan a capas más gruesas, pero para tiempos largos producen una anisotropía en el fondo de la capa debido a la acción química del electrolito que se introduce.
- 1.2.2.4 Resistividad: La porosidad, morfología y velocidad de ataque electroquímico durante el proceso de anodización del silicio dependen de la resistividad de la oblea, que es la cantidad de impurezas presentes en la oblea de Silicio.

1.2.2.5 Tamaño del poro

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 sensado y la biofiltración [26].

Su análisis de la distribución y tamaño es realizado con ayuda de un microscopio electrónico de barrido (SEM), de transmisión (TEM) y por microscopía electrónica de alta resolución (HRSEM), sin embargo estas técnicas no permiten un análisis valioso del tamaño promedio de poro en el área observada, ya que las mediciones son localizadas.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada IUPAC (por sus siglas en ingles), define intervalos de tamaño de poro los cuales exhiben propiedades de absorción características como se muestra en la tabla 1.

Tipo de poro	Ancho de poro
Microporo	≤ 2 nm
Mesoporo	2-50 nm
Macroporo	> 50 nm

Tabla 1: Clasificación de la International Union of Pure and Applied Chemistry

1.2.2.6 Porosidad

Una de las propiedades más importantes en la caracterización de Silicio Poroso es la porosidad, que es definida como la fracción de huecos dentro de la capa porosa contra el silicio al inicio. Generalmente la porosidad

se mide por la técnica de gravimetría [27] que implica la medida del peso al inicio de la muestra m_1 y el peso de la muestra después del ataque electroquímico m_2 , y después de que la capa porosa ha sido removida m_3 . A continuación se presenta la ecuación:

$$P = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \right) \times 100 \quad \text{(Ec. 2)}$$

El método de remoción de la capa consiste en la inmersión de la placa durante unos minutos en una solución acuosa de KOH, la cual remueve la capa de Silicio poroso sin reaccionar con el silicio cristalino inicial. Este método es aplicable cuando las capas son gruesas ($> 5\mu\text{m}$). Esto se debe a que la diferencia de masas es más grande que la cantidad de error inducida en las mediciones, y en capas delgadas la diferencia de masas es del mismo orden de magnitud del error en las mediciones, y el valor de la porosidad es erróneo.

1.2.2.7 Espesor

Otro punto importante por estudiar es el espesor de la capa porosa, la cual puede ser obtenida mediante un perfilómetro. En el caso de películas delgadas (por ejemplo 100 nm) pueden ser medidas directamente con una imagen de sección transversal de SEM.

1.2.2.8 Índice de Refracción

Para la aplicación de un material en óptica u optoelectrónica es esencial conocer su índice de refracción. Un método de evaluar el índice de refracción para una material tipo película consiste en la medición de las 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) [4]. La posición de la franja de interferencia máxima satisface que:

$$2nd\left(\frac{1}{\lambda_r} - \frac{1}{\lambda_{r+1}}\right) = 1 \quad \text{(Ec. 3)}$$

Donde n es el índice de refracción, d es el espesor de la capa, y λ_r es la longitud de onda correspondiente al r -ésimo máximo de reflectancia. Si el espesor de la capa es conocido independientemente, el índice de refracción es obtenido fácilmente de la ecuación 3 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.

El índice de refracción esperado para el silicio poroso es más bajo que el del bulto de Silicio (oblea) y disminuye con un incremento en la porosidad. Existen diferentes teorías como la del medio efectivo. Por ejemplo, la formula ampliamente usada de Bruggeman [28], la cual permite determinar el índice de refracción del Silicio poroso que consiste de la siguiente ecuación:

$$f \frac{\varepsilon - \varepsilon_{ff}}{\varepsilon + \varepsilon_{ff}} + (1 - f) \frac{\varepsilon_M - \varepsilon_{ff}}{\varepsilon_M + 2\varepsilon_{ff}} = 0 \quad \text{(Ec. 4)}$$

Donde f describe la fracción volumétrica (porosidad), ε y ε_M son las funciones dieléctricas del Silicio y del medio alojado (aire), y ε_{eff} es la función dieléctrica para el Silicio poroso.

1.2.3 Partículas de Silicio Poroso

Los micro- y nano-materiales de semiconductores, como el caso del silicio poroso poseen propiedades muy interesantes para las aplicaciones de emisión de luz [29], donde a través de oxidación, carbonización y horneado de distintas estructuras en silicio poroso obtienen espectros de emisión en toda la región visible.

De igual manera se ha optado por usar distintos semiconductores para generar la emisión blanca [30], donde se han usado ITO en conjunto con el silicio poroso para tal efecto. La obtención de silicio poroso en escalas nanoscopica puede conseguirse por diversos métodos, como son molino de bolas [31] y el de sonicado propuesto por Sailor, M. J. (1997) [32].

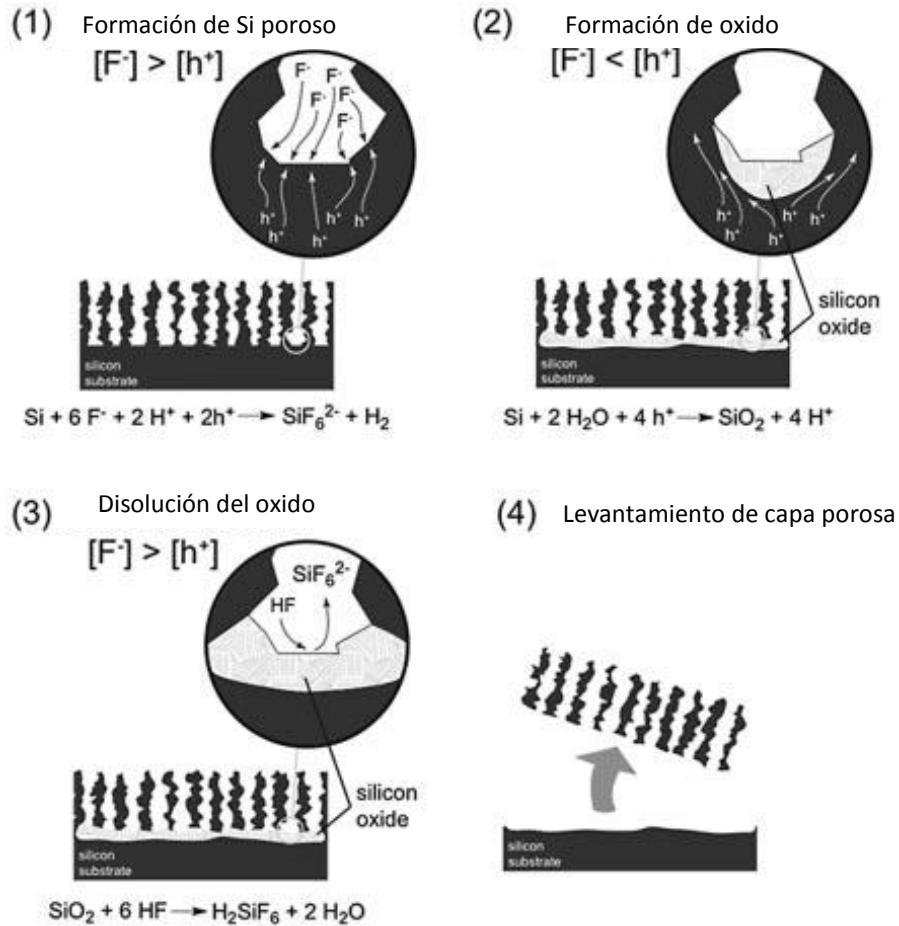


Fig. 4: Esquemático del proceso de levantamiento de capa porosa; Sailor, M. J. Porous Silicon in Practice (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2012).

1.3 Óxido de Zinc (ZnO).

El Óxido de Zinc es un semiconductor tipo n de la familia II-VI, su fórmula química es ZnO. Este material ha sido ampliamente estudiado durante mucho tiempo.

El ZnO tiene amplias ventajas tales como el alto efecto piezoeléctrico ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$, entre los más altos de todos los semiconductores), alta conductividad termal de $0.54 \text{ (Wcm}^{-1}\text{K}^{-1})$ (comparado con 0.5 de GaAs), larga energía de enlace de exciton de semiconductores II-VI y III-V (60meV), es incluso más resistente a la radiación que el GaN (arriba de 2MeV, 1.2×10^{17} electrones/cm⁻²) y tiene una movilidad de desplazamiento saturada a altos campos y a más altos valores que el GaN, lo cual hace que sea más atractivo para dispositivos de alta frecuencia [33].

1.3.1 Estructura Cristalina

El ZnO tiene como estructura cristalina más estable, la estructura hexagonal tipo wurzita. En dicha estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados para compensar sus repulsiones iónicas. Las estructuras cristalinas posibles en el ZnO son la wurzita, zinc-blenda y sal de roca; siendo la wurzita la estructura cristalina más estable y común para el ZnO ya que la estructura tipo zinc-blenda se puede estabilizar solamente cuando crece sobre sustratos cúbicos y la estructura tipo sal de roca (NaCl) se puede obtener solo a muy altas presiones.

Dicha estructura cristalina se puede describir como una combinación alternada de planos de átomos oxígeno y de planos de átomos de zinc apilados a lo largo del eje c, con un desplazamiento entre ellos de $0.38c$, siendo c su parámetro de red en la dirección vertical. Los valores de los

parámetros de red para dicho material, en condiciones normales de presión y temperatura, son $a = 3.253 \text{ \AA}$ y $c = 5.213 \text{ \AA}$.

1.3.2 Defectos cristalinos

Los defectos responsables de las emisiones en el ZnO son las vacancias de oxígeno (V_o), vacancias de zinc (V_{Zn}), antisitios de zinc (Zn_o), antisitios de oxígeno (O_{Zn}), oxígeno intersticial (O_i) y zinc intersticial (Zn_i) en posiciones octaédricas de la wurtzita. Por lo general, los defectos más comúnmente formados son las V_o en ZnO tipo-n, las V_{Zn} en ZnO tipo-p y los Zn_i en ambas conductividades [34].

1.4 Cadmio Teluro (CdTe)

El CdTe es un compuesto semiconductor del tipo II-VI, que forma un cristal semiconductor del tipo Zincblenda [1]. Los cristales semiconductores (frecuentemente conocidos como puntos cuánticos QD) ha generado un amplio interés debido a sus varias aplicaciones potenciales, como en optoelectrónica, fotovoltaica y marcadores biológicos por fluorescencia [35].

Las partículas de CdTe se han destacado recientemente como candidatas a ser usados en codificación óptica [36], debido a que su emisión de fluorescencia puede ser sintonizada en función del tamaño de las partículas y una sola longitud de onda puede ser usada para excitar simultáneamente partículas de CdTe de diferentes tamaños [37].

1.5 Nano compuestos para emisión blanca:

La emisión blanca es aquella que podemos percibir con nuestros ojo y que comprende la mayoría de las longitudes de onda de la luz visible. La obtención de materiales semiconductores compuestos que sean capaces de de generar dicha luz sería de gran utilidad en dispositivos optoelectrónicas, tales como interruptores y LED's.

La emisión de luz blanca se ha estudiado desde la perspectiva de la cátodoluminiscencia en diversos trabajos, donde estudian silicio y óxidos metálicos, demostrando que la luminiscencia proviene de la recombinación de los pares electrón-hueco en vacancias de oxígeno y defectos en el centro coordinado del silicio [38].

También se han realizado estudios con silicio poroso y sulfuro de Zinc (ZnS), presentando una emisión en el espectro visible [39], donde se deposita una película de ZnO sobre un sustrato de silicio poroso, sin embargo la caracterización por SEM muestra una serie de fracturas en la película de ZnO debido a las irregularidades en la superficie del silicio poroso.

1.6 Hipótesis

Mediante la adecuada sinergia de distintos semiconductores nanoestructurados se pueden conseguir nanomateriales luminiscentes de baja toxicidad y de bajo costo para sus aplicaciones biomédicas y emisión de luz blanca.

1.7 Objetivo General

Crear un arreglo multicapa de semiconductores nanoestructurados para posibles usos en biomedicina y emisión blanca

1.8 Objetivos particulares

- Sintetizar nano partículas de Silicio poroso
- Obtener luminiscencia de las partículas de Silicio poroso
- Estudiar la evolución de la luminiscencia de partículas submicrométricas de silicio poroso oxidación con bórax.
- Sintetizar Óxido de Zinc
- Sintetizar nano partículas de Cadmio Teluro.
- Estudiar la respuesta óptica por fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia de diferentes arreglos de multicapas de estos semiconductores para obtener la emisión blanca

1.9 Justificación

Además de obtener los materiales de bajo riesgo para salud, es necesario realizar estudios con materiales de bajo costo para emisión blanca. Ya que los usados actualmente son de riesgo para la salud. Además de que los semiconductores estudiados son capaces de retener su luminiscencia por un mayor tiempo que las usadas actualmente en la biomedicina.

2 CAPITULO 2

2 SINTESIS Y CARACTERIZACION

2.1 SINTESIS

2.1.1 Nano partículas de Silicio poroso

Las nanopartículas de Silicio poroso son obtenidas a través del ataque electroquímico de una oblea de Silicio cristalino de baja resistividad, 1-5 mOhms-cm, orientación <100> con el electrolito compuesto del HF: Etanol en proporción volumétrica de 3:1. Aplicando una densidad de corriente de 200 mA/cm². Después, se remueve la capa porosa del resto del silicio usando un electrolito de 1:10 en proporción volumétrica de HF: Etanol (ver fig. 5).

Estas partículas porosas son sonicadas en agua DI para fracturarlas hasta el tamaño deseado, en seguida son centrifugadas para remover residuos del sobrenadante y concentrar las partículas.

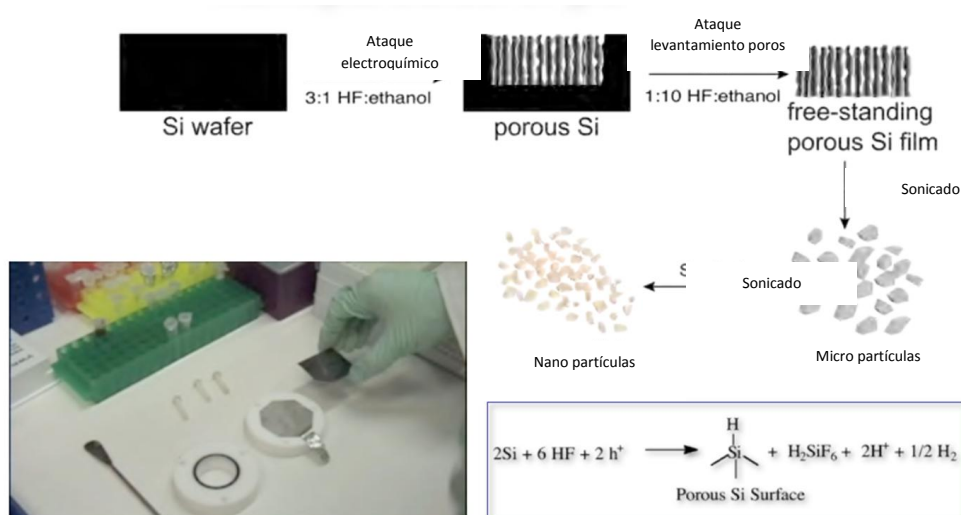


Fig. 5: Representación esquemática de la síntesis de nanopartículas de silicio poroso; Sailor, M. J. Porous Silicon in Practice (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2012).

2.1.2 Síntesis del ZnO

La síntesis del ZnO fue realizada a través de la técnica sol-gel, que se fundamenta en la reacción de un precursor, en nuestro caso, acetato de Zinc y monoetanolamine (ver fig. 6). La deposición de la solución de ZnO se realizó por spin coating, para formar capas homogéneas de aproximadamente de 20nm, de acuerdo a estudios previos de perfilometría, como los realizados por Kumar, Y., et al (2012) [40].

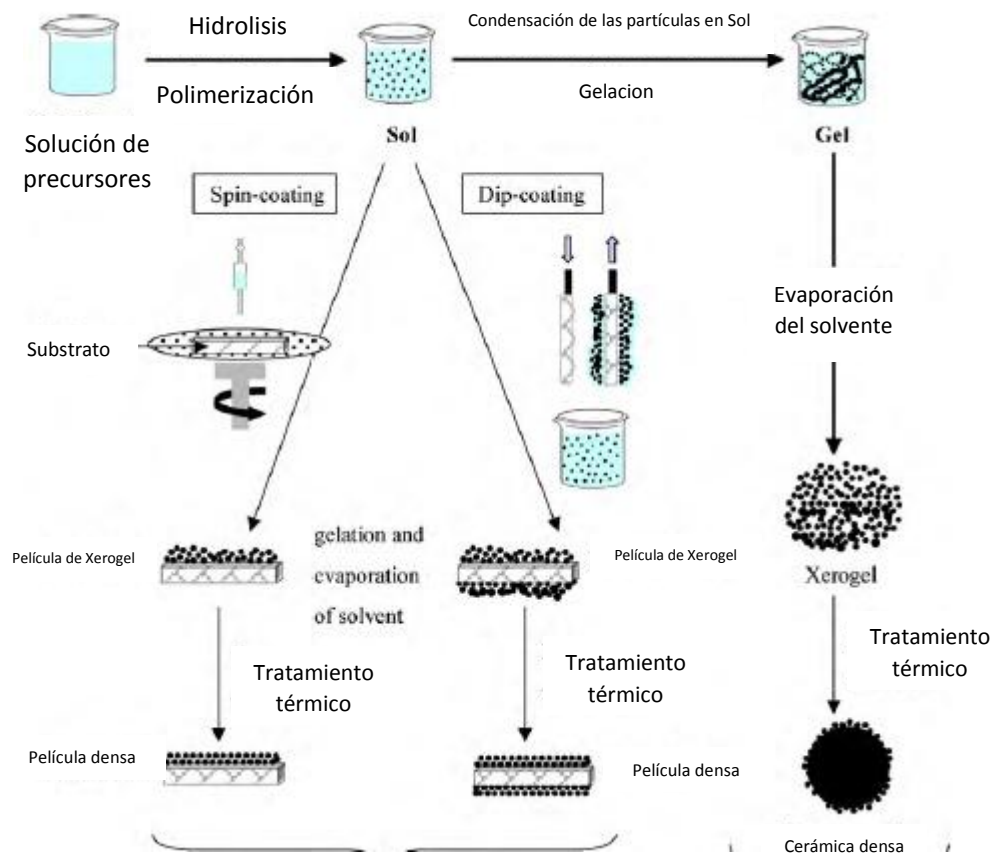


Fig. 6: Representación esquemática de la síntesis de ZnO; L. Znatdt. Material science and engineering B 174(2010)18-30.

2.1.3 Síntesis de partículas de Cadmio Teluro

La síntesis se realiza en un matraz tipo bola junto con una columna de condensación a una temperatura de 100° . Las sales precursoras presentes en la solución son: Teluro de Sodio y Cloruro de Cadmio, a temperatura de 100°C . La síntesis es controlada con un único parámetro, el tiempo de reacción. La síntesis se mantiene en agitación constante durante todo el proceso y con un flujo de agua en el condensador (ver fig. 7).

La nucleación es el proceso a través del cual se da el crecimiento de las partículas en la solución precursora. El proceso genera partículas que incrementan su diámetro en función del tiempo, desde las partículas azules de aproximadamente 3nm hasta las rojas de aproximadamente 10nm. Las partículas resultantes poseen una buena estabilidad en sus propiedades luminiscentes de hasta 6 meses.



Fig. 7: Fotografía del arreglo experimental para la síntesis de nanopartículas de CdTe

Una de las propiedades interesantes de las partículas de CdTe, es que presentan una intensa fotoluminiscencia intensa al ser irradiadas con luz UV (ver fig. 8 y 9). La coloración de las muestras varía de acuerdo al tamaño de partícula. Ya que refleja la luz de distintas longitudes de onda en cada tamaño, siendo apreciable para todos los colores del espectro visible.



Fig. 8: Fotografía de nanopartículas de CdTe de distintos tamaños expuestas a luz natural

La emisión de las partículas de CdTe en UV @ 365 nm mostrando la luminiscencia de los distintos tamaños de partícula. Con una eficiencia cuántica del orden de 20% [41].

También se han hecho algunos intentos de mejorar esa eficiencia a través de proveerlos de una capa protectora de ácido mercaptosuccinico, para que funcione como un surfactante en la solución [42].

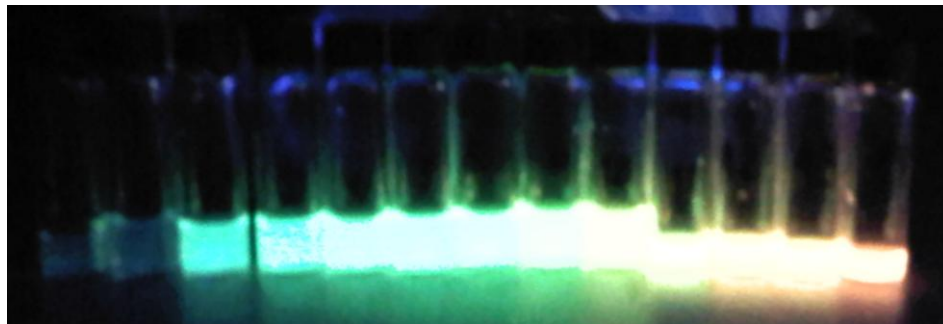


Fig. 9: Fotografía de nanopartículas de CdTe de distintos tamaños expuestas a luz UV

2.2 Fabricación de multicapas

2.2.1 Depósito de películas delgadas sobre sustrato de silicio/vidrio

La fabricación de las películas de los diversos materiales semiconductores, se realizó por el método de spin coating, que consiste en depositar bajos volúmenes de la muestra en solución, mientras que el sustrato gira en una centrifuga, distribuyendo el fluido de manera uniforme sobre la superficie del sustrato. Las revoluciones de operación y la viscosidad de la muestra influyen en el espesor de la película depositada [43]

Para la fabricación de las multicapas, se utilizó silicio cristalino de 1-5 m Ω .cm ya que no produce luminiscencia al ser irradiado con luz UV-Vis, ni al ser expuesta a un haz de electrones como sucede en la cátodoluminiscencia.

El depósito de las películas delgadas de fue hecho mediante la técnica Spin coating. El spin coating es un proceso utilizado para aplicar uniformemente películas delgadas sobre superficies. El equipo utilizado en esta parte del trabajo fue un Spin Coater WS-650Hz-23.

Dicha técnica consiste en inyectar la suspensión líquida de ZnO sobre la superficie de la muestra, mientras la muestra es girada a 500 rpm. Posteriormente se vierte la suspensión líquida de ZnO, de silicio poroso y de CdTe para después hacer girar la muestra a 3000 rpm y tener una mejor distribución de ZnO sobre la superficie de la muestra. El proceso de depósito se hace en vacío y manteniendo un flujo de Nitrógeno (N_2) a una presión de 65 bar (ver fig. 10).

Una vez hecho esto se toma la muestra y se coloca en una parrilla eléctrica para ser calentada a 100°C durante 3 minutos para eliminar el etanol/agua (líquido) existente en la solución depositada. El calentamiento es para evaporar el agua obtenida en la síntesis.



Fig. 10 : Equipo para depósito de películas delgadas, Spin coater WS-650Hz-23.

2.3 CARACTERIZACION

2.3.1 Microscopio electrónico de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de Barrido (**SEM**) es un microscopio electrónico que produce imágenes de una muestra escaneando su superficie con un haz de electrones enfocados. Los electrones interactúan con los átomos de la muestra produciendo señales que son portadoras de la información topográfica de la muestra así como de su composición. La topografía es producto de la combinación de posiciones entre el rayo de energía y el detector, siendo el detector de electrones secundarios el que genera la imagen de contrastes topográficos (ver fig. 11).

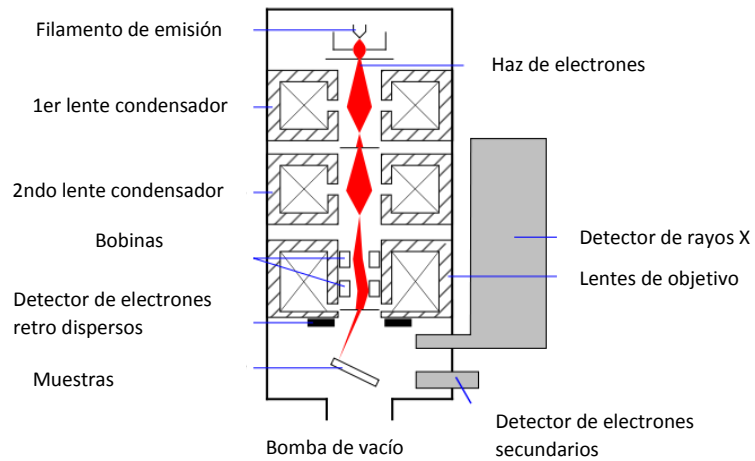


Fig. 11: Diagrama esquemático de microscopio electrónico de barrido (adaptado de Wikipedia)

También existe el detector de electrones retrodispersados que detecta los electrones que interactúan con la muestra a una mayor profundidad que los secundarios, proporcionando información relacionada a la composición de la muestra por contraste de densidad de los núcleos de los átomos de la muestra (ver fig. 12).

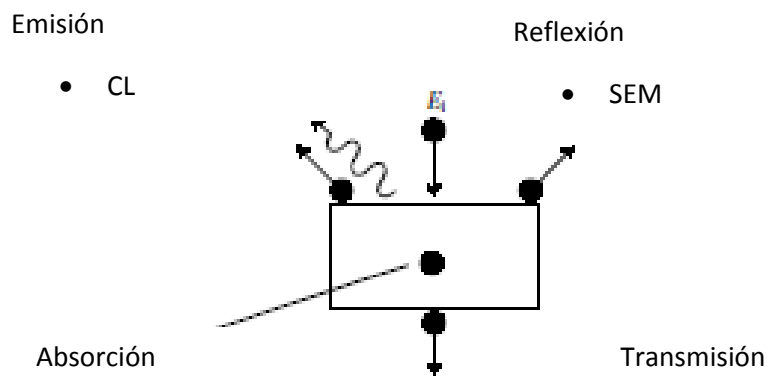


Fig. 12: Representación esquemática de la interacción del haz de electrones con una muestra sólida (adaptado de Wikipedia)

2.3.2 Dispersión dinámica de la luz (DLS)

Dispersión dinámica de la luz (DLS), es una técnica no invasiva utilizada para medir tamaños y distribución de tamaños de partícula, típicamente en la región submicrométrica y nanométrica (ver fig. 13).

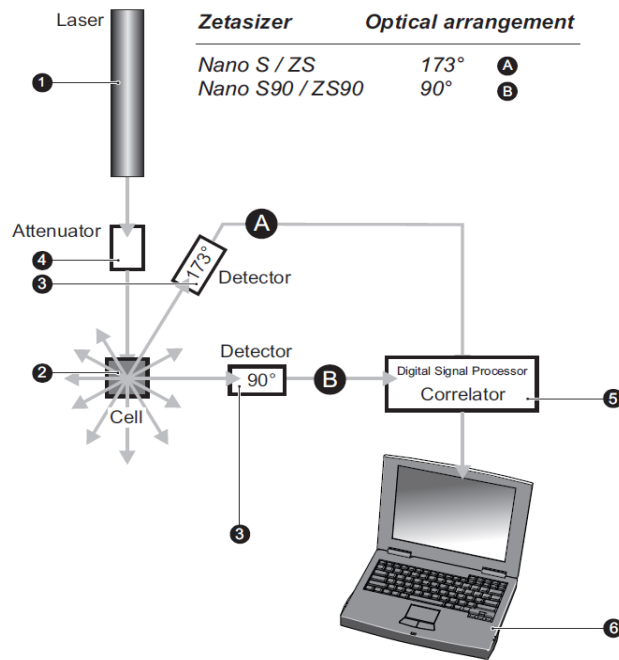


Fig. 13: Diagrama esquemático de DLS Nano ZS90 (adaptado de Manual de usuario de NanoZS90)

Esta técnica se basa en el movimiento Browniano, donde las partículas en una solución chocan con el fluido a su alrededor sufriendo desplazamientos. Para el caso del DLS las partículas pequeñas se mueven más rápido que las partículas grandes. La relación entre el tamaño de una partícula y su velocidad debida al movimiento Browniano se describe por la ecuación de Stokes-Einstein (ver fig. 14).

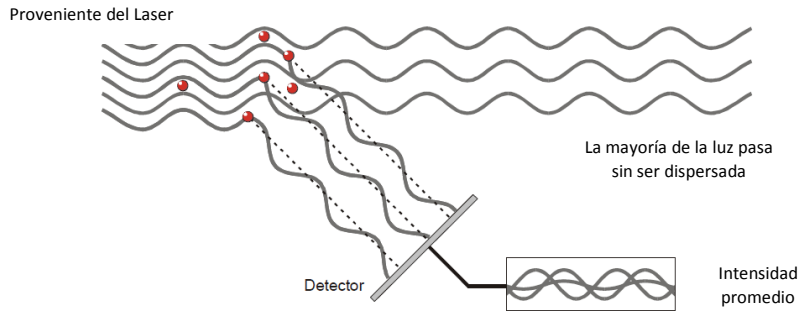


Fig. 14: Representación esquemática de la interacción del láser con partículas en suspensión (adaptado de manual de usuario)

El equipo hace uso de algoritmos de correlación entre la velocidad del movimiento de las partículas con su tamaño y grafica el resultado de forma automática, al introducir algunas variables como la viscosidad del medio en el que las partículas se encuentren dispersas y el índice de refracción del material a caracterizar.

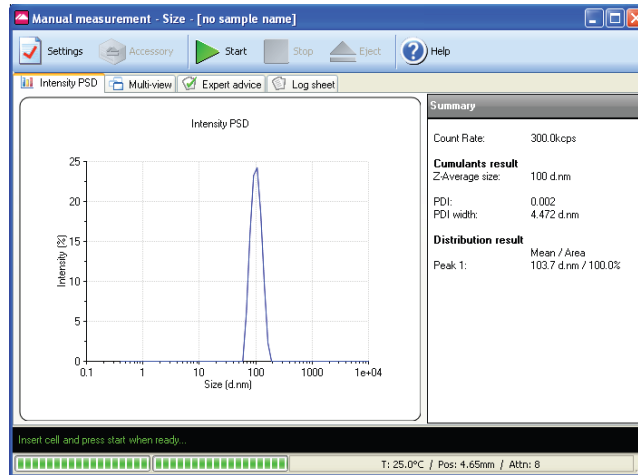


Fig. 15: Imagen representativa de una gráfica de tamaño de partícula medido por DLS

2.3.3 Espectroscopia de Fluorescencia

La espectroscopia de fluorescencia es una técnica analítica para la detección y caracterización de compuestos orgánicos o inorgánicos.

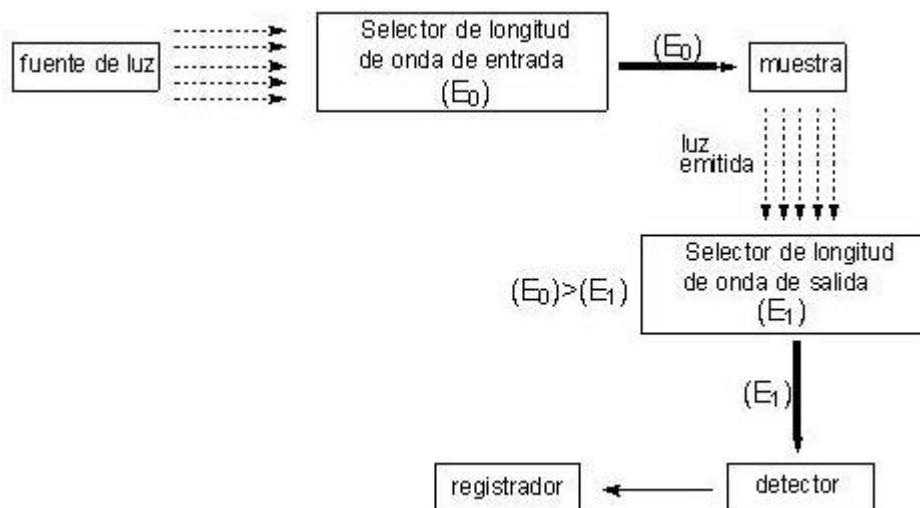


Fig. 16: Diagrama esquemático de un espectroscopio de fluorescencia (adaptado de Wikipedia)

La Fluorescencia involucra la excitación por absorción y la emisión de fluorescencia. El primer paso para en la fluorescencia es la excitación, que ocurre cuando una molécula o partícula absorbe radiación electromagnética. Esta absorción excita los electrones de las capas externas a un nivel de energía superior. Ya que la partícula o material solo puede absorber cantidades de energía radiante en unidades discretas, llamadas “cuantos” los cuales corresponden a la diferencias entre el estado basal y el excitado.

Por lo cual la energía (E), transportada por uno de esos cuantos es proporcional a su frecuencia de oscilación de la siguiente manera:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde ν es la frecuencia, λ la longitud de onda respectiva, y h es la constante de Planck. La energía se pierde en colisiones con otras moléculas o en estados intermedios de excitación. Pero cuando el electrón ha caído hasta el estado basal puede ocurrir la emisión (ver fig. 17).

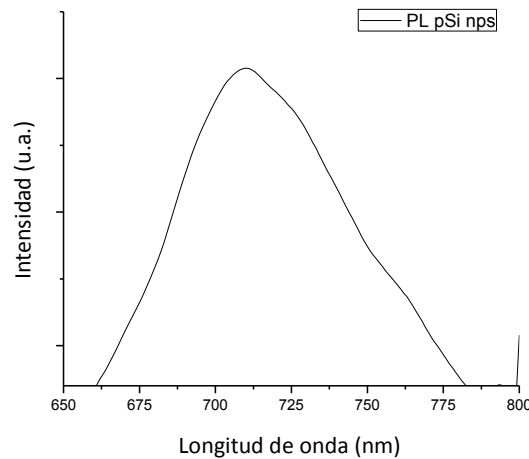


Fig. 17: Ejemplo de un espectro de fotoluminiscencia de silicio poroso @ 365nm

2.3.4 Espectroscopia UV-Visible

La espectroscopia de UV-Visible, nos permite determinar la presencia de algún material o compuesto en una muestra así como su concentración. El principio de esta técnica es la ley de Beer-Lambert que se define de la siguiente forma:

$$T = \frac{I_0}{I} \text{ (Ec. 6)}$$

Donde T es la transmitancia, I es la intensidad de la radiación incidente e I_0 es la intensidad de la radiación que pasa a través del material con un espeso determinado. La absorbancia se relaciona con la transmitancia de la siguiente forma:

$$A = -\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \text{ (Ec. 7)}$$

De modo que si sabemos la distancia de la trayectoria a ser recorrida por la energía irradiada, en nuestro caso una celda de 1cm^3 , podemos conocer la concentración de analito en ese volumen. Para la concentración se requieren algunas modificaciones a la ecuación anterior, quedando de la siguiente manera:

$$A = \epsilon bc \text{ (Ec. 8)}$$

Donde ϵ , es el coeficiente de absorción molar, con unidades en $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, \mathbf{b} , es el paso óptico de la muestra en centímetros y \mathbf{c} es la concentración del compuesto en solución, expresado en mol L^{-1} .

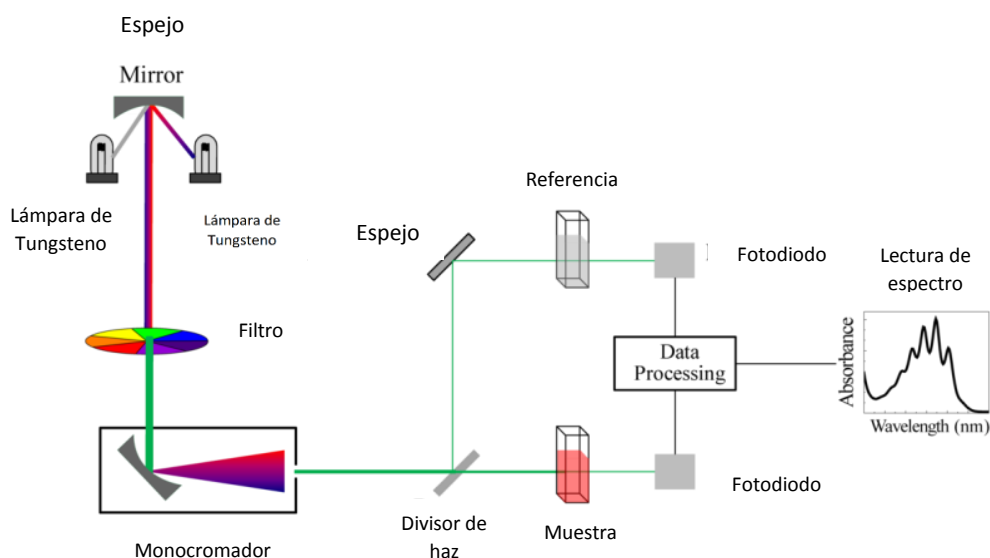


Fig. 18: Diagrama esquemático de un espectroscopio UV-Visible, donde se muestra el arreglo de los componentes principales (adaptado de manual de fabricante)

2.3.5 Cátodoluminiscencia

La caracterización por cátodoluminiscencia es una técnica que nos permite analizar los espectros de emisión de los distintos materiales en compuesto, en función de la energía de excitación. Esta excitación es producida por un haz de electrones, que promueve un excedente de

portadores de carga en el material, lo cual regula la intensidad de la cátodoluminiscencia.

Los posibles espectros de CL son más complejos de interpretar para materiales con luminiscencia extrínseca, ya que no se cuenta con una ley que englobe al mismo tiempo todos los fenómenos que tienen lugar en la luminiscencia de manera paralela [44].

La resolución espacial de la Cátodoluminiscencia está relacionada con la intensidad del haz de electrones, que a su vez se asocia con el tamaño de la superficie de muestra excitada. La resolución espectral depende de la eficiencia lumínica del material y de su temperatura [45].

3 CAPITULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1 Nano partículas de Silicio poroso

3.1.1 Caracterización de nano partículas de silicio poroso

Las nanopartículas de silicio poroso son obtenidas por el método descrito en el capítulo anterior. Estas partículas porosas son sonicadas en agua DI para fracturarlas hasta obtener el tamaño deseado, centrifugando para remover residuos del sobrenadante y concentrar las partículas. Se busca conseguir partículas de dimensiones menores a los 300 nm, como se puede ver en la Fig. 19 la dispersión es muy heterogénea debido a la fractura aleatoria de la película porosa del silicio.

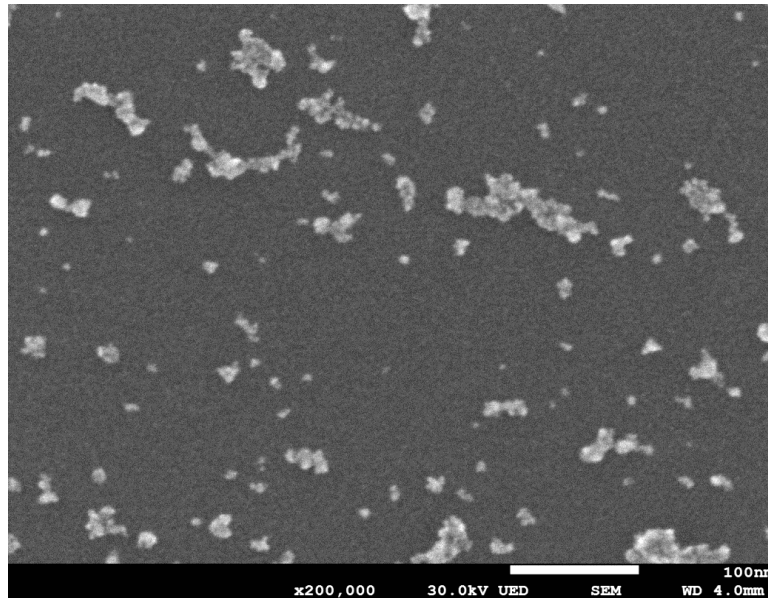


Fig. 19: Imagen realizada por FESEM de nanopartículas de silicio poroso a 30 kV donde se aprecia la polidispersidad en los tamaños de partículas

3.1.2 Oxidación de nano partículas de silicio poroso

La fotoluminiscencia es una propiedad que no se encuentra activa en las partículas de silicio meso-poroso recién preparadas, por lo que se requiere de un proceso de oxidación [46]. La oxidación se puede inducir por diversos medios, tales como agentes oxidantes, como por ejemplo el agua es uno de los más comunes ya que no afecta las partículas en su propiedad biocompatible (ver fig.17), pero presenta la desventaja de requerir de procesos de alrededor de dos semanas de incubación para obtener la activación de la luminiscencia.

3.1.3 Oxidación en Bórax

El proceso de activación de la luminiscencia del Silicio poroso involucra la oxidación de las paredes internas y superficie expuesta de las partículas, con el fin de obtener el efecto de confinamiento cuántico. El proceso convencional consiste en incubar por dos semanas las partículas en agua des ionizada. En nuestro caso buscamos una forma de conseguir esa activación de la luminiscencia por oxidación a través de otro tipo de agentes oxidantes, en particular con el Bórax [47].

La oxidación se controló con dos parámetros: (a) la concentración del oxidante, y (b) el tiempo de exposición de las partículas de silicio poroso a dicho agente.

A continuación se presenta la gráfica (ver fig. 20) del proceso de oxidación del silicio poroso, con una solución de bórax al 10mM. Inicialmente presenta un incremento en el pico característico de su luminiscencia por confinamiento cuántico en los 700-750nm y un pico en 450nm característico del SiO₂, siendo el primero, producto de la celda de cuarzo, posteriormente incrementándose con el proceso de oxidación en un tiempo de 1 minuto. En la gráfica correspondiente a 10 minutos, se observa una reducción de la luminiscencia mientras que se incrementa de la cantidad de óxido.

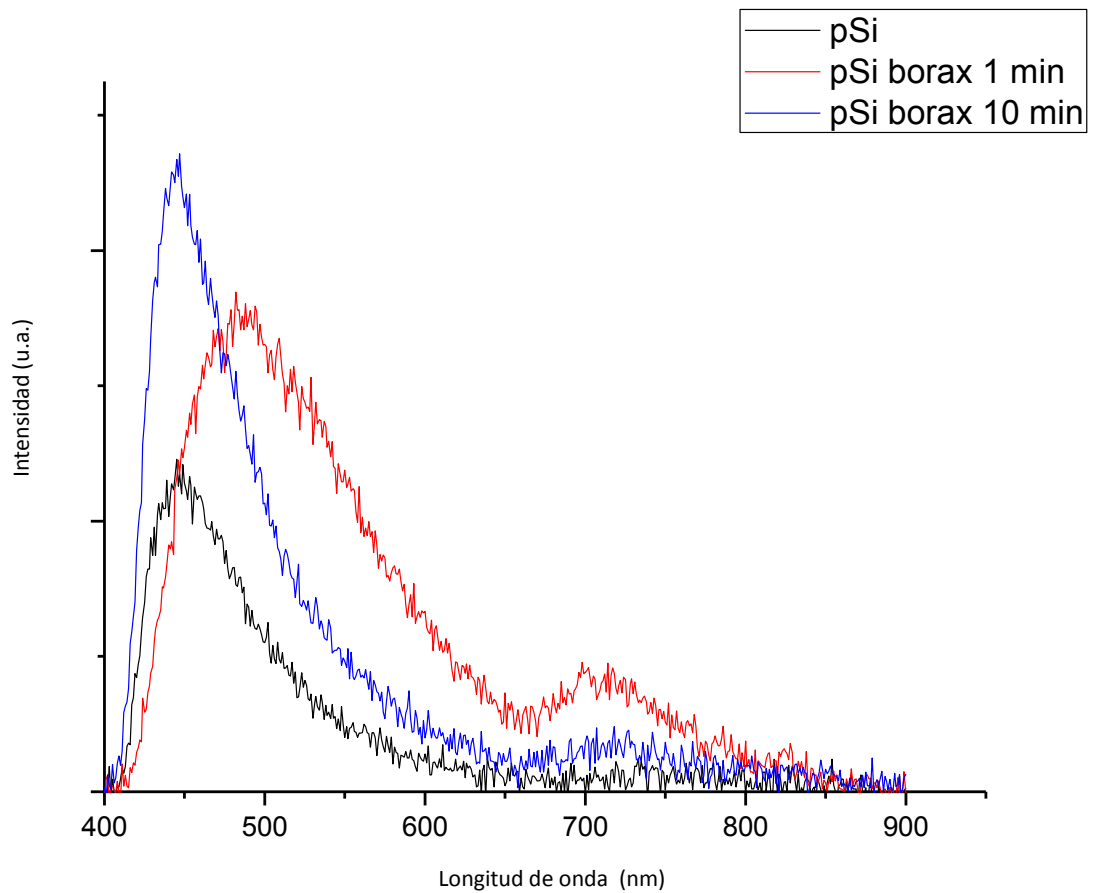


Fig. 20: Espectro de fotoluminiscencia de silicio poroso y silicio poroso oxidado con Bórax a una concentración de 10mM en función del tiempo, donde se muestra el incremento en el pico de PL para 1 min y su extinción para 10 min

La modulación de la fotoluminiscencia es un factor importante para poder controlar la ubicación del pico de emisión, y de esta manera poder darle un uso como componente en la emisión blanca. La siguiente grafica (ver fig. 21) muestra la evolución de la señal emitida por el pico luminescente característico del silicio poroso en 700-750nm, así como su cambio hacia el azul. También se manifiesta claramente el incremento en la cantidad de óxido presente en la solución, con un máximo en los 450nm [48].

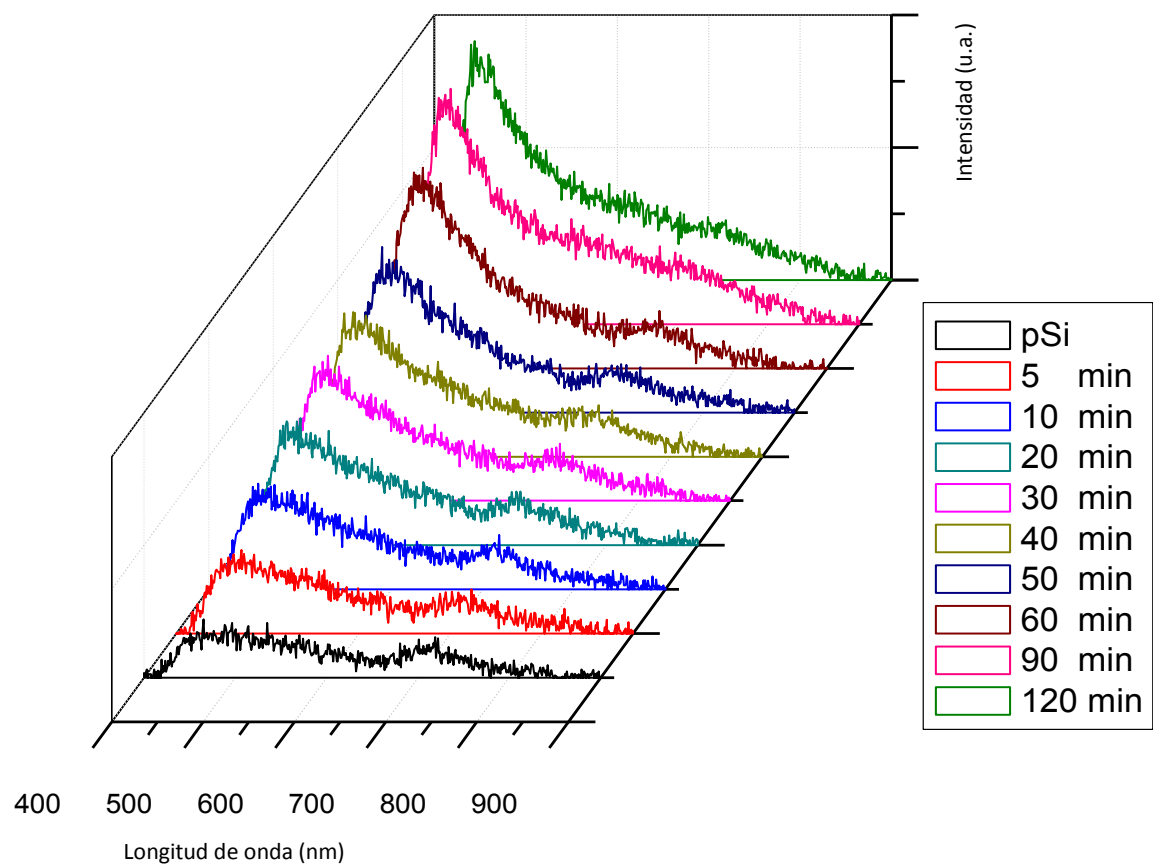


Fig. 21: Oxidación de nanopartículas de silicio macroporoso en función del tiempo para una concentración de bórax de 10mM en solución acuosa. Se muestra el incremento en la intensidad de los picos de la luminiscencia del silicio poroso en 750 nm y el corrimiento hacia el azul del pico de luminiscencia debido a la oxidación.

3.2 OXIDO DE ZINC

3.2.1 Fotoluminiscencia

El espectro de fotoluminiscencia característico del ZnO presenta dos picos, uno en 385 nm correspondiente a la transición banda-banda y el otro alrededor de 500 nm no correspondiente a las vacancias de oxígeno [48] (ver fig. 22).

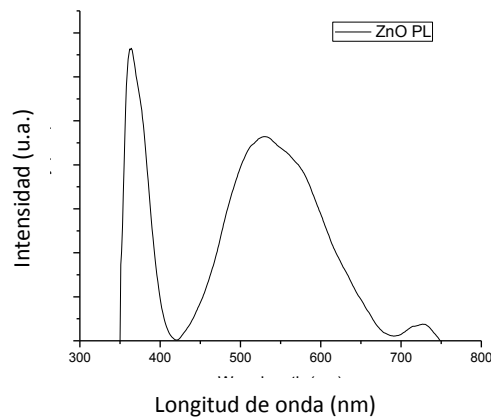


Fig. 22: Espectro de fotoluminiscencia de una película de ZnO depositada por spin coating sobre silicio cristalino, excitado con 265 nm, mostrando los dos picos característicos a 365 y 550 nm debido a defectos cristalinos y vacancias de oxígeno.

La transmitancia nos permite conocer en que regiones del espectro electromagnético el ZnO transmite la luz que se le irradia (ver Fig.23).

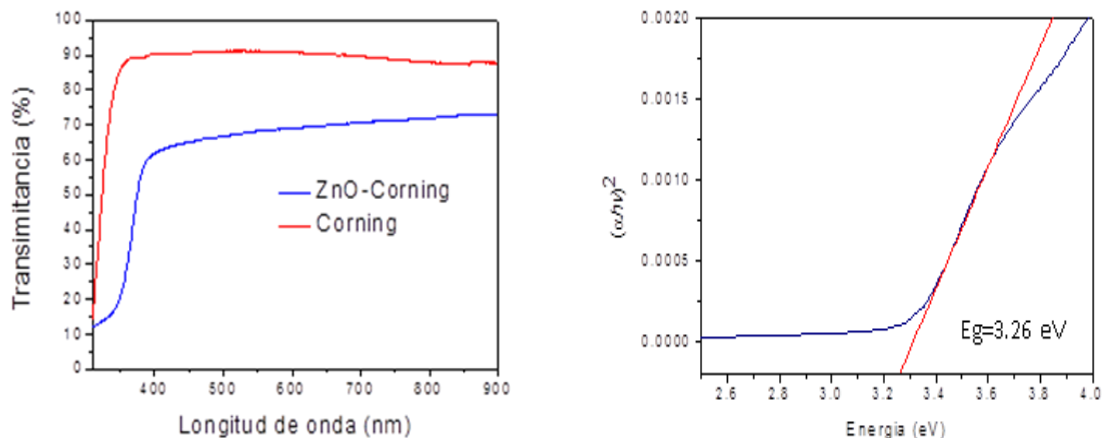


Fig. 23 : (Izq.) Espectro de transmitancia de una película delgada de ZnO depositada sobre corning. (Der.) Tauc plot: Espectro absorbancia, donde es posible obtener la banda prohibida de energía de una película delgada de ZnO sobre corning

El valor donde la transmitancia cambia sirve para determinar el ancho de banda, que es el valor mínimo de la energía necesaria para promover un electro de la banda de valencia a la banda de conducción, produciendo una recombinación radiante de un exciton, generando así la fotoluminiscencia.

3.3 Cadmium Telluride (CdTe)

3.3.1 Morfología

Las micrografías permiten determinar el tamaño promedio de las partículas en solución, las partículas de CdTe con emisión en rojo tienen un tamaño promedio de 9nm de diámetro confirmando los datos adquiridos mediante DLS, mientras que las partículas de CdTe con emisión en verde tienen un tamaño promedio de 4nm. Las partículas presentan morfología semiesférica con un tamaño no homogéneo, presentando una distribución gaussiana en la caracterización por DLS, obteniendo partículas con variaciones de 0.5nm (ver fig. 24 y 25).

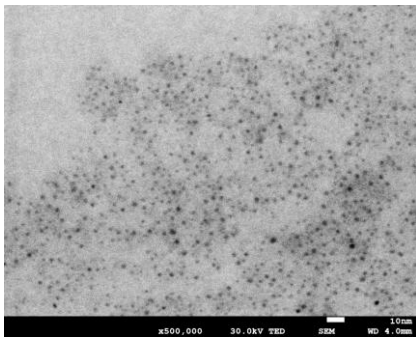


Fig. 24 : Imagen de STEM de nanopartículas de CdTe Rojas

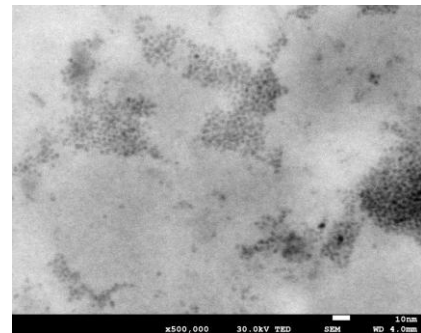


Fig. 25 : Imagen de STEM de nanopartículas de CdTe verdes

3.3.2 Composición

El análisis de EDX permite confirmar y cuantificar la presencia de CdTe en la solución, además de las sales formadas, que son residuos de la síntesis. Posteriormente a la síntesis, la solución se purifica eliminando las sales residuales incrementando la presencia del material en la muestra en porcentajes notables (ver fig. 26).



Fig. 26: (Izq.) EDX de nanopartículas de CdTe recién preparada (Der.) EDX de CdTe tras eliminar las sales residuales producidas durante la síntesis

3.3.3 Caracterización Óptica

Los espectros de fotoluminiscencia del CdTe, así como su absorbancia son métodos de caracterización óptica común en muestras fluorescentes, donde es posible observar un cambio hacia el rojo con el incremento de tamaño de las partículas (ver fig. 27).

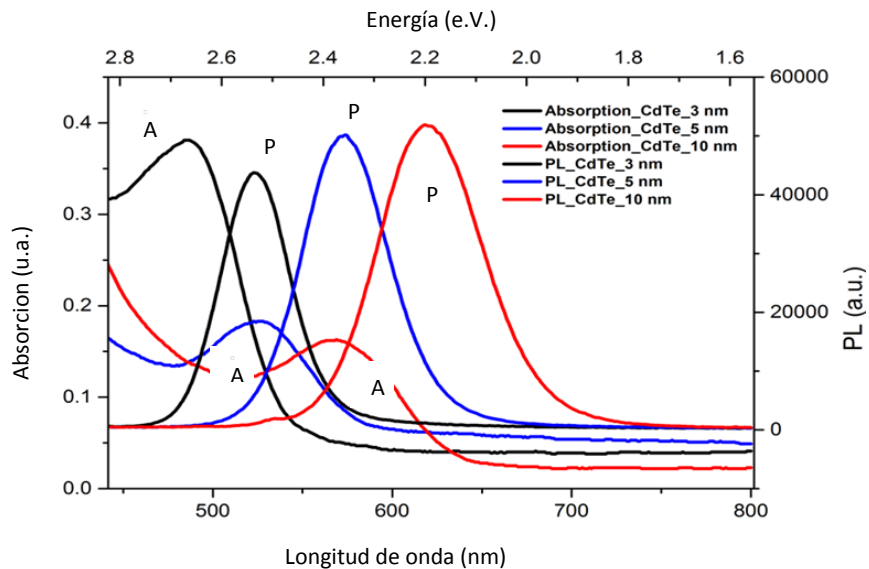


Fig. 27: Espectros de absorbancia y PL de nano partículas de CdTe, mostrando un corrimiento hacia el rojo en ambos casos de acuerdo al incremento de diámetro promedio de las partículas (abs , indicado con A y PL indicado con P)

3.3.4 Concentración

La ley de Beer-Lambert también nos permite conocer la concentración de una sustancia en una solución en función de su absorbancia, ya que entre mayor es la concentración de un analito en solución, menos es la intensidad que transmite a través de ella al ser irradiada.

Conociendo la concentración de una solución se puede medir su absorbancia, con estos datos es posible extrapolar una línea para las diversas concentraciones en función de la absorbancia.

3.4 Compuestos luminiscentes

Las propiedades luminiscentes de las partículas que emiten en una región del espectro visible con longitudes de onda características, son a priori componentes ideales para la creación de un dispositivo de emisión de luz blanca [45].

A continuación se presentan la Cátodoluminiscencia (CL) y la fotoluminiscencia (PL) de varios compuestos de partículas luminiscentes en capas elaboradas por el método de spin coating. Algunas de las pruebas fueron realizadas después de aplicar un tratamiento térmico, esto para comparar el efecto de la oxidación térmica sobre la luminiscencia, debido a la modificación de la cristalinidad del material.

También se evaluó la capacidad del ZnO para prevenir la degradación con las partículas de silicio poroso depositadas como capa durante la exposición al haz de electrones. Las siguientes figuras muestran la CL y PL de películas depositadas sobre un sustrato de silicio cristalino en el orden siguiente:

ZnO
Nano partículas en solución de Silicio poroso
ZnO
Sustrato de Silicio cristalino

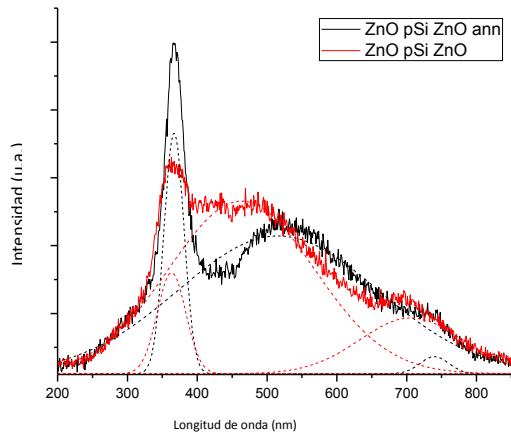


Fig. 28: Efecto de tratamiento térmico: CL de multicapa de ZnO-pSi-ZnO horneada a 300° por una hora comparado con la muestra de referencia

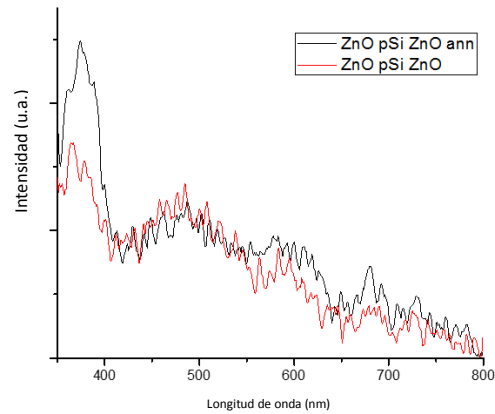


Fig. 29: Efecto tratamiento térmico: PL de multicapa de ZnO-pSi-ZnO horneada a 300° por una hora comparado con la muestra de referencia

En la figura 30, se aprecian las emisiones características del ZnO en 350nm y 500nm y la del silicio poroso en 700nm respectivamente. La línea roja representa la muestra evaluada sin el tratamiento térmico, mientras que la línea negra representa la muestra tratada térmicamente. Se aprecia un incremento en la emisión a 350nm y una reducción en la emisión a los 500nm. Esto debido a un incremento en la cristalinidad del ZnO al ser tratado térmicamente.

En la figura 29, se presenta la PL del mismo arreglo multicapa, donde se puede observar la línea roja, la cual corresponde a la muestra sin tratamiento térmico, mientras que la línea negra que representa la muestra que fue sometida a tratamiento térmico. En dicha figura se aprecia también un incremento en la emisión del ZnO en la región azul, pero no se observa cambio significativo en el resto del espectro analizado.

En la figura 31 y 32 se presentan la cátodoluminiscencia (CL) y la fotoluminiscencia (PL) de estructuras fónicas pero sin la última capa de ZnO superficial. Las pruebas fueron realizadas después de aplicar un

tratamiento térmico de 300° C por una hora en una de las muestras, mientras que en la otra no se aplicó tratamiento térmico.

En estas muestras se puede apreciar una reducción en la emisión de CL, demostrando que la capa superficial de ZnO provee de protección a las partículas de Silicio poroso ante el ataque de electrones de la CL. La película esta depositadas sobre un sustrato de silicio cristalino en el orden siguiente:

ZnO / nada
Nano partículas en solución de Silicio poroso
ZnO
Sustrato de Silicio cristalino

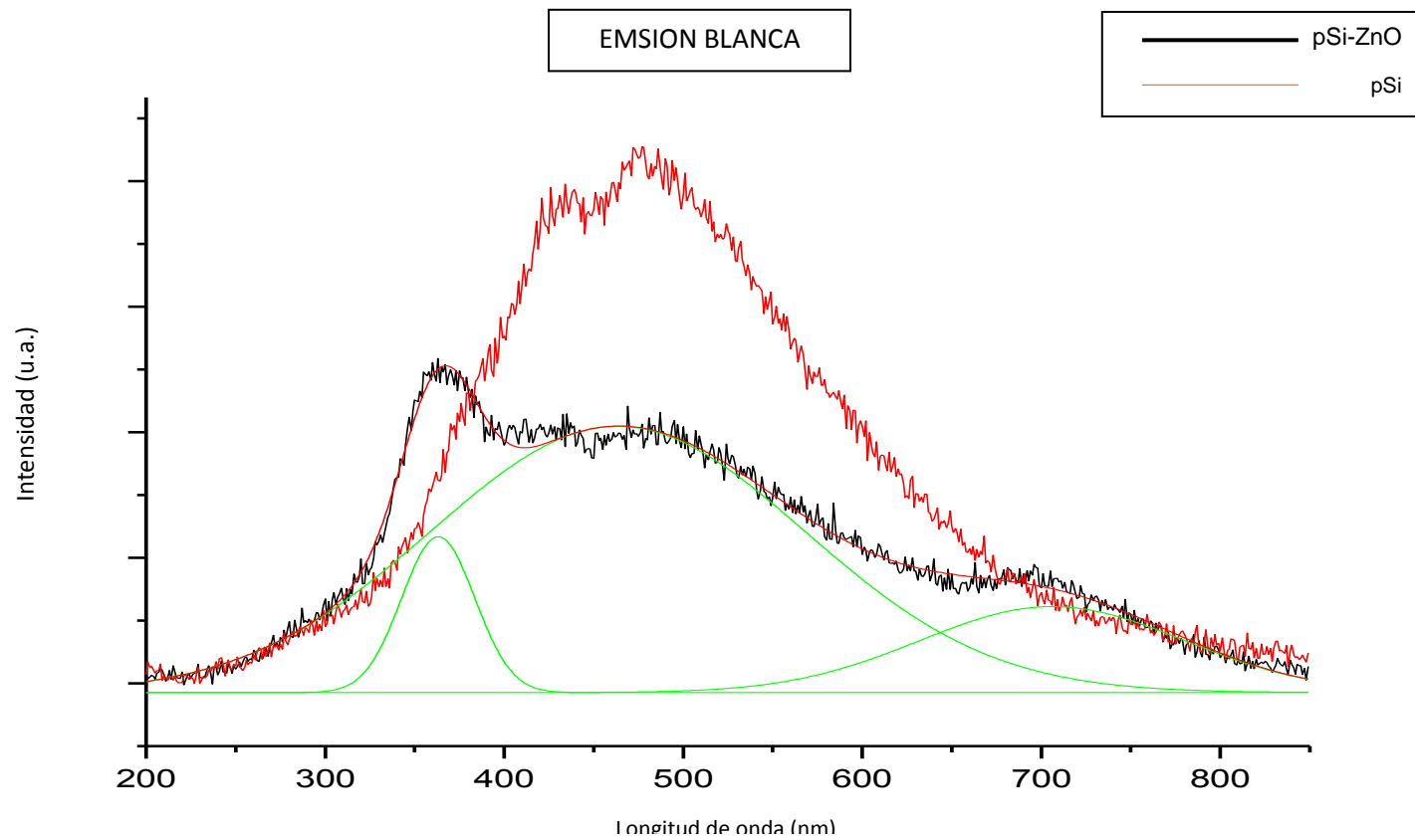


Fig. 30 : CL de arreglo multicapa de ZnO-pSi sin hornear. La serie negra muestra el comportamiento de una capa de nanopartículas de silicio poroso entre dos capas de ZnO. Las líneas verdes representan la deconvolucion de los máximos, siendo estos los picos característicos del ZnO en 365 nm y en 500 nm, mientras que el de silicio poroso se encuentra en 730 nm.

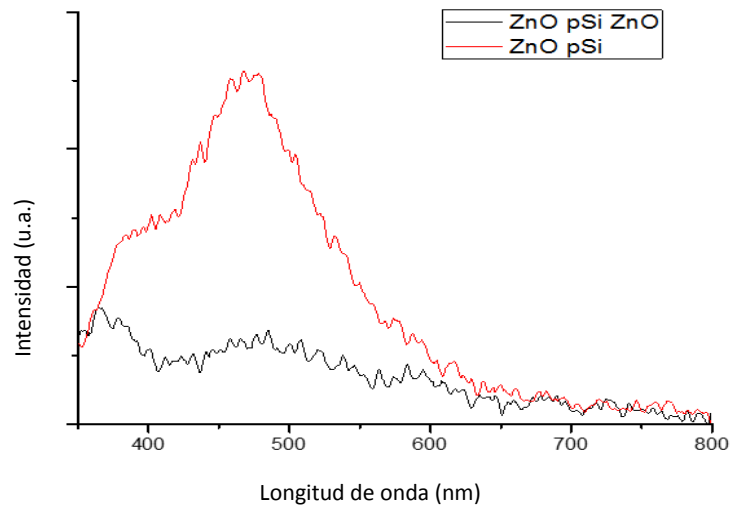


Fig. 31: PL del compuesto de ZnO-pSi @ 365 nm para el mismo arreglo multicapa mostrado en la fig. 30.

También se puede observar que la capa superficial de ZnO es la que más contribuye a la emisión azul en el arreglo multicapa, demostrando una mejor distribución de las tres longitudes de onda, roja, verde y azul. Una distribución más homogénea en cuanto a intensidades de emisión, resulta ser mejor que la anterior para su posible aplicación en dispositivos de emisión blanca (ver fig. 30).

El último arreglo multicapa de semiconductores nano estructurados es el de CdTe con ZnO, siendo evaluada su emisión por CL y PL respectivamente. Se muestra en las siguientes figuras (ver fig. 32) dichos espectros quedando de manifiesto que la emisión conjunta es una curva amplia que abarca la mayor parte de las longitudes de onda de la luz blanca, pero presenta un máximo muy pronunciado en la región cercana a los 500 nm y por lo tanto, no resulta adecuado para la emisión de luz blanca, y si además de esto, tomamos en cuenta su toxicidad mayor a las del silicio poroso y del ZnO quedan en desventaja.

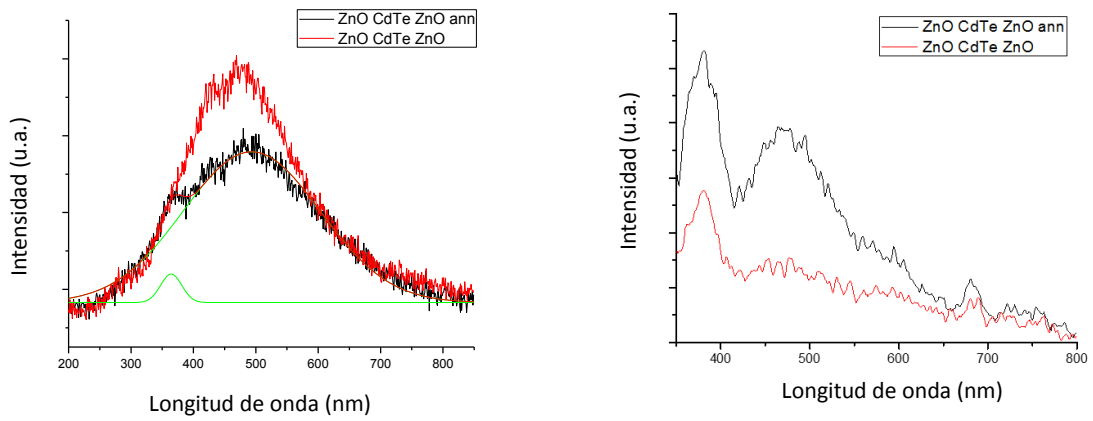


Fig. 32: CL (izq) y PL (der) de multicapa de ZnO-CdTe.

En el espectro de PL, se observa que la muestra que fue sometida a tratamiento térmico, debido a que exhibe una luminiscencia con máximos que son más intensos en la región azul y verde, debido a la mayor cristalinidad del ZnO.

4 CONCLUSIONES

Después de analizar e interpretar los resultados obtenidos se puede concluir en los siguientes puntos:

- La obtención de las partículas de silicio poroso por métodos electroquímicos , seguido del sonicado de capas porosas auto soportadas es viable y relativamente sencillo de realizar
- La luminiscencia de las partículas de silicio poroso se obtiene al oxidarlas, ya que las partículas sintetizadas con obleas de alta conductividad no exhiben fotoluminiscencia
- A pesar de que la oxidación de las micro- y nanopartículas de silicio meso-poroso en bórax es factible, ya que reduce el tiempo de activación de la luminiscencia (en comparación que su oxidación en agua [49] la cual requiere más de dos semanas), es necesario un estudio más profundo de su estabilidad y la reacción en la solución.
- La obtención de películas delgadas de ZnO obtenidas con el método Sol-gel permite tener compuestos luminiscentes de baja toxicidad* y bajo costo. Para posibles aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.
- La síntesis de las nanopartículas de CdTe de distintos tamaños es posible mediante el control de tiempo de nucleación, permitiendo diseñar arreglos de semiconductores con emisión en las longitudes de onda deseadas.

- Es posible obtener una emisión de luz blanca al fabricar un arreglo de multicapas con NPs de silicio poroso y ZnO sin necesidad de someterles a un tratamiento térmico posterior.
- Los análisis preliminares de toxicidad son alentadores ya que en bajas concentraciones de CdTe, la toxicidad es suficientemente baja como para proceder a estudios de biocompatibilidad más avanzados.

5 TRABAJOS FUTUROS

Se propone encapsular las partículas luminiscentes de CdTe en una matriz de silicio poroso para evaluar si existe una reducción en la toxicidad de las partículas de CdTe. Esto es debido a que las nanopartículas de CdTe son las que presentan una intensidad de PL mayor, lo cual las vuelve candidatas prometedoras para aplicaciones en marcadores luminiscentes.

6 APENDICES

6.1 Ensayos biológicos preliminares

La realización de los ensayos biológicos se han realizado como parte de un trabajo colaborativo con la facultad de Farmacia de la UAEM, con el grupo la Dra. María de Lourdes Rodríguez Fragoso, en particular con la estudiante de posgrado, Yaneth Anahí Rodríguez López. Para realizar estos ensayos se tomaron dos líneas celulares distintas HepG2 y Hela. Las células del tipo Hep G2 corresponden a células derivadas de tejido hepático, y entregan información robusta sobre toxicidad de xenobiotica y citotóxico del medio ambiente (ver fig. 33).

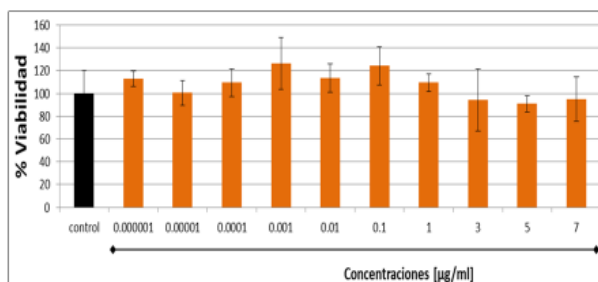


Fig. 33: Efecto de nanopartículas de CdTe (verdes) sobre viabilidad celular de HEPG2

Por otro lado, la línea celular Hela, es la más usada en estudios in-vitro y se usa para estandarizar los estudios de toxicidad (ver fig. 35 y 36).

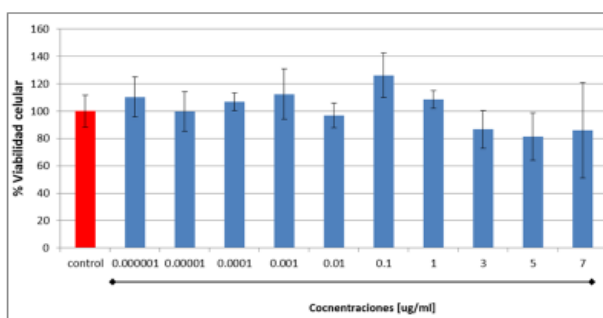


Fig. 34: Efecto de nanopartículas de CdTe (rojas) sobre viabilidad celular de Hep2

Los resultados preliminares realizados por cuadruplicado e incubando las partículas de CdTe por 24 horas con las respectivas líneas celulares HepG2 no presenta una gran baja en la viabilidad celular en presencia de diferentes concentraciones de CdTe (ver fig. 34).

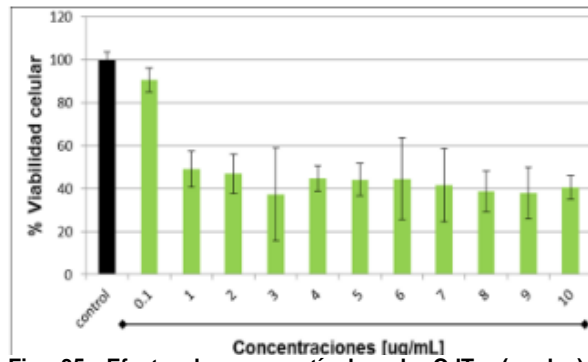


Fig. 35: Efecto de nanopartículas de CdTe (verdes) sobre la viabilidad celular

Sin embargo la línea celular Hela muestra un efecto contrario, ya que a mayor concentración CdTe baja la viabilidad disminuye hasta 40% a partir de 2 mg/ml para los distintos tamaños de nanopartículas. Por ahora estos valores son preliminares y deben ser reevaluados y reestudiados (ver fig. 35 y 36).

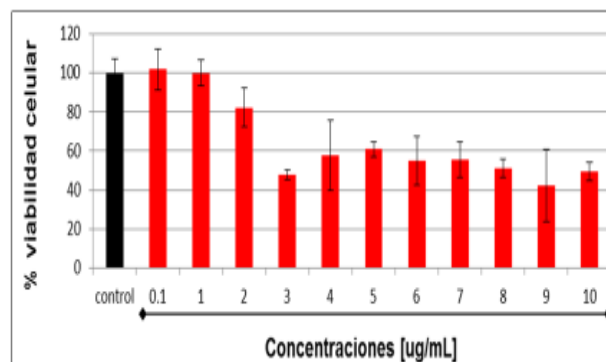


Fig. 36: Efecto de nanopartículas de CdTe (rojas) sobre viabilidad celular

7 BIBLIOGRAFIA

- ¹ Hummel, R. E. (2004). Hummel, Rolf E., 1934–Understanding materials science / Rolf E. Hummel.—2nd ISBN 0-387-20939-5
- ² Uhlir, A. (1956) Electrolytic shaping of germanium and silicon. *Bell Syst. Tech. J.*, 35, 333 – 347.
- ³ Lehmann, V., and Gösele, U. (1991) Porous silicon formation: a quantum wire effect. *Appl. Phys. Lett.* , 58 (8), 856 – 858.
- ⁴ Canham, L.T. (1990) Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution. *Appl. Phys. Lett.* , 57 (10), 1046 – 1048.
- ⁵ Kanemitsu, Y. (1995) Light emission from porous silicon and related materials. *Physics Reports*, 1573(95), 1–91.
- ⁶ Sohn, H. (2014) Refractive Index of Porous Silicon. Retrieved from http://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-319-04508-5_25-1.pdf
- ⁷ Pavesi, L. (1996) Porous silicon: a route towards a Si-based photonics? *Microelectronics Journal* 27 (1996) 437-48.
- ⁸ Canham LT, Reeves CL, King DO, Branfield PJ, Crabb JG, Ward MCL (1996b) Bioactive polycrystalline silicon. *Adv Mater* 8(10):850-852
- ⁹ Park, J.-H., Gu, L., von Maltzahn, G., Ruoslahti, E., Bhatia, S. N., & Sailor, M. J. (2009). Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications. *Nature Materials*, 8(4), 331–6.
- ¹⁰ Reffit DM, Jugdaohsingh R, Thompson RP, Powell JJ (1999) ; Silicic acid: its gastrointestinal uptake and urinary excretion in man and effects on aluminium excretion. *J Inorg Biochem* 76:141-147
- ¹¹ Cheng L, Anglin E, Cunin F, Kim D, Sailor MJ, Falkenstein I, Tammewar A, Freeman WR (2008) Intravitreal properties of porous silicon photonic crystals: a potential self-reporting intraocular drug delivery vehicle. *Br J. Ophthalmol* 92(5):705-711.
- ¹² Godin, B., Tasciotti, E., Liu, X., Serda, R. E., & Ferrari, M. (2011). Imaging Contrast Agents and Therapeutics. *ACCOUNTS OF CHEMICAL RESERCH*, 44(10), 979–989.

-
- ¹³ Desai T, Hansford D, Kulinsky L, Nashat A, Rasi G, Tu J, Wang Y, Zhang M, Ferrari M (1999) Nanopore technology for biomedical applications. *Biomed Microdevices* 2:11-40
- ¹⁴ Decuzzi, P., Godin, B., Tanaka, T., Lee, S.-Y., Chiappini, C., Liu, X., & Ferrari, M. (2010). Size and shape effects in the biodistribution of intravascularly injected particles. *Journal of Controlled Release : Official Journal of the Controlled Release Society*, 141(3), 320–7.
- ¹⁵ Canham LT (1995) Bioactive silicon structure fabrication through nanoetching techniques. *Adv Mater (Weinheim, Ger)* 7(12):1033-1037
- ¹⁶ Carlisle EM (1982). The nutritional essentiality of silicon. *Nutr Rev* 40(7):193-198
- ¹⁷ Anglin, E. J., Cheng, L., Freeman, W. R., & Sailor, M. J. (2008). Porous silicon in drug delivery devices and materials. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60(11), 1266–77.
- ¹⁸ Chen, J., Li, J., & Sun, Y. (2012). Microfluidic approaches for cancer cell detection, characterization, and separation. *Lab on a Chip*, 12(10), 1753–67.
- ¹⁹ Bowditch A, Waters K, Gale H, Rice P, Scott E, Canham LT, Reeves C, Loni A, Cox T (1999) In vivo assessment of tissue compatibility and calcification of bulk and porous silicon. *Mater Res Soc Symp Proc* 536:149
- ²⁰ Gupta , P. , Colvin , V.L. , and George ,S.M. (1988) Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on Si surfaces .*Phys. Rev. B* , **37** (14), 8234 – 8243 .
- ²¹ Zhang, X.G. (2001) *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*, Kluwer Academic – Plenum Publishers, New York.
- ²² Sailor, M. J. (2012). Chapter 1. *Porous silicon in practice*. Boschstr. 12, 69469 Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Germany.
- ²³ L Pavesi, R Guardini, P Bellutti, Porous silicon n–p light emitting diode, *Thin Solid Films*, Volume 297, Issues 1–2, 1 April 1997, Pages 272-276.
- ²⁴ Cullis, A. G. and Canham, L. T. and Calcott, P. D. J., (1997) The structural and luminescence properties of porous silicon *Journal of Applied Physics*, 82, 909-965

-
- ²⁵ Sailor, T., & Silicon, P. (2012) Chapter 3 : Spatially resolved porous silicon films Preparation of spatially resolved porous silicon films.
- ²⁶ Chiappini, C., Tasciotti, E., Fakhoury, J. R., Fine, D., Pullan, L., Wang, Y.-C., Ferrari, M. (2010) Tailored porous silicon microparticles: fabrication and properties. *Chemphyschem: A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 11(5), 1029–35.
- ²⁷ Vial J.C. and Derrier J. (1995) *Porous Silicon Science and Tecnology Springer-Verlag Berling Heidelberg, New York*.
- ²⁸ D. A. G. Bruggeman, (1935) *Ann. Phys.* (5) 24, 637.
- ²⁹ Karacali, T., & Cicek, K. (2011) Strong white light emission from a processed porous silicon and its photoluminescence mechanism. *Journal of Luminescence*, 131(10)
- ³⁰ Xie, Z., & Blackwood, D. J. (2013) White electroluminescence from ITO/porous silicon junctions. *Journal of Luminescence*, 134, 67–70.
- ³¹ Lam, C., Zhang, Y. ., Tang, Y. ., Lee, C. ., Bello, I., & Lee, S. . (2000) Large-scale synthesis of ultrafine Si nanoparticles by ball milling. *Journal of Crystal Growth*, 220(4), 466–470.
- ³² Sailor, M. J., Heinrich, J. L., & Lauerhaas, J. M. (1997) *Semiconductor Nanoclusters - Physical, Chemical, and Catalytic Aspects. Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 103, pp. 209–235).
- ³³ Tesis de Maestria (2010) de A. González-Carrasco, CNyN, UNAM.
- ³⁴ Lee, S.-M., Joo, Y.-H., & Kim, C.-I. (2014) Influence of film thickness and annealing temperature on properties of sol–gel derived ZnO–SnO₂ nanocomposite thin film. *Applied Surface Science*, 320, 494–501.
- ³⁵ Saad, A. M., Mohamed, M. B., Abou Kana, M. T. H., & Azzouz, I. M. (2013) Synthesis effect, upconversion and amplified stimulated emission of luminescent CdTe NPs. *Optics & Laser Technology*, 46, 1–5.
- ³⁶ Ray, S., Reddy, P. J., Choudhary, S., Raghu, D., & Srivastava, S. (2011) Emerging nanoproteomics approaches for disease biomarker detection: a current perspective. *Journal of Proteomics*, 74(12), 2660–81.

-
- ³⁷ Jain, K., Srivastava, V., & Chouksey, A. (2009) Synthesis and optical properties of CdTe nanocrystals with improved optical properties, *16*(June), 188–192.
- ³⁸ Ding, Y., Shirai, H., & He, D. (2011) White light emission and electrical properties of silicon oxycarbide-based metal–oxide–semiconductor diode. *Thin Solid Films*, *519*(8), 2513–2515
- ³⁹ Wang, C., Hu, B., & Yi, H. (2012) The study of structure and optoelectronic properties of ZnS and ZnO films on porous silicon substrates. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, *123*(12), 1040–1043.
- ⁴⁰ Kumar, Y., et al (2012) White and UV Emission from Swift Ion Irradiation Modified Zinc Oxide-Porous Silicon Nanocomposite through Cathodoluminescence Spectroscopy. *Physics Procedia*, *29*, 12–17.
- ⁴¹ Li et al; (2003) Surfactant-dependent Photoluminescence of CdTe Nanocrystals in Aqueous Solution. *Chem. Lett.* 01/2003 92–93.
- ⁴² Ying E, Li D, Guo S, Dong S, Wang J (2008) Synthesis and Bio-Imaging Application of Highly Luminescent Mercaptosuccinic Acid-Coated CdTe Nanocrystals. *PLoS ONE* *3*(5): e2222. doi:10.1371/journal.pone.0002222
- ⁴³ Lee, S.-M., Joo, Y.-H., & Kim, C.-I. (2014) Influences of film thickness and annealing temperature on properties of sol–gel derived ZnO–SnO₂ nanocomposite thin film. *Applied Surface Science*, *320*, 494–501.
- ⁴⁴ Jensen, K. F., Mattoussi, H., Michel, J., Dabbousi, B. O., & Bawendi, M. G. (1997) Cathodoluminescence and photoluminescence of highly luminescent CdSe / ZnS quantum dot composites, *70*(April), 2132–2134.
- ⁴⁵ Kumar, Y., Herrera, M., Singh, F., Kumar, K. U., Kumar, S., Kanjilal, D., Agarwal, V. (2012) White and UV Emission from Swift Ion Irradiation Modified Zinc Oxide-Porous Silicon Nanocomposite through Cathodoluminescence Spectroscopy. *Physics Procedia*, *29*, 12–17.
- ⁴⁶ Alvarez, S. D., Derfus, A. M., Schwartz, M. P., Bhatia, S. N., & Sailor, M. J. (2009) The compatibility of hepatocytes with chemically modified porous silicon with reference to in vitro biosensors. *Biomaterials*, *30*(1), 26–34.
- ⁴⁷ Joo, J., Cruz, J. F., Vijayakumar, S., Grondek, J., & Sailor, M. J. (2014) Photoluminescent Porous Si/SiO₂ Core/Shell Nanoparticles Prepared by Borate Oxidation. *Advanced Functional Materials*, *24*(36), 5688–5694.

⁴⁸ Kayahan, E. (2010) White light luminescence from annealed thin ZnO deposited porous silicon. *Journal of Luminescence*, 130(7), 1295–1299.

⁴⁹ Park, J.-H., Gu, L., von Maltzahn, G., Ruoslahti, E., Bhatia, S. N., & Sailor, M. J.(2009). Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications. *Nature Materials*, 8(4), 331–6. doi:10.1038/nmat2398