



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE INGENIERÍA

LICENCIATURA EN INGENIERÍA EN AUTOMATIZACIÓN

**SÍNTESIS Y CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE SEMICONDUCTORES
MAGNÉTICOS DILUIDOS DE $Cd_{1-x}Mn_xS$ CONFINADOS EN SÍLICE
MESOPOROSA SBA-3**

TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
INGENIERO EN AUTOMATIZACIÓN CON ESPECIALIDAD EN
INSTRUMENTACIÓN Y CONTROL DE PROCESOS

Presenta:
PÉREZ TORRES ANABEL

Dirigido por:
M. en C. CARMEN LETICIA PEZA LEDESMA

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
8 de Noviembre de 2010.
México

La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.

RESUMEN

El propósito del presente trabajo es contribuir en el desarrollo de nuevos materiales Semiconductores Magnéticos Diluidos (SMD) con posible aplicación en dispositivos óptico-magneto-electrónico. En este trabajo de investigación se prepararon SMD a base de nanopartículas de Cd y Mn confinados y sulfurados en el interior de los mesoporos del material sílice SBA-3 (Santa Barbara Amorfo Número 3), el cual presenta un arreglo hexagonal de poros uniformes altamente ordenados. La preparación de los SMD se realizó en dos fases; en la primera se sintetizó el material de soporte SBA-3 mediante el proceso de sol-gel. En la segunda se llevó a cabo la incorporación (confinación) del Cd y del Mn mediante el método de impregnación. Se prepararon SMD con diferentes relaciones atómicas de Cd-Mn, utilizando como precursores los acetatos correspondientes. Posteriormente se realizó la sulfuración de las muestras para obtener los materiales $Cd_{1-x}Mn_xS/SBA-3$. Las muestras fueron caracterizadas por las siguientes técnicas: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia Micro-Raman y Espectroscopia de Reflectancia Difusa en el rango Ultravioleta-visible (UV-vis). Los resultados indican la incorporación del Mn al CdS, dando lugar a la formación de pequeñas partículas del compuesto $Cd_{1-x}Mn_xS$ altamente dispersas en los mesoporos del material de soporte SBA-3. También mostraron que la presencia de manganeso permite modular las propiedades electrónicas y ópticas adecuadas en el desarrollo de diferentes dispositivos electrónicos.

(Palabras clave: nanopartículas, mesoporos, SBA-3, SMDs, Cd, Mn, caracterización)

A las personas más importantes en mi vida: Aurelio, Ana María, José Luis, María del Carmen, Gabriela y Moisés.

AGRADECIMIENTOS

- Al Dr. Rufino Nava por permitirme colaborar con él y con su grupo de trabajo en ésta investigación, además de ayudarme en la elaboración y revisión de la misma.
- A la M. en C. Carmen Leticia Peza Ledesma por permitirme colaborar y por permitirme realizar con ella ésta investigación.
- A la Dr. Beatriz Millán Malo y al Dr. Eric M. Rivera Muñoz por su apoyo técnico en el análisis de difracción de rayos X. Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la UNAM.
- Al M.T. Rivelino Flores Farías, por su apoyo técnico en el análisis de Espectroscopia UV-VIS. CINVESTAV Querétaro
- A la Dra. Genoveva Hernández Padrón, por su apoyo en la caracterización por Espectroscopia de Micro-Ramán.
- Y a todas las demás personas de de alguna manera colaboraron con la realización de este trabajo amigos, compañeros, profesores, etc.
- En especial a mi familia que siempre me apoyo durante todo este tiempo en que realice mi carrera. A todas las personas que creyeron en mi y que siguen creyendo, gracias por ese apoyo brindado.

ÍNDICE

	Página
Resumen	i
Dedicatorias	ii
Agradecimientos	iii
Índice	iv
Índice de cuadros	vi
Índice de figuras	vii
I. INTRODUCCIÓN	1
II. REVISIÓN DE LITERATURA	3
Materiales conductores	3
Semiconductores magnéticos	5
Semiconductores magnéticos diluidos	6
Sílice mesoporosa	9
SBA-3	11
III. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	14
Justificación	14
Hipótesis	14
Objetivos	15
IV. METODOLOGÍA	16
Materiales y reactivo	16
Síntesis de la sílice mesoporosa SBA-3	17
Preparación de los materiales SMD $Cd_{1-x}Mn_xS$ en SBA-3	19
Sulfuración de los materiales SMD	21
Caracterización de los materiales SMD	22

V.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
	Difracción de Rayos X	24
	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier	26
	Espectroscopia Micro-Raman	28
	Espectroscopia Uv-Vis	30
VI.	CONCLUSIONES	32
VII.	REFERENCIAS	33
	APÉNDICE	36

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Página
2.1 Morfología micelar de los surfactantes usados como agentes directores de la estructura en la síntesis de sílice mesoporosas.	11

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
2.2. Imagen SEM de la SBA-3.	13
4.1. Diagrama del procedimiento de síntesis de SBA-3.	18
4.2. Método de construcción de los tubos micelares.	19
4.3. Diagrama del proceso de preparación de materiales SMD.	20
5.1. Patrones de difracción de rayos X de los $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ y SBA-3 pura.	25
5.2. Espectros de FT-IR de los SMD de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$.	27
5.3. Espectros Raman de los SMD de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$.	29
5.4. Espectros de absorción de los SMD de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$.	31

I. INTRODUCCIÓN

En la última década se ha desarrollado un número importante de métodos para la síntesis de nanomateriales, así como de las herramientas para su caracterización y manipulación. En la actualidad existen varios métodos innovadores para sintetizar nanopartículas, nanotubos y sus ensamblajes. Las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas dependen de manera importante de las nanoestructuras de los semiconductores individuales, de metales y de otros materiales que puedan tener una mejor interacción entre ellos [Leonard et al.,2008].

Como parte de este importante desarrollo los semiconductores dopados con los metales de transición de los grupos II y VI y los semiconductores nanoestructurados han despertado gran interés debido a sus propiedades ópticas y magnéticas. Este tipo de semiconductores tienen una potencial aplicación en futuros dispositivos spintronicos(aplicado principalmente en la microelectrónica). La familia de $A_{1-x}Mn_xB$ (donde A y B son elementos del grupo II y VI respectivamente) es un subgrupo de materiales conocidos como semiconductores magnéticos diluidos (SMD). El interés que se le ha dado a esta familia se debe a sus propiedades magneto-ópticas. Ya que en estos se pueden combinar las propiedades semiconductoras y magnéticas en la misma nanoestructura, dando como resultado unos nuevos materiales, aplicado en los dispositivos de computadora y circuitos de memorias [Huo et al.,1994].

Se han utilizado diferentes materiales mesoporosos ordenados como la SBA-15, la MCM-41 y la MCM-48 entre otros más, las cuales proveen la posibilidad del crecimiento de los alambres cuánticos dentro de los canales o de los mesoporos. [Rao et al.,2001]

Recientemente, la síntesis de las nuevas sílices mesoporosas periódicas como la SBA-3 han sido reportadas, la cual se prepara en medio ácido utilizando

un surfactante catiónico como agente director de la estructura y n-hexadecano como agente de hinchamiento [Zhao et al.,1998]. La SBA-3 posee un área superficial específica alta (900-1100 m²/g) y está formada por un arreglo hexagonal de canales tubulares uniformes con diámetros de poro desde 2 a 5 nm. Además, la SBA-3 posee paredes de poros más gruesas y mayor estabilidad térmica y mecánica que el material MCM-41 [Sierra et al.,2008]. Por tal motivo estas adecuadas características de la SBA-3 pueden proporcionar mejores condiciones para la síntesis de nuevos nanomateriales semiconductores magnéticos diluidos.

En este proyecto de investigación se presentan los procedimientos de síntesis y caracterización de una nueva generación de materiales SMD a base de nanopartículas de Cd_{1-x}Mn_xS (x = 1-100%) en el interior de los mesoporos de la matriz de la sílice altamente ordenada, SBA-3. También, se describen las diferentes técnicas de caracterización utilizadas, las cuales permitirán obtener información acerca de las estructuras y propiedades semiconductoras y magnéticas de los nuevos materiales SMD.

Esta diferencia en el comportamiento (estructural, semiconductor y magnético) de estas nanopartículas de Cd_{1-x}Mn_xS se deberá por un lado, al diámetro y morfología de los mesoporos de la SBA-3 (efecto de confinamiento) y por el otro lado a la variación de la relación atómica de Cd/Mn.

En consecuencia se espera que los materiales SMD obtenidos sean mejores en sus propiedades que los actualmente desarrollados, así poder recomendar su uso en una aplicación industrial, ya sea en construcción de circuitos electrónicos de computadoras para mejorar la capacidad de la memoria o en otros dispositivos electrónicos.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

En este capítulo se presenta una revisión en la literatura nacional e internacional sobre los diferentes tipos de materiales conductores, los semiconductores magnéticos diluidos y las sílices mesoporosas.

Materiales Conductores

Las primeras evidencias que se tienen sobre la Electricidad y Magnetismo pero sin ningún estudio sistemático, se sitúan entre el año 1572. Esta etapa pre-científica motivó a los primeros investigadores del siglo XVI. Pero para poder tener un desarrollo posterior, fue necesaria la invención de diversos aparatos que produjeran, acumularan y midieran cargas eléctricas. Todos estos conocimientos se adquirieron durante los siguientes 160 años, hasta que, gracias a los trabajos de *Gray*, comenzó una etapa de 80 años de descubrimientos y desarrollo, entre 1730 y 1810, cuyos avances condujeron al descubrimiento del Electromagnetismo en 1820 [Bekerly et al.,1979].

En la naturaleza, los materiales están formados por moléculas compuestas por átomos ligados entre sí. Los átomos a su vez tienen un núcleo cargado positivamente, rodeado de "nubes" de electrones, con carga negativa. Los electrones de las nubes más externas o "capas exteriores", se enlazan de una forma particular, dando lugar a moléculas. Según el tipo de enlace atómico y molecular, los electrones exteriores de cada átomo tienen mayor o menor posibilidad de moverse alrededor del centro.

En el grupo de **conductores**, que corresponde a los metales de transición de la Tabla Periódica de Elementos (Grupos IB al VIII B), los átomos tienen 1, 2 ó 3 electrones de valencia. El enlace más común entre estos átomos es el "enlace metálico", donde los electrones de valencia no están localizados (no están ligados

a un átomo en particular) y su comportamiento se interpreta como formando un "mar de electrones libres" en el material. Estos enlaces no son direccionales, y forman estructuras cristalinas cúbicas centradas en las caras (FCC), cúbicas centradas en el cuerpo (BCC) y hexagonal compacta (HCP). Los electrones libres tienen una distribución de energía que depende principalmente de la temperatura y del tipo de átomos que compone al metal. [Rao et al., 2004]

El término "*material conductor*" se refiere a cables y alambres metálicos, en redes y circuitos, compuestos por metales puros o por mezclas homogéneas de metales puros (*aleaciones*). Las principales aplicaciones de un conductor eléctrico son diversas como: el transporte de energía eléctrica (cables de la red eléctrica domiciliaria, de alta tensión, aparatos eléctricos, actuadores, iluminación, automóviles, etc.), transporte de señales (transmisores/receptores, computadores, automóviles, etc.), y fabricación de componentes electrónicos (conectores, placas de circuito impreso, resistencias, condensadores, transistores, circuitos integrados, sensores, etc.).

En los materiales como los plásticos y gomas donde la unión entre átomos se produce mediante enlaces covalentes, o en muchos cerámicos donde la unión se produce mediante enlaces iónicos (o bien alguna combinación de varios tipos de enlaces), los electrones externos están más o menos ligados a un átomo y a sus "vecinos", en estos tipos de enlaces no existe una libre movilidad de los electrones, haciendo a estos materiales más resistentes al paso de la corriente (aislantes). Entonces, desde este punto de vista, los materiales pueden separarse en dos grupos antagónicos: los **conductores** (donde habiendo enlaces metálicos, hay unos 10^{22} electrones libres/cm³ que pueden trasladarse a lo largo del material), y los **aislantes** o **dieléctricos**, donde hay solo unos 10 electrones libres/cm³.

Existe un tercer grupo llamado *semiconductores* el cual posee una particular forma de combinar las propiedades de los anteriores, es decir, sus

características principales son las de conducir o no conducir, todo dependiendo de las circunstancias en cómo se encuentre (Giordano et al., 2006).

Semiconductores Magnéticos

Los semiconductores son materiales de propiedades eléctricas intermedias entre los buenos conductores metálicos y los buenos aislantes. Estos son de enorme interés práctico, constituyendo la base de una amplia variedad de aparatos utilizados en la electrónica, entre los que se incluyen los diodos, transistores, fotoceldas, detectores de partículas y circuitos integrados. Los elementos de los semiconductores han revolucionado totalmente el campo de la electrónica en los últimos años.

Los semiconductores más sencillos, son los elementos silicio y germanio. La conductividad eléctrica de estos materiales es mucho menor que la conductividad de la mayoría de los metales, pero aumenta muy rápidamente con la temperatura, a diferencia de los metales, en los que la conductividad casi siempre disminuye al aumentar la temperatura. Además de la presencia de ciertas clases de impurezas en el silicio y germanio, incluso en concentraciones extraordinariamente pequeñas, pueden aumentar muchísimo la conductividad. (Berkeley et al., 1979)

Recientemente ingenieros estadounidenses han demostrado por primera vez, la existencia de una clave magnética en contraposición a las propiedades electrónicas, especialmente en la fabricación de dispositivos semiconductores. Este descubrimiento suscita esperanzas para incluso diseñar aparatos más pequeños y rápidos que puedan tener una mayor capacidad de almacenamiento de datos magnéticos en un material semiconductor, que podría procesar rápidamente los datos a través de la construcción lógica de circuitos controlados por campos eléctricos.

El almacenamiento magnético de datos es actualmente utilizado con gran éxito en los productos de consumo tales como discos duros de ordenador y reproductores de MP3. Sin embargo, estos dispositivos de almacenamiento se basan en materiales metálicos. Estas unidades convencionales de disco duro sólo pueden mantener los datos, de forma que envían los datos a un semiconductor a la base del dispositivo para procesarlos, retardando así el rendimiento.

Investigadores del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología en Estados Unidos, (NIST), han confirmado las esperanzas para hacer capas delgadas magnéticas de material semiconductor que pueden exhibir una preciada propiedad conocida como “antiferromagnética”, acoplándose con una capa que espontáneamente se alinea a este polo magnético en oposición a la dirección de la siguiente capa magnética. El descubrimiento del acoplamiento antiferromagnético de los metales fue la base en la edición 2007 del Premio Nobel de Física, pero esto sólo ha sido recientemente concebible en el ámbito de materiales semiconductores. La gran ventaja de estos, es que con propiedades magnéticas no sólo se podría procesar datos, sino también almacenarlos (NSIT, González et al., 2008).

Semiconductores Magnéticos Diluidos

La gran mayoría de los dispositivos electrónicos basan su funcionamiento en dos diferentes tipos de materiales: los materiales semiconductores y los materiales magnéticos.

Con este tipo de materiales como los semiconductores se pueden fabricar dispositivos como lo son los transistores tipo MOSFET, este tipo de materiales pueden realizar millones de operaciones por segundo por esta razón es que son la base de todos los microprocesadores actuales. Sin embargo existe una gran limitación en este tipo de dispositivos es que la información es de tipo no volátil, es decir, se necesita aplicar una tensión de manera permanente para mantener la información almacenada en el dispositivo. Cuando se apaga todo el sistema, la

información almacenada en los transistores se pierde, por esta razón el consumo de energía en ellos es demasiado elevado [Chen et al.,2001].

Por otro lado en los materiales magnéticos con un eje de imanación existen dos posibles orientaciones de la imanación a las que se les puede utilizar para almacenar la información como se hace en un disco duro. Además de que una ventaja de los materiales magnéticos es que la información no es volátil, es decir, una vez que esta es grabada se mantiene almacenada durante años por lo cual el consumo de la energía es mínimo debido a que solo se gasta para poder escribir y leer la información. Sin embargo existe un problema que la velocidad a la que se puede leer la información es mucho más lenta que en los transistores y el número de operaciones que puede realizar por segundo es mucho menor.

Por tales motivos es que los materiales semiconductores y los magnéticos son complementarios uno del otro, por esto es que actualmente los dispositivos utilizan ambos tipos de materiales, pero de una manera separada. Se utilizan los semiconductores para los microprocesadores que gestionan la información que se está utilizando en el momento (programas, archivos, etc.), y los magnéticos para los discos duros que almacenan la información que no se está utilizando en ese momento de manera permanente. Esto nos quiere decir que en los dispositivos lo que se tiene es dos tipos de elementos que tiene que intercambiar información continuamente [Chen et al.,2001].

Evidentemente si se pudieran realizar materiales con las propiedades de los materiales semiconductores y magnéticos conjuntamente, se podría evitar la transferencia continua de la información, lo que nos permitiría poder desarrollar dispositivos más rápidos, eficaces y con un menor consumo de energía. Es decir, se trataría de materiales en los que las propiedades magnéticas y de transporte estén acopladas, de modo que el estado de imanación del material mantenga la información de una manera permanente, logrando modificar las propiedades del transporte de la información haciendo que se pueda leer más rápidamente.

Fabricantes de productos electrónicos suelen introducir impurezas (diversos tipos de materiales) en los semiconductores para cambiar su forma, y así el material va a poder conducir electricidad.

Los investigadores también pueden introducir impurezas que inducen un semiconductor a ser magnético. En estos semiconductores magnéticos diluidos (SMD), los átomos de impureza añadido normalmente debe desplazar a uno de los átomos originales en la estructura cristalina de convertirse en "activo". Uno de los objetivos de la investigación de materiales SMD es lograr mayores temperaturas de operación, haciendo que todas las dopados con átomos de impurezas magnéticas se activen.

En los últimos años los semiconductores dopados con los metales de transición de los grupos II y VI y los semiconductores nanoestructurados han despertado gran interés debido a sus propiedades ópticas y magnéticas. Este tipo de semiconductores tienen una potencial aplicación en futuros dispositivos spintrónicos. La familia de $A_{1-x}Mn_xB$ (donde A y B son elementos del grupo II y VI respectivamente) es un subgrupo de materiales conocidos como semiconductores magnéticos diluidos (SMD). El interés en esta familia de semiconductores se debe a sus propiedades magneto-ópticas. La distribución del manganeso (Mn) en estos materiales y el proceso de síntesis determinan sus propiedades magnéticas y ópticas, que pueden ser aprovechadas en la creación de nuevos dispositivos electrónicos y de almacenamiento (Zhao et al., 1998).

El procedimiento de síntesis de los SMDs de tipo $A_{1-x}Mn_xB$ también influye fuertemente en las propiedades magnéticas del semiconductor. Materiales mesoporosos de sílices altamente ordenadas con un arreglo hexagonal o cúbicos de poros como la MCM-41 y la MCM-48 respectivamente han sido utilizadas por sus diámetros de poros del orden de 3-30 nm. Existe otro grupo de materiales

mesoporos también utilizados con las mismas estructuras como la SBA-15 en donde se han formado alambres cuánticos en los canales de estos mesoporos.

La incorporación de semiconductores como el Cds, CdSe, ZnS, SeAr, Ge, etc., en sílices mesoporosas como la MCM-41 o SBA-15 han presentado buenos resultados en la obtención de tubos cuánticos. [Chen et al.,2003]

Sílices Mesoporosas

Debido a su naturaleza química, las sílices son ampliamente utilizadas en diversos procesos, como lo son: separación y adsorción de moléculas, biomedicina y encapsulación, ensambles moleculares, cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y cromatografía de fluidos supercríticos, aditivos en pinturas, cargas reforzantes en caucho sintético, tecnología de membranas e ingeniería molecular, electrónica y óptica, tratamiento de superficies químico-mecánico (acabado espejo), y una aplicación industrial muy importante es su uso como soporte de catalizadores químicos o biológicos para formar catalizadores heterogéneos (Biswas et al., 2007. Meynen et al., 2007. Sierra et al., 2000, 2008; Vacassy et al., 2000.).

En años muy recientes investigadores como Chen (2002,2004) han utilizado estos materiales mesoporosos como materiales de confinamiento para la formación de alambres cuánticos nanoestructurados, que se encuentran separados entre ellos por las paredes de sílice, las cuales sirven como una barrera entre cada alambre formado.

La formación de meso- y macro-porosidad en la sílice se logra con la adición de uno o varios tensoactivos en el medio de condensación. Los tensoactivos de uso convencional son de naturaleza diversa: iónicos, aniónicos, aminas, entre otros, y su selección depende de las características morfológicas logradas por las micelas formadas durante la reacción para obtener una estructura porosa deseada. Estudios recientes muestran las ventajas de usar

tensoactivos no iónicos (neutros), con relación a tensoactivos que involucran interacciones electrostáticas, tales como su fácil remoción mediante extracción con solventes no corrosivos o calcinación, y la tendencia de los tensoactivos neutros a producir estructuras con paredes más gruesas y sólidos de menor tamaño de partícula, lo cual mejora la estabilidad y la textura porosa (Aramendia et al., 2004. Biswas et al., 2008. Leonard et al., 2003. Prouzet and Boissière, 2005). La figura 2.1. muestra una representación gráfica de la forma de las micelas de los tensoactivos que se utilizan como agentes directores de la estructura de los materiales de sílice mesoporosa.

El grupo de materiales de sílice descrito por la denominación M41S despertó vivamente el interés de la comunidad científica en 1992, gracias al descubrimiento de la fase mesoporosa MCM-41, realizado por un grupo de investigadores de la Mobil Oil Corporation dirigido por J.S. Beck.(Kresge et al., 1992,Beck et al., 2003) Se encontró que esta nueva fase, hexagonal, presentaba un tamaño de poros uniformes singularmente elevado, comprendido entre 20-100 Å, con áreas específicas de 700 a 1000 m²/g y con posibles propiedades catalíticas.

Muy pronto, se encontraron otras fases, MCM-48 y la MCM-50, de estructuras cúbica y lamelar respectivamente, construyendo una familia de materiales mesoporoso. Para todas estas síntesis se propuso como mecanismo de formación un fenómeno de "templado"(Rao et al., 2001-2004) (que llamaremos autohormado) en el cual estructuras de cristal líquido tensoactivo (surfactante) sirven como moldes orgánicos, ya que se demostró que la estructura y la dimensión de los poros están íntimamente relacionados con las propiedades del agente tensoactivo, incluyendo la longitud de la cadena de este último y su química en solución.

Posteriormente, surgieron dudas respecto a este mecanismo, pues se encontró, entre otras cosas, que las concentraciones micelares empleadas

comúnmente en todas las síntesis estaban muy por debajo de la concentración micelar crítica (cmc), la cual no representa la concentración micelar mínima a la cual ocurre el fenómeno de aglomeración del tensoactivo, que origina las micelas. Otros mecanismos de formación han sido propuestos, sin embargo, hasta el momento no se ha encontrado un mecanismo de formación que satisfaga plenamente a los diversos grupos de investigadores.

FORMA DE LA MOLÉCULA DE TENSOACTIVO	PARÁMETRO DE EMPAQUETAMIENTO	MORFOLOGÍA DEL AGREGADO
	$< 1/3$	 MICELAS ESFÉRICAS
	$1/3$ a $1/2$	 MICELAS CILÍNDRICAS
	$1/2 - 1$	 BICAPAS O VESÍCULAS
	> 1	 MICELAS INVERTIDAS

Cuadro 2.1 Morfología micelar de los surfactantes usados como agentes directores de la estructura en la síntesis de sílices mesoporosas.

SBA-3

El material Santa Barbara Amorfo Num. 3 (denominado como SBA-3) fue desarrollado por Stucky y colaboradores (1997). Este material tiene una estructura hexagonal de poros uniformes y puede ser preparado

en un rango de tamaño de poro de 2 a 5 nm. El área superficial específica en la SBA-3 va de 900-1100 m²/g. Los factores que determinan estas características y tipo de estructura son: la temperatura de síntesis, el proceso de calcinado, la concentración y tipo de tensoactivo etc [Stucky et al., 1994].

La SBA-3 se sintetiza por el método sol-gel en método ácido, a través de un mecanismo natural que involucra interacciones del tipo de enlaces de hidrogeno entre surfactantes catiónicos como agentes directores de la estructura y precursores inorgánicos [Oréfice et al., 1997]. El papel del surfactante es servir como una plantilla en la formación de la estructura de los mesoporos. Con la adición de un precursor inorgánico las especies inorgánicas participan en interacciones entre enlaces hidrogeno y el surfactante formando una mesoestructura inorgánica-surfactante ordenada de forma hexagonal. La mesoestructura es consolidada mediante un proceso de madurado a temperatura controlada. Finalmente el surfactante se elimina por calcinación para obtener el material mesoporoso ordenado (Zhao, D. et al., 1998, Chan et al., 2001). La imagen de la figura 2.2 corresponde a una micrografía de SEM de la SBA-3, en ella se puede observar el tamaño (20 nm) y forma de las partículas donde serán confinados los materiales semiconductores en el presente trabajo.

La sílice es un material de naturaleza inorgánica (SiO₂) que resulta de la policondensación de los grupos silanol (-Si-OH) del ácido silícico (Si(OH)₄). Durante su formación, el precursor de silicio puede someterse a interacción con agentes porógenos o tensoactivos cuando se adicionan al medio de reacción. Estas sustancias poseen la facultad de formar micelas que durante la reacción de condensación son atrapadas por la creciente red inorgánica de siloxanos. Como resultado, se obtiene un material híbrido cuyo esqueleto orgánico, formado por las micelas de tensoactivo, puede ser removido por extracción con solventes o calcinación para dar origen a una estructura sólida basada en un arreglo regular o irregular de canales

definidos por paredes de sílice (Aramendia et al., 2004; Guth et al., 2007; Liu et al., 2007; Mesa et al., 2007, 2008; Prouzet y Boissière, 2005; Sierra et al., 2000; Wang y Shantz, 2008).

Figura 2.2. Imagen SEM de la SBA-3.

III. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Justificación

La investigación en el desarrollo de SMD nanoestructurados es de gran interés, tanto científico como industrial, ya que en ellos se pueden combinar las propiedades semiconductoras y magnéticas en la misma nanoestructura, dando como resultado unos nuevos materiales los cuales ayudaran en la nueva creación de dispositivos electrónicos.

En este proyecto de investigación se presentan los procedimientos de síntesis y caracterización de una nueva generación de materiales SMD a base de nanopartículas de $Cd_{1-x}Mn_xS$ ($x = 1-100\%$) en el interior de los mesoporos de la matriz de la sílice altamente ordenada, SBA-3. También, se describen las diferentes técnicas de caracterización utilizadas, las cuales permitirán obtener información acerca de las estructuras y propiedades semiconductoras y magnéticas de los nuevos materiales SMD.

Hipótesis

Las propiedades texturales de la sílice mesoporosa SBA-3 presentan características apropiadas como material de soporte para la generación de SMD del tipo $Cd_{1-x}Mn_xS/SBA-3$, estas propiedades permitirán modular el grado de interacción entre los materiales semiconductores-magnéticos (nanopartículas de Cd-Mn-S) y el material de soporte permitiendo así, la formación de nanopartículas de Cd-Mn-S altamente dispersas y con propiedades estructurales, semiconductoras y magnéticas apropiadas para la generación de mejores materiales SMD ideales para dispositivos opto- magneto electrónicos.

Objetivo General

Contribuir al desarrollo de nuevos materiales semiconductores magnéticos diluidos a base de nanopartículas de Cd-Mn-S confinados en el interior de los mesoporos de la sílice SBA-3, y caracterizarlos mediante diferentes técnicas físico-químicas (FT-IR, UV-Vis, Micro-Raman y Rayos X) que permitan observar sus propiedades como semiconductoras y magnéticas para una posible aplicación industrial en dispositivos opto-magneto electrónicos.

Objetivo Particular

Sintetizar la sílice mesoporosa SBA-3 mediante el procedimiento sol-gel utilizando el surfactante CTAB como agente director de la estructura y el TEOS como precursor de la sílice.

Obtener los SMD del tipo $Cd_{1-x}Mn_xS/SBA-3$ mediante la incorporación de los grupos Cd y Mn por el proceso de impregnación en solución utilizando como precursores los acetatos correspondientes. Los materiales obtenidos fueron finalmente sulfurados y calcinados.

Caracterizar los materiales mediante las técnicas de FT-IR, UV-Vis, Rayos X y Micro-Raman. Con el fin de describir algunas propiedades que permitan alguna posible aplicación industrial, en equipos o aparatos electrónicos.

IV. METODOLOGÍA

Materiales y reactivos

A continuación se muestra una lista de todos los reactivos utilizados para la obtención y caracterización de los materiales.

- Cetiltrimetilbromuro de amonio (CTAB).
- N-hexadecano.
- Tetraetilortosilicato.
- Acetato de Cadmio.
- Acetato de Mangneso.
- Agua desionizada.
- Ácido clorhídrico.
- Sulfuro de sodio.

La Síntesis de la sílice mesoporosa SBA-3 se preparó de acuerdo a los procedimientos realizados y descritos por R. Nava y colaboradores [Nava, Serrouhk 2008] (resultados no publicados) utilizando el surfactante catiónico cetiltrimetilbromuro de amonio (CTAB, Aldrich, 99%) como agente director de las meso-estructura, el n-hexadecano (Aldrich 99%) como agente de hinchamiento y el tetraetilortosilicato (TEOS, 98%, Aldrich) que actúa como la fuente de sílice, mediante el proceso sol-gel y en medio ácido.

El procedimiento seguido para la elaboración de la síntesis de la SBA-3 se dividió en 4 fases principales las cuales son: Síntesis de la sílice mesoporosa SBA-3, Preparación de materiales SMDs $CD_{1-x}MN_xS$ en SBA-3, Sulfuración de los materiales SMDs y Caracterización de los materiales SMDs.

Cada una de estas fases de la elaboración de la SBA-3 se detalla a fondo para una mejor apreciación.

Síntesis de la Sílice Mesoporosa SBA-3

Lo primero que se realizó fue la solución ácida a base de ácido clorhídrico al 36.6% (13.3 mL) y agua desionizada (78.1 mL) la cual se colocó en una parrilla eléctrica a una agitación constante y a una temperatura de 30°C, por un tiempo de 15 min. El surfactante CTAB (.7374 grs) se agregó a la solución una vez que transcurrieron los 15 min., y se dejara actuar por otros 50 min a las mismas condiciones. Una vez disuelto el CTAB, se adicionó el n-hexadecano (.7 ml) y se dejó mezclar nuevamente a las mismas condiciones por un lapso igual de 50 min y posteriormente se inició el proceso Sol-Gel mediante la adición del precursor de la sílice, el TEOS (7.6 mL), la reacción se mantuvo así por un tiempo de 4 horas y a la misma temperatura de 30°C y con agitación constante.

Transcurrido este tiempo se retiró de la parrilla eléctrica y se vació en un matraz para posteriormente recuperar todo el sólido mediante el procedimiento de filtración. Realizado todo lo anterior se dejó secar a temperatura ambiente por aproximadamente 2 días y finalmente colocado en una capsula de porcelana para pasarlo al procedimiento de calcinación (550°C por 4 horas).



Figura 4.1. Diagrama del procedimiento de síntesis de SBA-3.

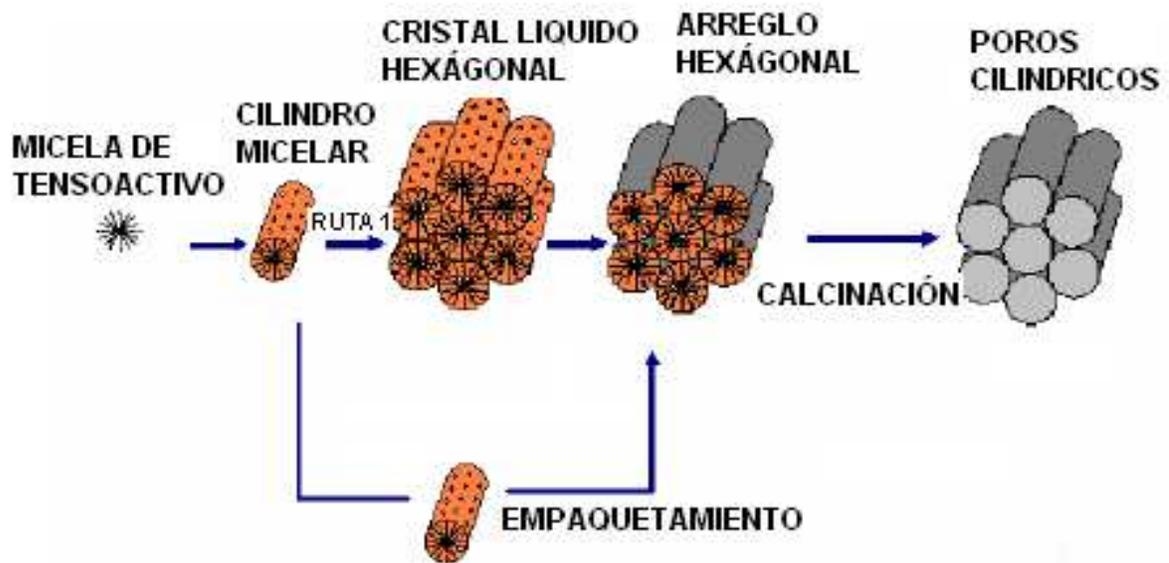


Figura 4.2. Método de construcción de los tubos micelares.

Preparación de Materiales SMD $Cd_{1-x}Mn_xS$ en SBA-3.

Terminado todo el procedimiento de calcinación se procedió a la incorporación de los metales de Cd y Mn en el interior de los poros de la SBA-3, lo cual se realizó por el método químico de impregnación en solución.

Los compuestos precursores del Cd y Mn serán los acetatos de cadmio, (ACd, Aldrich 99%) y de manganeso (AMn, Aldrich 99%), respectivamente. Se prepararon diferentes soluciones con la concentración de Mn y Cd, calculadas con anterioridad con el fin de obtener materiales semiconductores con diferentes relaciones atómicas de Cd/Mn ($Cd_{1-x}Mn_xS/SBA-3$).

El procedimiento realizado para poder llevar a cabo este método se describe a continuación: primero se realizó la dispersión de 1g de SBA-3 en 50

mL de una solución de ACd y AMn (con la correspondiente relación atómica de Cd/Mn) disueltos en agua desionizada. La suspensión obtenida se mantuvo en agitación constante por 1h a temperatura de 30°C. Al término de este tiempo, la suspensión se filtró y el sólido recuperado se lavó varias veces con agua desionizada. Todo lo recuperado se puso a secar a temperatura ambiente por un lapso de 2 días. Esto con el fin de lograr un mejor material.



Figura 4.3. Diagrama del proceso de preparación de materiales SMD.

Sulfuración de los Materiales SMD

Una vez que los materiales fueron secados a temperatura ambiente por los 2 días se colocaron en el aparato de sulfuración, una vez dentro se les realizó un vacío por un aproximado de 20 minutos lo cual ayudó a que la atmósfera estuviese libre de aire, lo que provocaría una mejor sulfuración.

Ya realizado lo anterior se procedió a preparar las soluciones, las cuales fueron preparadas de la manera siguiente:

- Se pesan 3.2 grs de Na_2S los cuales se colocan en un matraz de bola en donde se van a añadir a 25 ml de H_2O , cantidad necesaria para la sulfuración de una muestra.
- Se miden .8 ml de H_2SO_4 los cuales se colocan también en un matraz de bola para añadirlos a 25 ml de H_2O , cantidad necesaria para una muestra.

Cuando las soluciones se vuelven completamente homogéneas el H_2SO_4 se coloca en una pipeta graduada y colocada sobre el tapón del matraz esto para poder ir agregándolo gota a gota al Na_2S para que de esta manera se forme el gas que es el que realizará la sulfuración de la muestra dentro del aparato. Para que el gas se forme mucho mejor se debe de calentar la mezcla de H_2SO_4 y Na_2S a una temperatura de unos 150°C para así aprovechar al máximo todo el compuesto.

Una vez que se tiene las soluciones se coloca el aparato con la muestra y se procede a llevar a cabo la sulfuración, esto agregando poco a poco el H_2SO_4 al Na_2S para este conforme se calienta y agite produzca todo lo necesario para poder sulfurar por completo la muestra.

Una vez terminado este procedimiento se coloca en la mufla por un tiempo de 16hrs a 80°C , transcurrido el tiempo se saca se deja enfriar y están terminadas para el proceso de caracterización.

Caracterización de los Materiales SMD

La caracterización del material mesoporoso puro (SBA-3) y de los materiales SMD (sulfuros de Cd y Mn) se llevará a cabo por diferentes técnicas, las cuales se describen a continuación:

Difracción de Rayos-X (DRX)

El grado de cristalinidad y fases presentes en los materiales semiconductores magnéticos diluidos (**Cd_{1-x}Mn_xS** en **SBA-3**), se determinarán por los patrones de difracción de las muestras en polvo, las cuales se obtendrán en un difractómetro RIGAKU modelo MINIFLEX⁺, usando una radiación de CuK α ($\lambda = 0.15406$ nm) en el intervalo de 2θ de 10 a 80°.

Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR).

Con el propósito de verificar la conversión de los acetatos metálicos a los sulfuros metálicos mediante el tratamiento térmico en una atmósfera de H₂S en la superficie de la SBA-3, se utilizará la espectroscopia de infrarrojo (FT-IR). Los espectros de FT-IR de las muestras en polvo, se medirán en un espectrofotómetro Bruker Vector 33, en el rango de 400 a 4000 cm⁻¹, con una resolución de 2 cm⁻¹.

Espectroscopía Micro-Raman (Micro Raman)

La espectroscopía de dispersión de láser Raman (LRS) en micro Raman se utilizará para identificar los tipos de especies superficiales de los sulfuros metálicos de Cd y Mn en el material mesoporoso SBA-3. El estudio se llevará a cabo en un microespectrómetro Raman modelo Labram, marca Dilor, con un láser de He-Ne que emite una frecuencia de 632.8 nm y con una potencia de 15 mW, la resolución espectral es de ± 1 . Las muestras se analizaron en polvo a temperatura ambiente y con un objetivo de 50X.

Espectroscopia de Reflectancia Difusa (UV-Vis)

La Espectroscopia de Reflectancia Difusa en el rango UV-Vis (200-900 nm) permitirá obtener información sobre el estado electrónico de los sulfuros metálicos de Cd y Mn en el material mesoporoso SBA-3. El estudio se va a llevar a cabo en un espectrofotómetro CARY 5E, equipado con una esfera de integración. Las muestras se analizarán en polvo a temperatura ambiente.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización físico-química de los materiales de los SMD se realizó con el apoyo de diferentes centros e institutos. En este capítulo se presentan y

analizan los resultados de la caracterización de los materiales obtenidos en el trabajo.

Difracción de Rayos X

En la figura 5.1 se muestran los difractogramas de las muestras puras de CdS/SBA-3 y MnS/SBA-3, no presentan las reflexiones características del CdS ($2\theta=25, 28, 45, 48$ y 53) indicando muy probablemente la presencia de partículas muy pequeñas de CdS y MnS y altamente dispersas en el interior de los poros de la SBA-3.

En los difractogramas de los SMD, $Cd_{1-x}Mn_xS/SBA-3$ se aprecian algunas reflexiones débiles y amplias indicando muy probablemente partículas más pequeñas de $Cd_{1-x}Mn_xS$ y altamente dispersas en el interior de los poros de la SBA-3.

En el difractograma del SMD, $Cd_{0.95}Mn_{0.05}S/SBA-3$ se aprecian reflexiones bien definidas en $2\theta=25, 26.7, 28.3, 43.8, 52.2$ las cuales se encuentran ligeramente desplazadas en comparación a las reflexiones del CdS anteriormente mencionadas. Este resultado indica que probablemente el Mn se incorpora en la estructura del CdS, dando lugar al compuesto de CdMnS. Por lo que podemos afirmar que en las muestras de los SMD se obtiene el compuesto CdMnS y no como mezcla de los sulfuros de CdS y MnS.

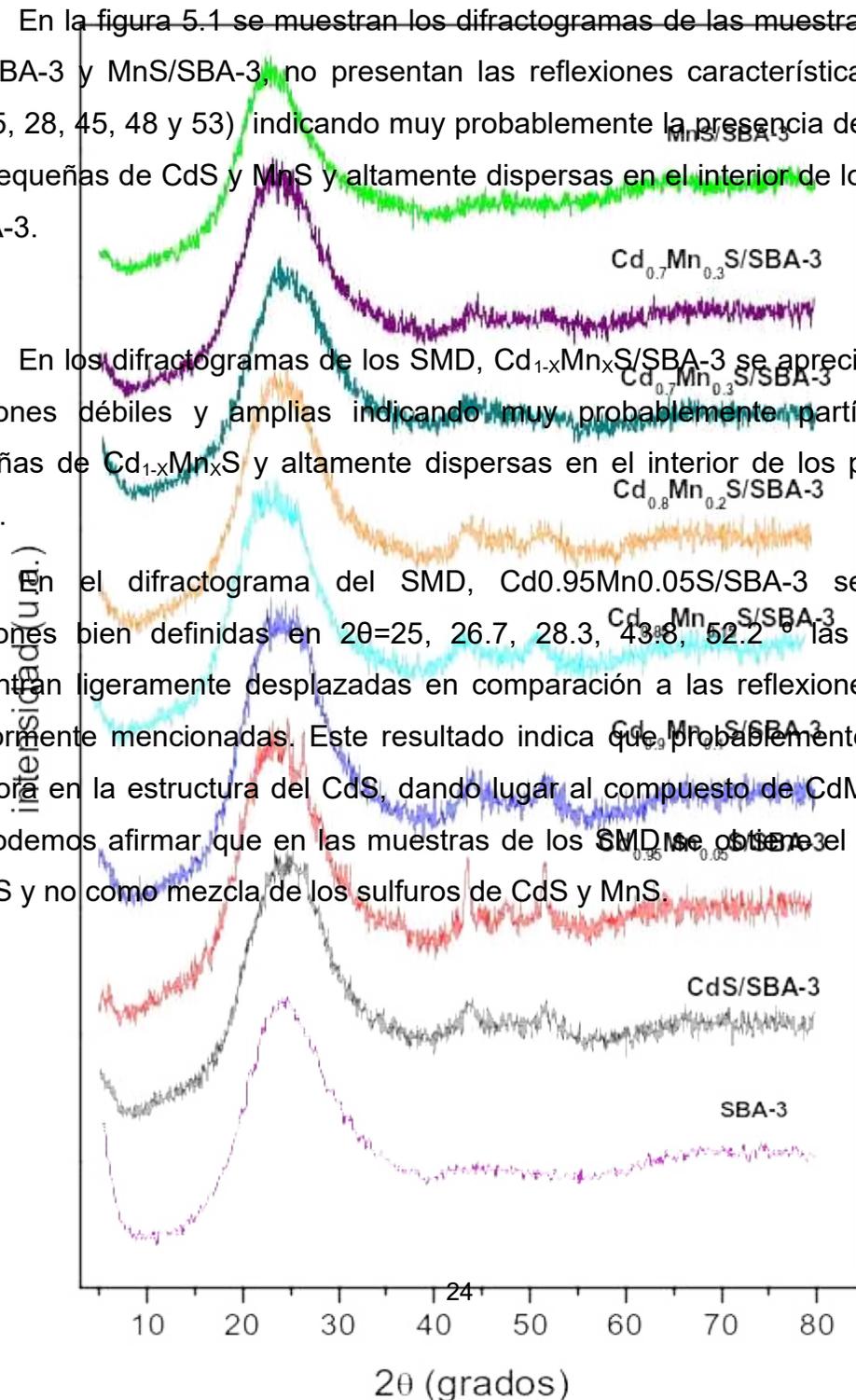


Figura 5.1. Patrones de difracción de rayos X de los $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ y SBA-3 pura.

Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier

En la figura 5.2 se muestra el espectro de infrarrojo de la sílice SBA-3 el cual es típico de las sílices. Las bandas en 811 y 1087 cm^{-1} corresponden a las vibraciones simétricas y antisimétricas del enlace Si-O-Si, mientras que la banda en 463 cm^{-1} ha sido asignada a la vibración de torsión del enlace Si-O-Si. La

banda en 1635cm^{-1} pertenece al H_2O libre y la banda ancha centrada en 3465cm^{-1} se asigna a la sobre posición de las vibraciones tanto del H_2O fisisorbida como de los grupo silanoles (Oréfice y Vasconcelos et al., 1997; Dutoit et al., 1996; Chan y Chu et al., 2001).

Los espectros de las muestras de CdS/SBA-3 , MnS/SBA-3 y $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S/SBA}_3$ únicamente presentan la banda característica de la sílice (SBA-3) anteriormente mencionada. Estos espectros no muestran la presencia de la banda característica del grupo acetato (alrededor de 1650cm^{-1}) que corresponde al estiramiento del doble enlace $\text{C}=\text{O}$ sugiriendo la conversión de los acetatos precursores a la fase sulfurada. Este resultado indica que únicamente los sulfuros de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ se encuentran en el interior de los poros de la SBA-3.

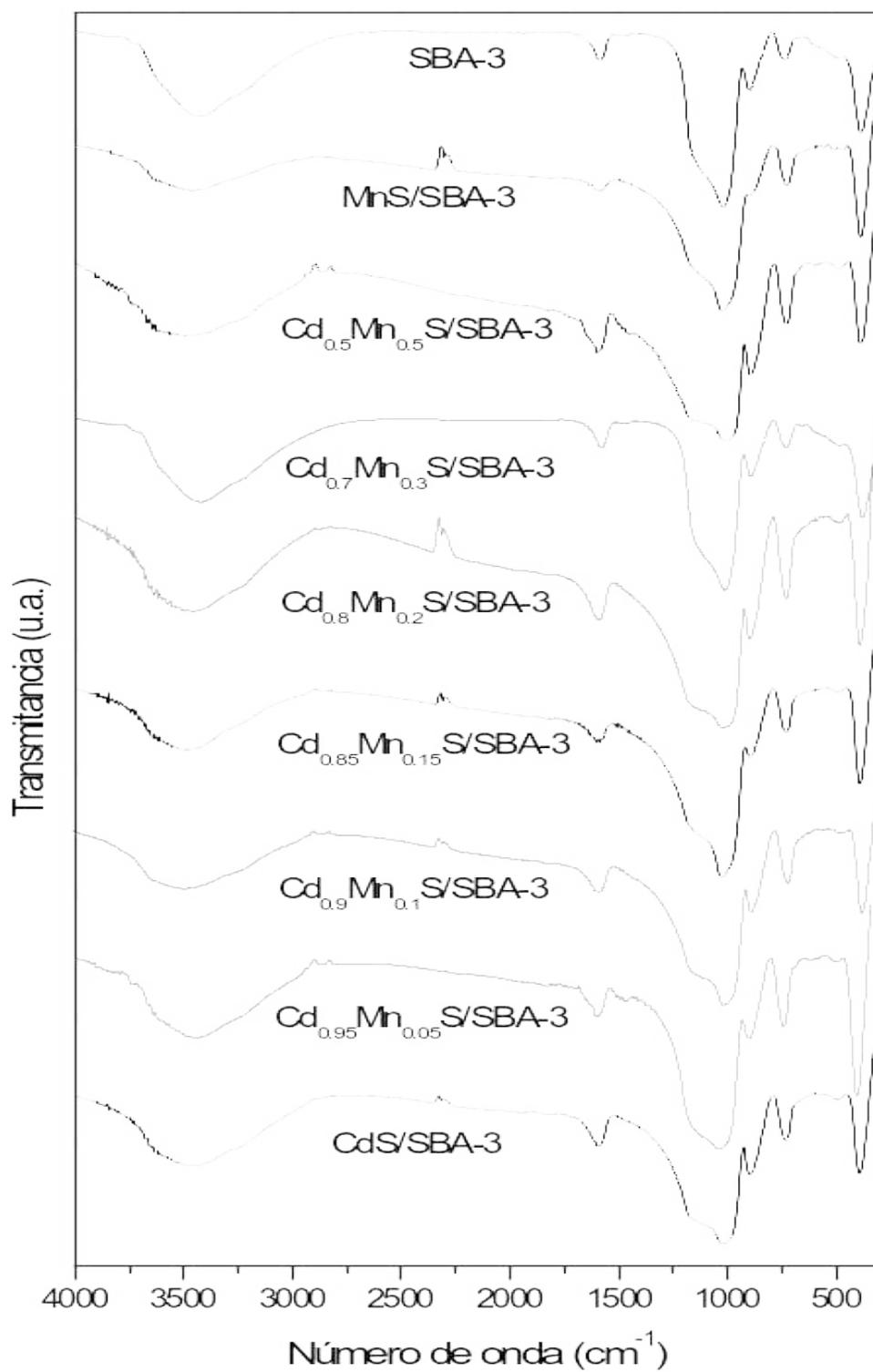


Figura 5.2. Espectros de FT-IR de los SMD de Cd_{1-x}Mn_xS.

Espectroscopia Micro-Raman

En la figura 5.3 se muestran los espectros de micro-raman de los materiales CdS/SBA-3, Mn/SBA-3 y Cd_{1-x}Mn_xS/SBA-3. Todos los espectros muestran dos bandas características. Una alrededor de 220cm⁻¹ y la otra alrededor de 460cm⁻¹ que corresponden a los modos fonon (óptico-longitudinales) 1-LO y 2-LO, respectivamente. Las bandas correspondientes a estos dos modos fonónicos en los materiales Cd_{1-x}Mn_xS/SBA-3 se encuentran ligeramente desplazados a mayores números de onda, en el incremento de X (Mn). Este resultado nuevamente sugiere la formación del compuesto de CdMnS y no una mezcla separada de las fases CdS y MnS.

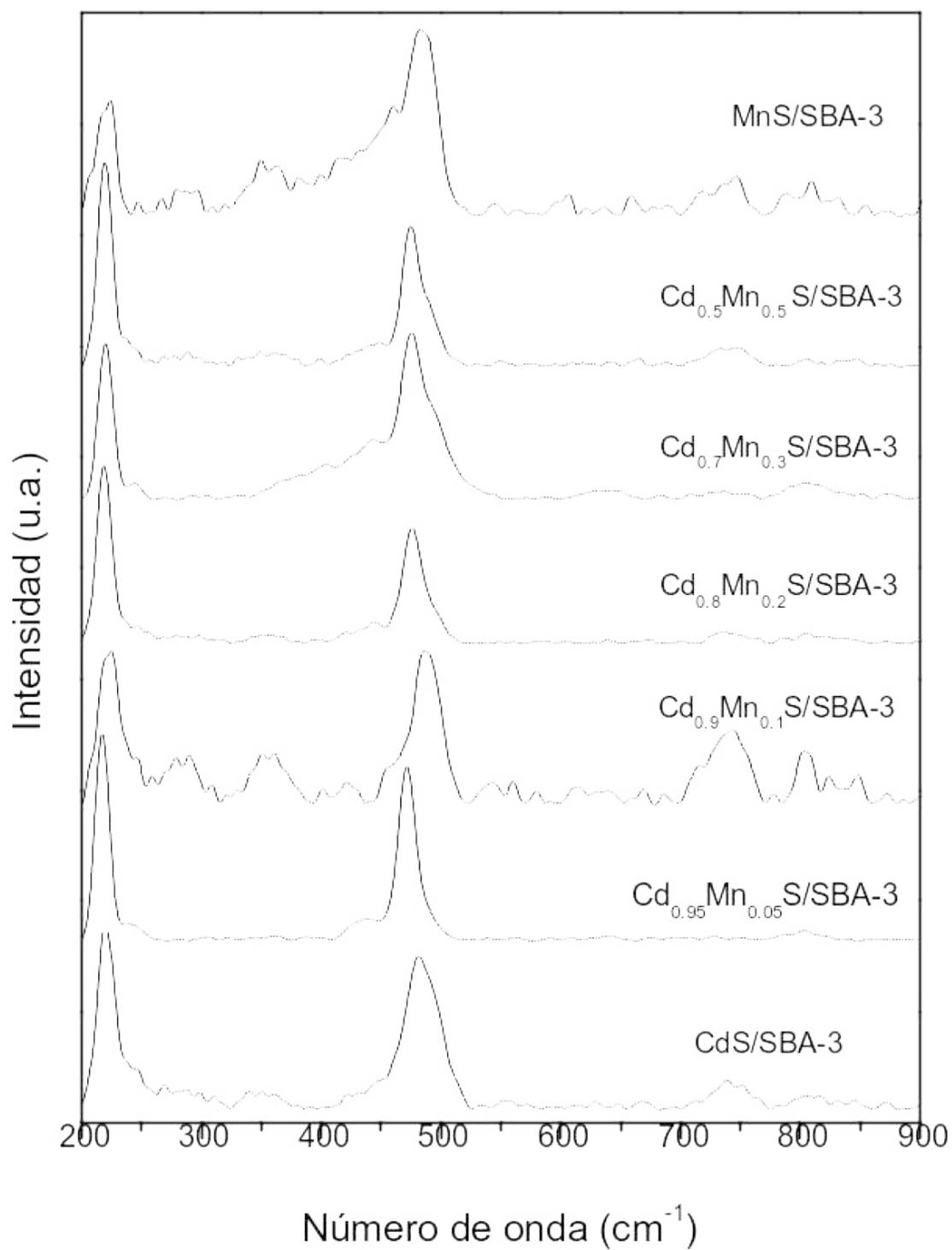


Figura 5.3. Espectros Raman de los SMD de Cd_{1-x}Mn_xS.

Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-VIS)

La figura 5.4 muestra los espectros de adsorción de UV-Vis de los SMD ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S/SBA-3}$), de los materiales MnS/SBA-3 y CdS/SBA-3 . El espectro del CdS/SBA-3 presenta una banda de absorción alrededor de 540 nm, la cual se desplaza a menos longitud de onda (blue-shifted) conduciendo a una más débil absorción en la zona visible con el incremento de X (Mn). Este resultado nuevamente indica la formación del compuesto de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ en el interior de los poros de la SBA-3 y no una mezcla de los sulfuros CdS y MnS .

El desplazamiento de la banda en 540cm^{-1} a menores longitudes de onda (blue-shifted) de los SMD ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S/SBA-3}$) con el incremento de Mn indican muy probablemente transición de la banda del material $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. es decir, las distancias entre las posiciones de la banda de valencia y de conducción disminuyen con el incremento en el contenido de Mn; o en otras palabras, las energías de banda prohibida (E_g) disminuyen con el incremento en el contenido de Mn.

Estos resultados indican que la incorporación de Mn en diferentes proporciones del CdS , permite modular las propiedades electrónicas y ópticas para el desarrollo de materiales ideales para dispositivos opto y magneto electrónicos.

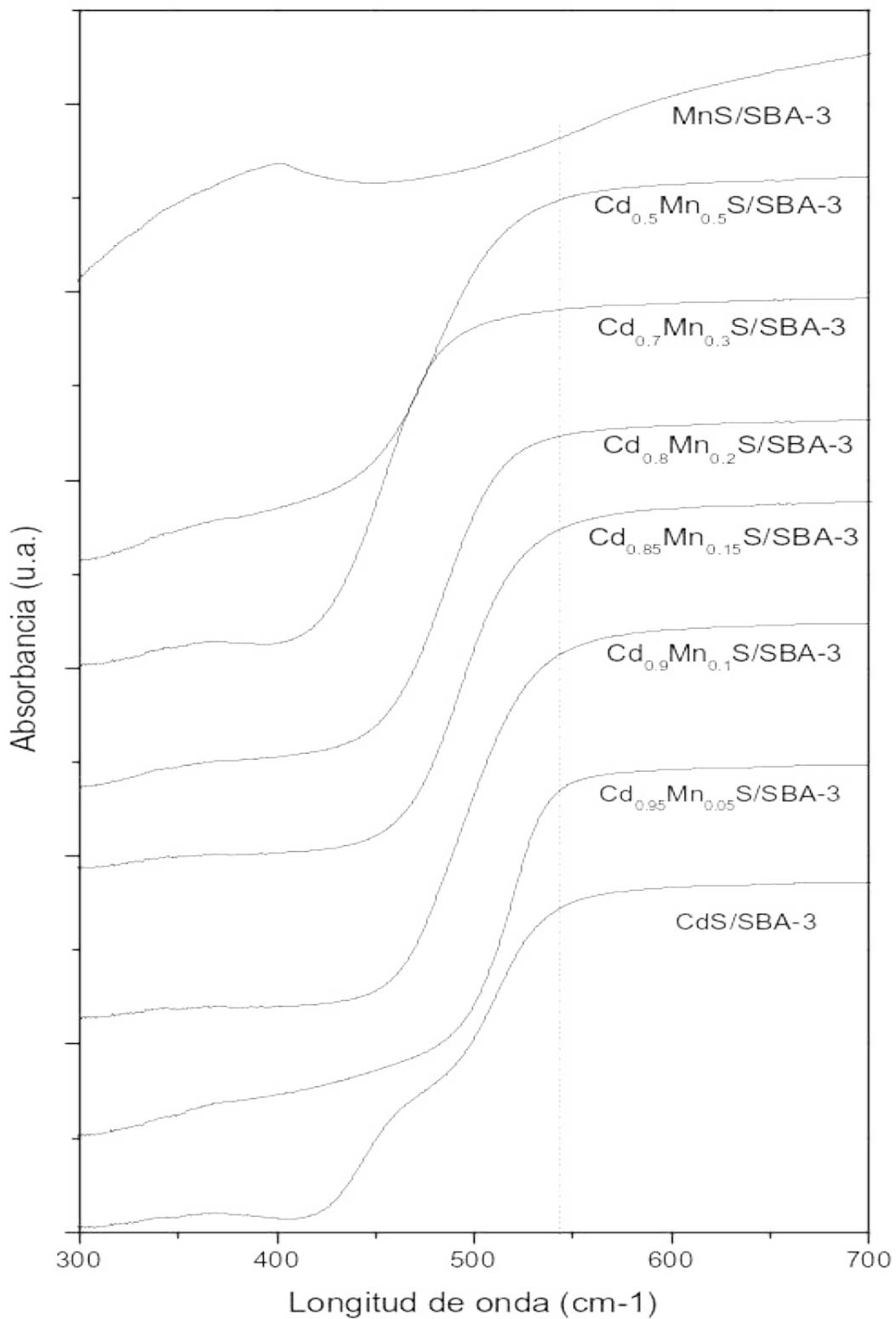


Figura 5.4. Espectros de absorción de los SMD de Cd_{1-x}Mn_xS.

VI. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se obtuvieron los siguientes materiales:

- El material de soporte SBA-3 mediante el proceso sol-gel. Las propiedades de este material poroso permitieron confinar en el interior de los poros pequeñas partículas de Cd y Mn en forma de acetatos y en diferentes relaciones atómicas.
- Los SMD del tipo $Cd_{1-x}Mn_xS/SBA-3$ se obtuvieron por la sulfuración de los materiales previamente preparados en la SBA-3 y los acetatos de Cd y Mn anteriormente descritos. La caracterización de las muestras sugieren lo siguiente:
 - ❖ Se obtuvo la conversión completa de los grupos acetatos de los precursores de Cd-Mn a su fase sulfurada en el interior de los mesoporos de acuerdo a los resultados en FT-IR.
 - ❖ La formación de pequeñas partículas del compuesto Cd-Mn-S altamente dispersas en el interior de los mesoporos de la sílice SBA-3 (Rayos X, UV-Vis y Micro-Raman).
 - ❖ Los resultados de Rayos X, Uv-Vis y Raman confirman la presencia de pequeñas partículas de $Cd_{1-x}Mn_xS$ en el interior de los mesoporos de la SBA-3 y no una mezcla de los sulfuros de Cd y Mn.
 - ❖ Los resultados de Uv-Vis anteriormente mencionados indican que con el incremento del contenido de manganeso disminuyen la energía de banda prohibida (E_g) debido a que el desplazamiento de la banda en 540cm^{-1} nanómetros a menores longitudes de onda con el incremento de manganeso disminuye las posiciones de las bandas de valencia y conducción.

- ❖ La presencia de pequeñas cantidades de manganeso en diferentes proporciones nos permiten modular las propiedades electrónicas y ópticas de los SMD obtenidos.

Por las características de los materiales sintetizados se puede sugerir que posiblemente los materiales tienen propiedades estructurales, semiconductoras y probablemente magnéticas, lo cual permitiría que fuesen aplicados en el desarrollo de dispositivos y equipos electrónicos actuales de acuerdo a las necesidades de la tecnología.

VII. REFERENCIAS

- Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B. and Schlenker J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- Berkeley physic laboratory 2d edition, semiconductor electronics. McGraw-Hill company, New York. Pag. 1-3. 1979.
- C. T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartulli, J.S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710.
- Chan Ck, Chu IM. 2001. Effect of hydrogen bonding on the glass transition behavior of poly (acrylic acid)/silica hybrid materials prepared by sol-gel process. *Polymer*: 42: 6089-6093.
- Chen C-Y, Burkett S. L., Li H-X and Davis M. E., *Microporous Mater.*, 2 (1993) 27.
- D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- Dutoit DCM. Schneider M, Fabrizioli P, baiker A. 1996. Vanadia-silica low-temperature aerogels: influence of again and vanadia loading on structural and chemical properties. *Chem. Mater*: 8: 734-743.
- F.J. Brieler, M. Fröba, L. Chen, P.J. Klar, W. Heimbrod. *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 185.
- F. Brieler, P. Grundmann, M. Fröba, L. Chen, J.P. Klar, W. Heimbrod, H. – A. Krug von Nidda, T. Kurz, A. Loidl. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 797.
- Giordano José Luis, *Conductor electric* (2006)
- Huo Q., Margolese D. I., Ciesla U., Demuth D. G., Feng P., Gier T., Sieger P., Chmelka B. F., Schüth F., Stucky G. D., *Chem Mater*. 6 (1994) 1176.
- Huo Q., Margolese D. I., Ciesla U., Feng T. E., Sieger P., Leon R., Petroff P. M., Schüth F. and Stucky, *Nature*, 368 (1994) 317.

- Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C. and Beck J. S., *Nature* 359 (1992) 710.
- L. Chen, P.J. Klar, W. Heimbroadt, F. Brieler, M. Fröba, H. –A. Krug von Nidda, A. Loidl. *Physica E* 10 (2001) 368.
- L. Chen, P.J. Klar, W. Heimbroadt, F. Brieler, M. Fröba, H. –A. Krug von Nidda, T. Kurz, A. Loidl. *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 1326.
- Leonard et al., 2003; Aramendia et al., 2004; Prouzet and Boissière, 2005; Biswas et al., 2008.
- Lora Rico Edgar Azael. 2008. Tesis de Licenciatura en proceso, Síntesis y Caracterización de Semiconductores de $Cd_{1-x}Mn_xS$ Confinados en Sílice Mesoporosa SBA-15". Ingeniería en Automatización, Facultad de Ingeniería, UAQ.
- National Institute of Standards and Technology (NIST), González Julio 2008.
- Oréface RL, Vasconcelos WL. 1997. Sol-gel transition and structural evolution on multicomponent gels derived from the alumina-silica system. *J Sol-gel Sci tech*: 9: 239-249.
- R. Nava, I. Serrouhk. Desarrollo de Semiconductores Magnéticos Diluidos confinados en materiales porosos. Facultad de Ingeniería, UAQ, (resultados no publicados), 2008.
- Rao, C.N.R. and Cheetham, A.K., Science and Technology of Nanomaterials, *J. Mater. Chem.*, 11,2887, 2001.
- Rao, C.N.R., Muller, A., and Cheetham, A.K., Eds., *Chemistry of Nanomaterials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- Sierra et al., 2000; Vacassy et al., 2000; Biswas et al., 2007; Meynen et al., 2007; Sierra et al., 2008.
- Stucky G. D., Monnier A., Schüth F., Huo Q., Margolese D. I., Kumar D., Krishnamurty M., Petroff P., Firouzi A., Janicke M., Chmelka B. F., *Mol. Cryst. Liq.*, 240 (1994) 187.

- Sierra et al., 2000; Aramendia et al., 2004; Prouzet y Boissière, 2005; Liu et al., 2007; Mesa et al., 2007; Guth et al., 2007; Mesa et al., 2008; Wang y Shantz, 2008.

APENDICE

Cálculos realizados para la obtención de la cantidad de acetatos de Cd y Mn a utilizar en cada una de las reacciones.

- **MnS/SBA-3**

Mn → 0.0125 mol AMn

$$0.0125 \text{ mol AMn} \left[\frac{245.09 \text{g AMn}}{1 \text{ mol AMn}} \right] \left[\frac{1}{0.98} \right] = 0.94 \text{g AMn}$$

- **Cd_{0.5}Mn_{0.5}S/SBA-3**

Cd_{0.5}Mn_{0.5} → 0.00625 mol ACd + 0.00625 mol AMn

$$0.00625 \text{ mol ACd} \left[\frac{266.52 \text{g ACd}}{1 \text{ mol ACd}} \right] \left[\frac{1}{0.98} \right] = 1.7 \text{ g ACd}$$

$$0.00625 \text{ mol AMn} \left[\frac{245.09 \text{g AMn}}{1 \text{ mol AMn}} \right] \left[\frac{1}{0.98} \right] = 1.56 \text{ g AMn}$$

- **Cd_{0.7}Mn_{0.3}S/SBA-3**

Cd_{0.7}Mn_{0.3} → 0.00875 mol ACd + 0.00375 mol AMn

$$0.00875 \text{ mol ACd} \left[\frac{266.52 \text{g ACd}}{1 \text{ mol ACd}} \right] \left[\frac{1}{0.98} \right] = 2.37 \text{ g ACd}$$

$$0.00375 \text{ mol AMn} \left[\frac{245.09 \text{g AMn}}{1 \text{ mol AMn}} \right] \left[\frac{1}{0.98} \right] = 0.94 \text{g AMn}$$

- **Cd_{0.8}Mn_{0.2}S/SBA-3**

Cd_{0.8}Mn_{0.2} → 0.01 mol ACd + 0.0025 mol AMn

$$0.01 \text{ mol ACd} \left[\frac{266.52 \text{g ACd}}{1 \text{ mol ACd}} \right] \left[\frac{1}{0.98} \right] = 2.72 \text{g ACd}$$

1 mol ACd 0.98

$$0.0025 \text{ mol AMn} \left[\frac{245.09 \text{ g AMn}}{1 \text{ mol AMn}} \right] \left[\frac{1}{0.98} \right] = 0.62 \text{ g AMn}$$

- **Cd_{0.85}Mn_{0.15}S/SBA-3**

Cd_{0.85}Mn_{0.15} → 0.010625 mol ACd + 0.001875 mol AMn

$$0.010625 \text{ mol ACd} \left[\frac{266.52 \text{ g ACd}}{1 \text{ mol ACd}} \right] \left[\frac{1}{0.98} \right] = 2.88 \text{ g ACd}$$

$$0.001875 \text{ mol AMn} \left[\frac{245.09 \text{ g AMn}}{1 \text{ mol AMn}} \right] \left[\frac{1}{0.98} \right] = 0.46 \text{ g AMn}$$

- **Cd_{0.9}Mn_{0.1}S/SBA-3**

Cd_{0.9}Mn_{0.1} → 0.01125 mol ACd + 0.00125 mol AMn

$$0.01125 \text{ mol ACd} \left[\frac{266.52 \text{ g ACd}}{1 \text{ mol ACd}} \right] \left[\frac{1}{0.98} \right] = 3.05 \text{ g ACd}$$

$$0.00125 \text{ mol AMn} \left[\frac{245.09 \text{ g AMn}}{1 \text{ mol AMn}} \right] \left[\frac{1}{0.98} \right] = 0.316 \text{ g AMn}$$

- **Cd_{0.95}Mn_{0.05}S/SBA-3**

Cd_{0.95}Mn_{0.05} → 0.011875 mol ACd + 0.000625 mol AMn

$$0.011875 \text{ mol ACd} \left[\frac{266.52 \text{ g ACd}}{1 \text{ mol ACd}} \right] \left[\frac{1}{0.98} \right] = 3.22 \text{ g ACd}$$

$$0.000625 \text{ mol AMn} \left[\frac{245.09 \text{ g AMn}}{1 \text{ mol AMn}} \right] \left[\frac{1}{0.98} \right] = 0.15 \text{ g AMn}$$

- **CdS/SBA-3**

Cd → 0.0125 mol ACd

$$0.0125 \text{ mol ACd} \left[\frac{266.52 \text{ g ACd}}{1 \text{ mol ACd}} \right] \left[\frac{1}{0.98} \right] = 3.4 \text{ g ACd}$$