



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

“SINTESIS Y CARACTERIZACION DE
NANOESTRUCTURAS DE CdO”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

MONICA VIANEY RAMIREZ JIMENEZ

ASESORA: DRA. ANA LETICIA FERNANDEZ OSORIO



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



**DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E**

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis :

Síntesis y caracterización de nanoestructuras de CdO

que presenta la pasante: Mónica Vianey Ramírez Jiménez
con número de cuenta: 9954769-7 para obtener el título de :
Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 22 de Febrero de 2007.

PRESIDENTE	<u>Dra. Ana Leticia Fernández Osorio</u>	
VOCAL	<u>MC. Ofelia Vega Vázquez</u>	
SECRETARIO	<u>MC. Gilberto Atilano Amaya Ventura</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>DR. Rodolfo Zanella Specia</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q. Alejandro Solano Peralta</u>	

DEDICATORIAS

A DIOS

Gracias por darme la oportunidad de llegar a este momento, por acompañarme durante toda mi vida y escucharme en aquellos momentos difíciles.

Este momento es la culminación de un esfuerzo y de un sueño maravilloso por el cuál luche sin derrotarme jamás, enfrentando situaciones adversas pero siempre mantuve el entusiasmo y las ganas de salir adelante, me siento muy orgullosa y satisfecha por este logro que es el comienzo de las siguientes metas. Siempre hay un después que hay que recorrer y superar

La confianza y la seguridad en si mismo son fundamentales para obtener el éxito.

A MS PADRES

A ti mamá ESTHER JIMÉNEZ JIMÉNEZ por ser parte fundamental de mi carrera por que tu me enseñaste a ser responsable, puntual, y todos aquellos valores que hicieron posible que lograra mi sueño, mil gracias por dedicar tu amor y esfuerzo a mis estudios.

A mi papá JOSÉ MANUEL RAMÍREZ PORTAL por enseñarme la excelencia, el nunca conformarme y siempre ir por más sin importar que tan difícil es el objetivo, el ser audaz y todos aquellos consejos que fueron la base de mi carrera.

A mi querida hermana LIC. KAREN ESTHER RAMÍREZ JIMÉNEZ por ser mi gran ejemplo, por demostrarme que es posible, por ser esa persona tan inteligente y sumamente perfeccionista en el estudio pero sobre todo por darle vida a mi querida sobrina MARIA FERNANDA SALAZAR RAMÍREZ.

A mi hermano JOSÉ MANUEL RAMÍREZ JIMÉNEZ por motivarme a ser un ejemplo y por haber sido mi gran compañía.

A MI QUERIDO ESPOSO ALAN EFRAÍN GUTIÉRREZ GORDILLO por demostrarme su amor y dedicación apoyándome en el trayecto final de mi carrera gracias por luchar conmigo para construir un futuro lleno de sueños e ilusiones, gracias por darme momentos maravillosos que me impulsaron a seguir adelante. Eres un hombre maravilloso TE AMO..... mil gracias a tus padres MARIA TERESA GORDILLO Y EFRAÍN GUTIÉRREZ por apoyarnos incondicionalmente con todo su entusiasmo y su gran cariño.

Mónica Vianey Ramírez Jiménez.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	2
CAPITULO I	
1.1 Antecedentes	3
1.2 La Nanotecnología en química y física del estado sólido	3
1.3 Aplicaciones de las nanopartículas	4
1.4 Propiedades físicas y químicas del óxido de cadmio	7
1.5 Materiales semiconductores	8
1.6 Estructura electrónica de sólidos y teoría de bandas	10
1.7 Aplicaciones de semiconductores	16
1.8 Estructura cristalina	17
CAPÍTULO II. SÍNTESIS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL CdO NANOESTRUCTURADO	
2.1 Método sol-gel	22
2.2 Difracción de rayos X	26
2.3 Principio del método de polvos	28
2.4 Microscopía electrónica	31
2.5 Espectroscopía UV-Visible	33
CAPÍTULO III TRABAJO EXPERIMENTAL	
3.1 Desarrollo experimental	36
3.2 Método de preparación	39
3.3 Técnicas de caracterización	41

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Difracción de rayos X de la nanopartícula de óxido de Cadmio	43
4.2 Medición del tamaño de partícula	48
4.3 Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM)	51
4.4 Espectros UV-Visible	53
CONCLUSIONES	57
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas han atraído gran atención en años recientes debido a las grandes áreas superficiales que presentan y a que sus propiedades físicas y químicas son diferentes de las observadas en tamaños arriba de 100 nm; además, en el régimen de nanoescala estas propiedades son dependientes del tamaño de partícula.

El CdO es un importante compuesto semiconductor que presenta interesantes propiedades eléctricas y ópticas. Presenta una banda de brecha prohibida (gap) de 2.5 eV, además, tiene la característica de absorber CO₂ del aire.

Películas delgadas de CdO sobre diferentes sustratos se utilizan en dispositivos optoelectrónicos, transistores, diodos, sensores, convertidores de energía solar y en detectores de infrarrojo.

El CdO presenta una banda de brecha prohibida entre los orbitales 2p en banda de valencia del oxígeno y los orbitales 5s en banda de conducción del cadmio.

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de CdO por el método de sol-gel con diferentes solventes y se caracterizaron por medio de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía UV-Visible y microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM).

Se obtuvieron nanopartículas de 10.63 y 17.56 nm con energías de brecha prohibida de 2.22 y 2.26 eV respectivamente.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar nanoestructuras de óxido de cadmio.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar nanopartículas de CdO utilizando el método de sol-gel con precursores metálicos usando solventes orgánicos y acuosos.
- Caracterizar su estructura cristalina mediante difracción de Rayos X por el método de polvos.
- Caracterizar la nanoestructura del CdO mediante espectroscopía UV-visible.
- Determinar la morfología del CdO nanoestructurado por medio de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM).

CAPÍTULO I

1.1 ANTECEDENTES

La nanotecnología se define como el desarrollo y producción de dispositivos en los cuales se utilizan partículas de una dimensión de menos de 100 nanómetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) [1].

El 29 de diciembre de 1959, el físico estadounidense Richard Feynman “propuso” los beneficios que tendría la sociedad al poder manipular la materia y fabricar artefactos de dimensiones aproximadas a 1 nm. Feynman pronosticó correctamente el impacto que tendría la miniaturización de los ordenadores electrónicos; también, predijo el desarrollo de los métodos que se emplean en la actualidad para fabricar circuitos integrados y la aparición de técnicas para trazar figuras extremadamente finas mediante haces de electrones. Incluso planteó la posibilidad de producir máquinas a escala molecular que nos permitirían manipular moléculas. Cuarenta años después, los expertos que trabajan en el campo de la nanotecnología están empezando a poner en práctica algunas de las ideas propuestas originalmente por Feynman y muchas más que no se propusieron entonces [2].

1.2 LA NANOTECNOLOGÍA EN QUÍMICA Y FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO

La deslocalización de electrones de valencia puede variar con el tamaño del sistema, este efecto, unido con cambios estructurales, puede producir en la sustancia propiedades químicas y físicas diferentes a las observadas a escala macroscópica. Se ha demostrado que un gran número de propiedades dependen del tamaño de tales partículas en nanoescala incluyendo puntos de fusión, calores específicos, propiedades magnéticas y la reactividad superficial. Cuando tales partículas ultrafinas se comprimen en sólidos a macroescala algunas veces presentan nuevas propiedades como aumento de plasticidad [3].

Los nanocristales, particularmente en el intervalo de 1 – 10 nm (100 a 70,000 átomos), sirven como puentes de moléculas de materia condensada. En este intervalo de tamaño las propiedades intrínsecas cambian debido solamente al tamaño. Para semiconductores, como CdO, ZnO, CdS y Si, las brechas de banda cambian y en algunos casos caen en la región del visible; es decir, que el color de la sustancia puede variar con el cambio de tamaño en el intervalo de 1- 10 nm, además, el punto de fusión y el calor específico también cambian en este régimen de tamaño. Para materiales magnéticos como Fe, Co, Ni, Fe₃O₄, entre otros; las propiedades magnéticas dependen del tamaño. En particular la fuerza del campo magnético interno de una nanopartícula puede depender del tamaño.

Es de importancia particular desde un punto de vista químico, que las energías de superficie y la morfología de superficie son también dependientes del tamaño. Esto significa que en algunos casos aumenta la reactividad de superficie intrínseca, y el incremento de las áreas superficiales es aproximadamente 300 veces mayor con respecto a las observadas en macropartículas, afectando así sus propiedades químicas [4].

1.3 APLICACIONES DE LAS NANOPARTÍCULAS

Debido al cambio en su respuesta óptica y en su reactividad química, muchos de estos materiales se usan en distintas cosas a continuación se muestran algunas de las aplicaciones de las nanopartículas: [1]

Sensores: Se pueden preparar por compresión de sustancias porosas semiconductoras en tamaño de nanopartículas, estos materiales mantienen grandes áreas de superficie y cuando pasan por la adsorción de varios gases, su conductividad eléctrica cambia, ya que mayor cantidad de gas es detectado (como dióxido de azufre), éste es adsorbido por unidad de masa comparado con polvos comprimidos normales y los cambios eléctricos son más pronunciados. Por lo tanto, el uso de nanopartículas produce una ventaja considerable en dispositivos detectores de gases.

Celdas solares: nanopartículas semiconductoras con diferente tamaño de brechas de banda producen celdas solares más eficientes, tanto para producción de electricidad como producción de hidrógeno.

Computadoras químicas/ópticas: se pueden formular arreglos bidimensionales o tridimensionales de metales o nanopartículas semiconductoras que presentan propiedades ópticas y magnéticas especiales con numerosas aplicaciones en la industria de equipo electrónico incluyendo computadoras ópticas [1].

Actualmente, se han desarrollado nanopartículas para dispositivos de audio, cintas de video y discos de información, cuya función subyace en las propiedades magnéticas y ópticas de partículas finas. Los futuros avances se harán con tamaños más pequeños aplicados al control de coercitividad magnética y absorción óptica para tener medios de almacenamiento mucho más densos.

Adsorbentes Destructivos: Los óxidos metálicos nanoestructurados, presentan alta reactividad de superficie intrínseca, grandes áreas superficiales y gases acídicos. Debido a que se observa adsorción química disociada en éstos nuevos materiales que han sido llamados "Adsorbentes destructores" se usan en guerras biológicas para la purificación de aire y como una alternativa a la incineración de sustancias tóxicas [1].

Cerámicos y aislantes: la compresión de nanopartículas cerámicas produce objetos sólidos más flexibles, aparentemente debido a la variedad de límites de tamaño que existen. Con el desarrollo adicional de las técnicas de compresión, se pueden preparar materiales más densos y porosos que se usan como reemplazos de metales en muchas aplicaciones [4].

Electrodos nanoestructurados: Se pueden crear cristales de metal en nanoescala. Los metales magnéticos como hierro pueden dar forma densa a sólidos magnéticos con propiedades magnéticas blandas (coercitividad baja y magnetización de saturación alta). Éstos materiales son usados para los transformadores [1].

Autolimpiador y colorantes en pinturas: Se ha demostrado que cuando las pinturas son dopadas con nanopartículas adsorbentes de luz como TiO_2 las pinturas son autolimpiadoras. El mecanismo por el que esto ocurre, está relacionado con la foto-oxidación de contaminantes por TiO_2 en agua. Materiales orgánicos grasos que se adhieren a la pintura y que pueden ser oxidados por el par de electrón formado cuando nanopartículas de TiO_2 absorben la luz solar, a su vez, estos materiales orgánicos son limpiados de la película de pintura. Es quizás sorprendente que la pintura misma no es atacada por este fuerte par oxidación / reducción y son más duraderas que las que no son dopadas con nanopartículas de TiO_2 .

Baterías: los materiales nanoestructurados en baterías de litio han demostrado ser muy ventajosos, investigadores en Japón encontraron esto, poniendo estaño nanocristalino de (7 a 10 nm) dentro de un vidrio amorfo, formando una matriz de islas nanocristalinas de estaño cercadas por una red de óxido amorfo, donde la conductividad eléctrica puede ser mantenida dentro de tal electrodo. La ventaja de tal material nanoestructurado, es que la estructura abierta del vidrio ayuda a acoplar la tensión relacionada con la expansión del volumen durante la inserción y a retirar el litio del estaño. Se cree que la naturaleza nanocristalina del estaño impide la formación de fases en tamaño grande, ya que tales aleaciones de Litio-Estaño son nocivas para la batería [2].

1.4 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL ÓXIDO DE CADMIO

El cadmio pertenece al Grupo II A con 2 electrones en la última capa de valencia, siendo un elemento semiconductor, teniendo un idéntico comportamiento como semiconductor al silicio cuando se presenta en combinación con elementos del grupo VI A.

El óxido de cadmio puede prepararse de varias maneras. Se destila el metal puro en una retorta de grafito de modo que el vapor reaccione con el aire, el óxido así obtenido tiene un color variable y debe calcinarse al rojo oscuro para formar un óxido de color uniforme.

El color del óxido producido por la descomposición del carbonato es más claro que el producido partiendo del nitrato [5].

El CdO es un semiconductor tipo-n con un valor de brecha de banda prohibida (gap) de 2.5 eV, siendo un material opto-electrónico.

El óxido de cadmio es un polvo de color que puede variar de amarillo - rosado a rojo oscuro, según el método empleado en su fabricación. Presenta estructura cristalina cúbica, por condensación de su vapor se obtienen bellos cristales de color negro azulado; es prácticamente insoluble en agua y álcalis, pero soluble en ácidos y en sales de amonio.

El óxido de cadmio, se usa para los baños de galvanoplastia con cadmio y principalmente en pinturas. En la industria cerámica se utiliza como pigmento o como catalizador en reacciones de deshidrogenación de alcoholes [6, 7].

1.5 MATERIALES SEMICONDUCTORES

METALES, AISLANTES Y SEMICONDUCTORES

Por mucho tiempo los metales han sido conocidos por el hombre por su habilidad de conducir la electricidad, resultando el descubrimiento de semiconductores y transistores en 1948 por Bardeen, Shockley y Brattain. Hoy en día hay un resurgimiento importante en las propiedades electrónicas de materiales semiconductores [8].

La diferencia principal entre metales, semiconductores y aislantes está en la magnitud de su conductividad eléctrica σ . Los metales conducen la electricidad muy fácilmente, $\sigma \sim 10^4$ a $10^6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, los aislantes son muy malos, alrededor de $\sigma < 10^{-15} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, y los semiconductores están comprendidos entre $\sigma \sim 10^{-5}$ a $10^3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [1].

Sin embargo, hay una diferencia fundamental entre el mecanismo de conducción en metales por un lado, y semiconductores - aislantes por otro lado. La conductividad de la mayoría de los semiconductores aumenta rápidamente con el incremento de la temperatura, mientras que en los metales muestra un decremento gradual.

La conductividad eléctrica σ , esta dada por la ecuación:

$$\sigma = n e \mu \dots \dots \dots \text{ecuación 1}$$

Donde n es el número de electrones, e la carga y μ la movilidad de las cargas. La temperatura depende de σ en diferentes materiales, debido a la dependencia de temperatura de los términos n , y μ . Para todos los conductores eléctricos, e es constante e independiente de la temperatura. El término de movilidad es similar en la mayoría de los materiales y generalmente disminuye ligeramente con el incremento de la temperatura y con las colisiones entre los electrones en movimiento. La dependencia principal del comportamiento diferente en metales, semiconductores y aislantes está comprendido en el valor de n y su dependencia con la temperatura: [1]

(a) para metales, n es grande y esencialmente no se altera con la temperatura. Las únicas variables son σ y μ , donde μ disminuye ligeramente con la temperatura y σ también disminuye.

(b) para semiconductores y aislantes n aumenta de manera exponencial con la temperatura. El efecto de este aumento dramático en n supera el efecto del pequeño decremento en μ , por lo tanto, σ aumenta rápidamente con la temperatura [9].

El semiconductor puede ser dividido en dos tipos:

Semiconductores elementales

Son los elementos del grupo IV A de la tabla periódica, con el peso atómico creciente, todos tienen la estructura de diamante en la que cada átomo es rodeado por otros cuatro tetraédricamente, los tetraedros se conectan compartiendo esquinas para moldear una estructura de base tridimensional rígida con simetría cúbica. La estructura del diamante parece ser especialmente favorable a la semiconductividad [10].

Semiconductores compuestos

Muchos compuestos inorgánicos y algunos orgánicos son semiconductores. Los semiconductores más conocidos de compuestos inorgánicos son los supuestos compuestos de III A – V A, estos compuestos son combinaciones 1: 1 del grupo III A y elementos del grupo V A, algunos de los cuales son isoelectrónicos con un elemento intermedio del grupo IV A. La mayoría de los compuestos del grupo III A – V A tienen la estructura del zinc, la cual está relacionada con el diamante [11].

Otros compuestos como óxidos y sulfuros con una variedad de estructuras cristalinas también son semiconductores [12].

1.6 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE SÓLIDOS Y TEORÍA DE BANDAS

Las estructuras electrónicas de metales, semiconductores y muchos otros sólidos pueden ser descritas en términos de banda o teoría de zona. Los electrones de un átomo aislado se distribuyen en los orbitales, en torno al núcleo. Cuando los átomos se unen unos con otros para formar un sólido, se agrupan de manera ordenada formando una red cristalina. En este caso, debido a la proximidad de los átomos entre sí, las órbitas en las que se encuentran los electrones de cada átomo se ven afectadas por la presencia de los átomos vecinos, dando lugar a las denominadas bandas de energía. Entre la banda de valencia y la banda de conducción existe una zona denominada brecha de banda prohibida o gap, que separa ambas bandas [5].

Las diferencias entre metales, semiconductores y aislantes dependen de:

- A) La estructura de banda de cada uno.
- B) Si las bandas de valencia están llenas o parcialmente llenas.
- C) La magnitud de cualquier brecha de energía entre bandas llenas y vacías.

Estructura de bandas de metales

Los metales se caracterizan por una estructura de banda en la cual, la banda de valencia está desocupada. Algunos niveles justo debajo del nivel de la energía de Fermi (EF) están desocupados, mientras que algunos arriba de EF son ocupados. Los electrones en estados individualmente ocupados, cerca del nivel de la energía de Fermi (EF) pueden moverse debido al traslape de la banda de valencia con la banda de conducción véase figura 2.

Estructura de bandas de aislantes

La banda de valencia en aislantes está llena y separada por una gran brecha prohibida de la siguiente banda de energía que está vacía. El diamante es un excelente aislante con una brecha de banda de ~ 6 eV. Pocos electrones de la banda de valencia tienen suficiente energía térmica para ser ascendidos a la banda vacía de arriba, por lo tanto la conductancia es muy pequeña véase figura 1.

Estructura de bandas de semiconductores

Los semiconductores tienen una estructura de banda similar a los aislantes figura 1, pero la brecha de banda es pequeña y los electrones tienen suficiente energía térmica para ser promovidos a la banda vacía, menor que 1 eV.

En algunos semiconductores, la energía térmica transferida a un electrón de la red es de $K_{\beta}T = 0.025$ eV, a temperatura ambiente. Este cálculo muestra que esta energía es suficiente para que una pequeña fracción de los electrones en la banda de valencia pueda saltar a la banda desocupada, sin embargo, a temperatura de 0 °K ningún electrón podrá ocupar la banda superior, por lo tanto, los semiconductores a baja temperatura son aislantes, esto permite definir a los semiconductores como aislantes de banda prohibida angosta [5, 12].

En los semiconductores se pueden distinguir dos tipos de mecanismo de conducción. Cualquier electrón que es promovido a una banda superior vacía, llamada *banda de conducción*, vistas como las portadoras de carga negativa, ó cuando se dirigen hacia un electrodo positivo bajo un potencial aplicado [18].

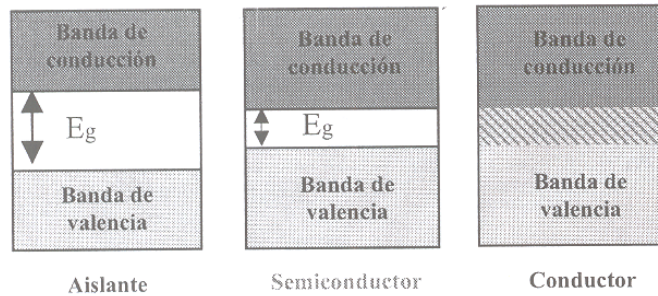


Figura.1 Metales, semiconductores y aislantes vistos desde el punto de vista de teoría de bandas.

Los semiconductores pueden ser divididos en dos grupos:

A) **Semiconductores intrínsecos:** son materiales puros y para éstos, el número de electrones n en la banda de conducción, es gobernada completamente por la magnitud de la brecha de banda y por la temperatura [12].

B) **semiconductores extrínsecos:** son materiales cuya conductividad es controlada por la adición de dopantes y tienen conductividades mucho más altas que las intrínsecas a temperaturas normales. La conductividad de semiconductores extrínsecos puede ser controlada con exactitud controlando la concentración del dopaje y se pueden fabricar materiales con valores deseados de conductividad.

Materiales tipo n y materiales tipo p

Un semiconductor tipo n se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado añadiendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso, negativas).

Cuando el material dopante es añadido, éste aporta sus electrones más débilmente vinculados a los átomos del semiconductor. Este tipo de agente dopante es también conocido como material donante ya que cede algunos de sus electrones. El propósito del dopaje tipo n es el de producir abundancia de electrones portadores en el material.

La brecha entre los niveles aceptores y la parte superior de la banda de valencia es pequeña ~ 0.1 eV, por consiguiente, los electrones de la banda de valencia pueden tener suficiente energía

térmica para ser ascendidos fácilmente a los niveles aceptores. Los hoyos positivos que son dejados en la banda de valencia pueden moverse fácilmente.

A temperaturas normales, el número de hoyos positivos creados por la presencia de átomos dopados, excede el número de electrones en la banda de conducción, por ejemplo, la concentración de un hoyo extrínseco y positivo, excede la concentración intrínseca de hoyos positivos. Por lo tanto, la conductividad es controlada por la concentración de átomos dopantes. Con el incremento de la temperatura, aumenta rápidamente el transporte de concentración intrínseca. En las temperaturas suficientemente altas, el transporte de concentración intrínseca podría exceder el valor extrínseco, en éste caso, se puede observar un cambio en el comportamiento intrínseco.

Sobre la descripción de banda, este electrón extra ocupa un nivel discontinuo de aproximadamente 0.1 eV debajo de la parte inferior de la banda de conducción. Los electrones en estos niveles no pueden moverse directamente cuando hay insuficiencia para formar una banda continua. Estos niveles pueden actuar como *niveles donantes*, porque los electrones entre ellos tienen suficiente energía térmica de pasar a la banda de conducción donde son libres de moverse.

Un semiconductor tipo p se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado, añadiendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso positivo).

Cuando el material dopante es añadido, éste libera los electrones más débilmente vinculados de los átomos del semiconductor. Este agente dopante es también conocido como *material aceptor* y los átomos del semiconductor que han perdido un electrón son conocidos como hoyos positivos.

El propósito del dopaje tipo p es el de crear abundancia de hoyos positivos. Cada hoyo está asociado con un ion cercano cargado negativamente, por lo que el semiconductor se mantiene eléctricamente neutro en general. No obstante, cuando cada hoyo se ha desplazado por la red,

un protón del átomo situado en la posición del hoyo se ve expuesto y en breve se ve equilibrado por un electrón. Por esta razón un hoyo se comporta como una cierta carga positiva. Cuando un número suficiente de aceptores son añadidos, los hoyos superan ampliamente la excitación térmica de los electrones. Así, los hoyos son los *portadores mayoritarios*, mientras que los electrones son los *portadores minoritarios* en los materiales tipo p [11].

La teoría de bandas de sólidos es soportada por datos espectroscópicos de rayos X y por dos enfoques teóricos independientes el químico y físico. El enfoque químico para la teoría de bandas, es tomar la teoría del orbital molecular, cuando es aplicado a pequeñas moléculas de tamaño finito, y prolongar el trato a las estructuras infinitas tridimensionales. En la teoría del orbital molecular de moléculas diatómicas, un orbital atómico de 1 átomo se traslapa con un orbital atómico con 2 átomos, resultando la formación de dos orbitales moleculares que son deslocalizados sobre ambos átomos. Uno de los orbitales moleculares es el enlace y tiene energía más baja que los orbitales atómicos. El otro es el orbital antienlace y es de energía más alta [12].

La extensión de este enfoque para moléculas más grandes, resulta cuando aumenta el número de orbitales moleculares. Para cada orbital atómico que es puesto en el sistema se crea un orbital molecular y como el número de orbitales moleculares aumenta, la brecha de energía “gap” promedio entre orbitales moleculares adyacentes debe disminuir.

La brecha entre orbitales de enlace y antienlace también disminuye hasta que hay una continuidad de energía en los niveles [11].

El enfoque físico de la teoría de bandas, es considerar la energía y la longitud de onda de electrones en un sólido. En la teoría del electrón libre de Sommerfeld, un metal es visto como un buen conductor, dentro del cual los electrones de valencia son libres de moverse.

Los niveles de energía que los electrones pueden ocupar son cuantizados y los niveles están llenos en la parte inferior con dos electrones por nivel. El nivel más alto lleno en el cero absoluto es conocido como el nivel de Fermi, la energía correspondiente es la energía de Fermi

(E_F). La función trabajo, ϕ , es la energía requerida para promover los electrones de valencia de los niveles más altos con buen potencial.

La figura 2 es un diagrama útil que muestra la densidad de estados, $N(E)$, el cual es una trama del número de los niveles de energía, $N(E)$, como una función de la energía. El número de los niveles de energía disponibles aumenta con el incremento de energía en la teoría de Sommerfeld.

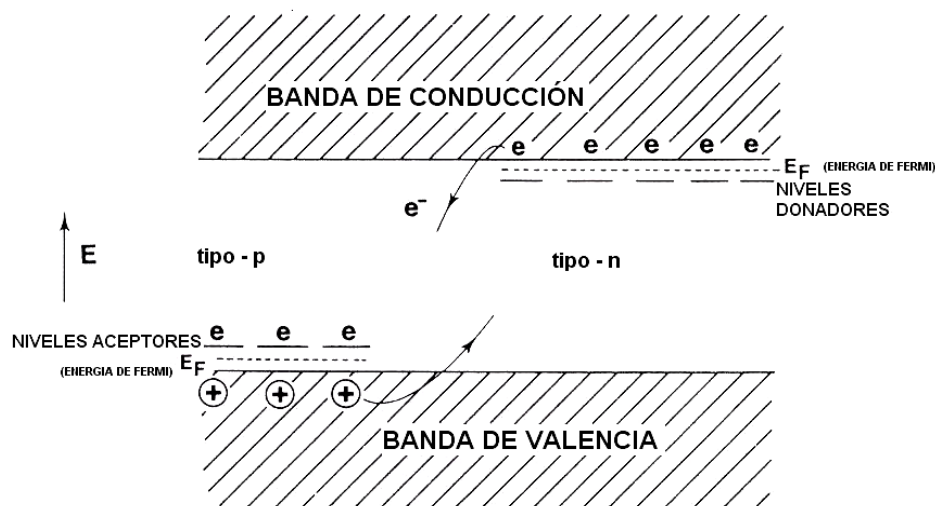


Figura 2 Diagrama de niveles de energía.

Aunque los niveles de energía están cuantizados, la diferencia de energía entre niveles adyacentes es tan pequeña que las transiciones electrónicas ocurren continuamente. En las temperaturas arriba del cero absoluto, algunos electrones en niveles cercanos al nivel de Fermi (E_F) tienen suficiente energía térmica para ser ascendidos a niveles vacíos arriba del (E_F). Por lo tanto a temperatura ambiente (293 °K), algunos estados arriba del (E_F) son ocupados y otros debajo del (E_F) deben estar desocupados.

La alta conductividad eléctrica en metales, se atribuye a que los electrones que ocupan la mitad cerca del (EF) y electrones que están en estados más bajos doblemente ocupados en la banda de valencia, no pueden emigrar en una dirección particular, mientras que aquellos en niveles individualmente ocupados, son libres de moverse y la promoción de un electrón de un nivel lleno debajo del (EF) a uno vacío arriba de (EF), se logra eficazmente.

Las conclusiones sobre la existencia de bandas de energía en sólidos son obtenidas tanto de los orbitales moleculares como de los enfoques de potencial periódicos. De cualquier teoría, se obtiene un modelo con bandas de niveles de energía para los electrones de valencia. En algunos materiales hay coincidencia de bandas diferentes y en otros materiales, hay una brecha prohibida entre bandas de energía.

Pruebas experimentales para obtener información sobre la estructura de las bandas de energía en sólidos provienen de estudios espectroscópicos. Las transiciones electrónicas entre los diferentes niveles de energía, se pueden observar usando varias técnicas espectroscópicas. Para sólidos, las técnicas más útiles para adquirir la información sobre el interior y el exterior de los electrones de valencia son la emisión de rayos X. Alguna información sobre electrones de valencia exteriores también se obtiene de la espectroscopía UV-Visible.

1.7 APLICACIONES DE SEMICONDUCTORES

El principal uso de semiconductores está en dispositivos de estado sólido como transistores, chips de silicio, fotoceldas, dispositivos opto-electrónicos, diodos, sensores, convertidores de energía solar y en detectores de infrarrojo.

Suponiendo que un cristal es dopado de tal manera que la mitad es tipo-n y la otra mitad es tipo-p, los niveles de Fermi están en alturas diferentes en las dos mitades, por consiguiente, los electrones pueden fluir espontáneamente de las regiones tipo-n a las regiones tipo-p a través del cruce.

La energía de Fermi de los electrones es similar a su potencial electroquímico: mientras existe una diferencia en el potencial, los electrones fluyen de una región de alto potencial a una de bajo potencial.

Un arreglo más complejo es el pnp o el cruce npn, estos actúan como una corriente o un amplificador de voltaje, y forman la base del transistor que ha sustituido casi totalmente a las válvulas de triodo.

Los semiconductores de valencia controlados se usan como resistores térmicamente sensitivos, en éstos, el uso es por el hecho de la gran dependencia de la temperatura con la conductividad, relacionada con el hecho de que estos materiales son semiconductores.

Algunos semiconductores son fotoconductores, y su conductividad se incrementa enormemente con la radiación de la luz [14].

1.8 ESTRUCTURA CRISTALINA

Los cristales están constituidos por un arreglo regular de átomos en tres dimensiones, este arreglo puede ser representado por una unidad repetida llamada celda unitaria. La celda unitaria se define como la repetición de la unidad más pequeña que indica la simetría de la estructura del cristal.

Los cristales se clasifican según sean las propiedades de simetría de la celda cristalina, la figura 3 muestra las relaciones de los parámetros de red. Las celdas que únicamente tienen puntos reticulares en los vértices del paralelepípedo se denominan celdas primitivas o simples y se denotan con la letra P. Las celdas centradas en las caras que se escriben con la letra F, tienen puntos reticulares en los vértices del paralelepípedo y en el punto medio de cada cara.

Las celdas con puntos situados en las bases, estas se denominan A, B, C según sean las caras que tienen los dos puntos reticulares.

Las celdas centradas en el cuerpo tienen los puntos reticulares en los vértices del paralelepípedo y otro punto reticular en el interior de la celda unitaria, a distancia equidistante a todos los vértices, y se escriben con la letra I [4].

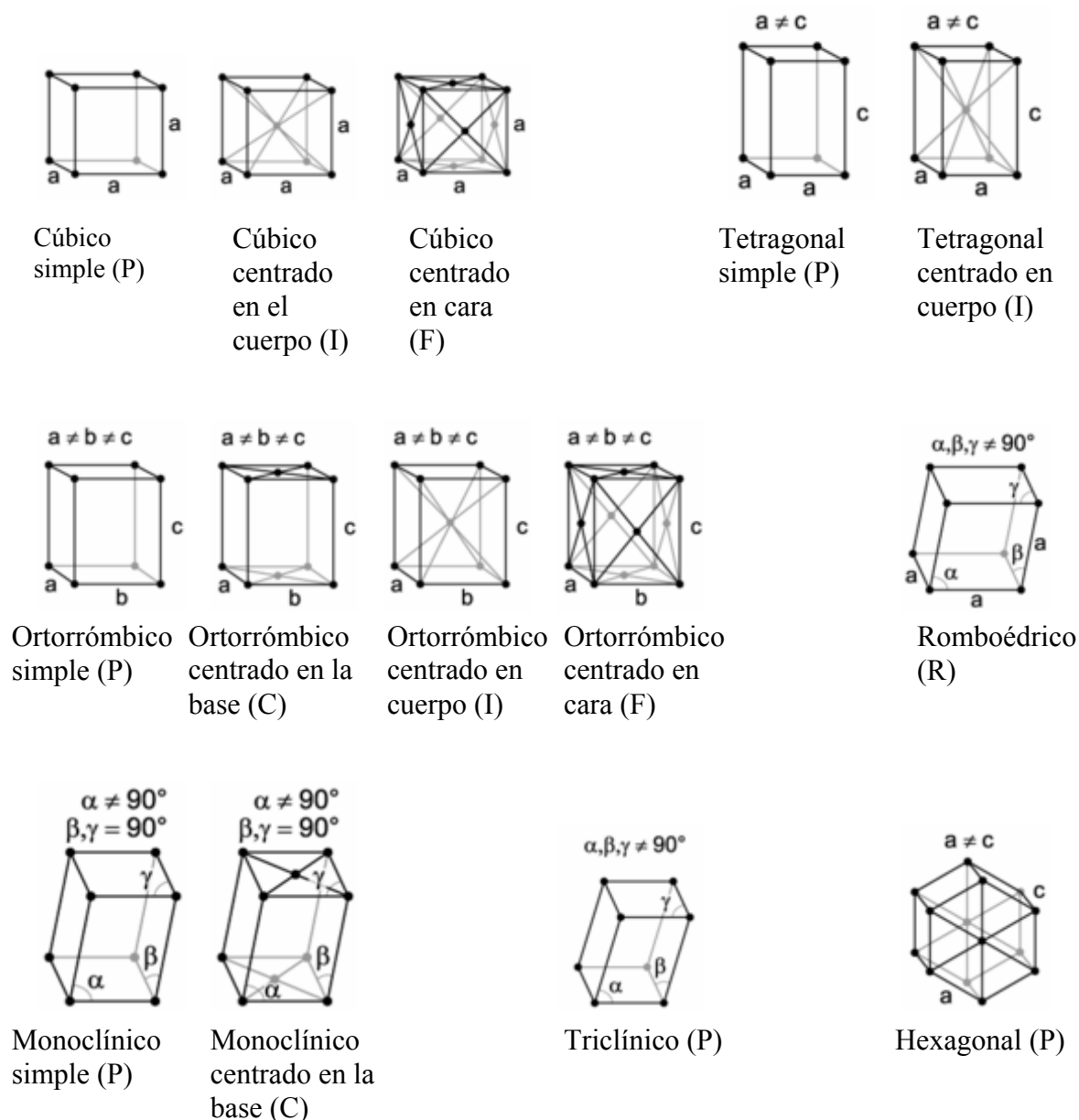


Figura 3. Sistemas cristalinos y las relaciones de los parámetros de red.

Así pues, si hay siete sistemas cristalográficos y cuatro tipos diferentes de celdas unitarias deberían existir 28 redes diferentes. En realidad, el número total de redes posibles se reduce a 14 y son conocidas como Redes de Bravais como se describen en la tabla 1

Tabla 1 Sistemas cristalinos.

LOS SIETE SISTEMAS CRISTALINOS			
Sistema Cristalino	Forma de la Celda Unitaria	Simetría Esencial	Símbolo de red
Cúbico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cuatro ejes compuestos de tres partes	P, F, I
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Un eje cuádruple	P, I
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tres ejes dobles	P, F, I, A (B ò C)
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Un eje de seis partes	P
Trigonal (a)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Un eje compuesto de tres partes	P
(b)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		R
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Un doble eje	P, C
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Ninguna	P

Parámetro de red: Es la longitud de los lados de la celda unitaria. Puede haber tan solo uno, dos o hasta tres parámetros de red distintos dependiendo del tipo de red de Bravais que tratemos. En las estructuras más comunes se representan con la letra a y con la c en caso de haber dos [13].

El CdO presenta estructura cúbica centrada en cara tipo NaCl, la cual se describe a continuación primero en dos dimensiones figura 4.

Una sección completa de la estructura de NaCl se muestra en (a). Las posibles unidades repetitivas se observan de (b) a (e). En cada uno, la unidad de repetición es un cuadrado y los cuadrados adyacentes comparten bordes y esquinas, los cuadrados adyacentes son idénticos; por lo tanto, todos los cuadrados en (b) tienen iones Cl^- en sus esquinas y centros.

Las unidades de repetición en (b), (c) y (d) son todas del mismo tamaño y a decir verdad, difieren solamente en la posición.; esto nos trae a un punto importante, la elección del origen de la unidad repetitiva es hasta cierto punto un tema del gusto personal, aunque el tamaño y la forma u orientación de la celda son arreglados.

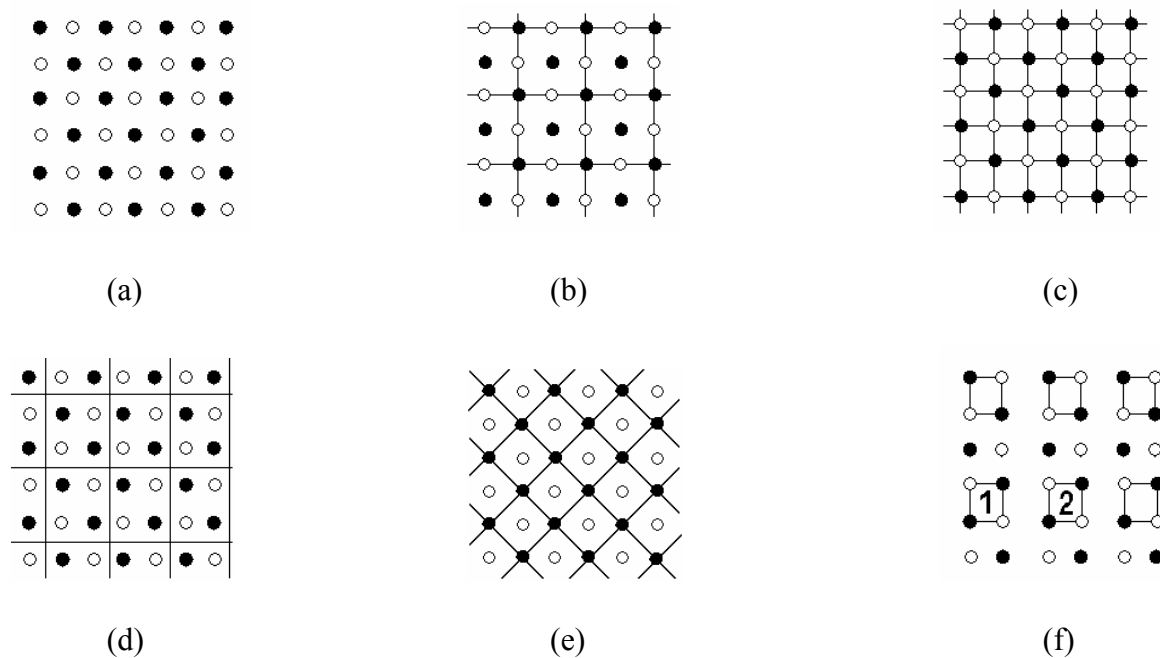


Figura 4. Arreglos de la estructura de NaCl en dos dimensiones.

La unidad de repetición del NaCl es usualmente elegida como (b), ya que es más fácil dibujar la unidad y visualizar la estructura como un todo si la unidad contiene átomos o iones en posiciones especiales como esquinas, bordes, centros, etcétera. Otra pauta es que el origen es usualmente elegido con el propósito de que la simetría de la estructura sea evidente.

En el caso hipotético de que se puedan formar cristales bidimensionales de NaCl, la unidad de repetición mostrada en (e) o su equivalente, con cloro en las esquinas y el sodio en medio, sería la unidad correcta.

En tres dimensiones, la celda unitaria del NaCl está basada en la figura (b) porque indica la simetría cúbica de la estructura. En (f) se muestran dos ejemplos de no ser una unidad repetitiva.

En la figura 5 se muestra la estructura del sistema cristalino cúbico centrado en cara que presenta el CdO, donde el Cd^{2+} tiene un radio iónico de 0.97 \AA representado por el color morado, y el oxígeno de 1.40 \AA de color rojo.

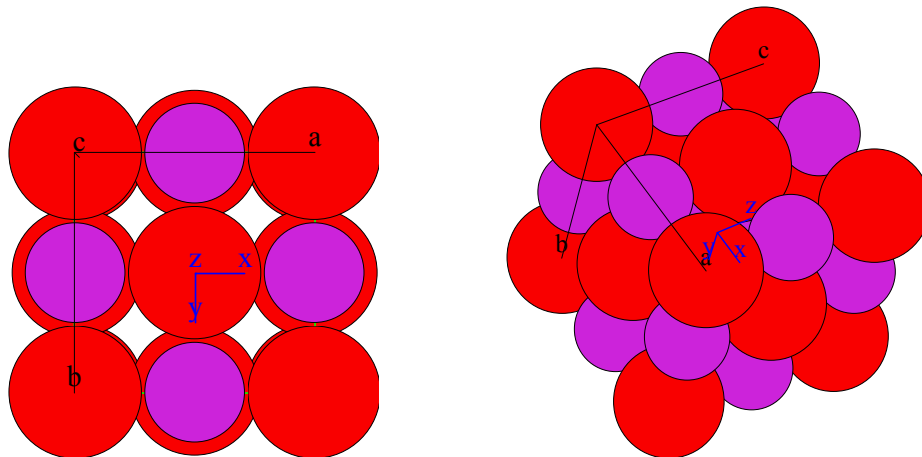


Figura 5. Estructura del CdO sistema cúbico centrado en cara.

CAPÍTULO II

SÍNTESIS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL CdO NANOESTRUCTURADO

2.1 MÉTODO SOL-GEL

El papel que desempeña el proceso de sol - gel, tanto en química general, como en la fabricación de materiales ha crecido rápidamente.

El proceso es usado para preparar óxidos metálicos vía hidrólisis de precursores reactivos metálicos, generalmente alcóxidos en una solución alcohólica, resultando el hidróxido correspondiente. De la condensación de las moléculas de hidróxido por la eliminación del agua se forma una red de hidróxido metálico. Cuando todas las especies de hidróxido son conectadas en una estructura de red, se consigue la gelación y se obtiene un denso gel poroso. El gel es un polímero de un esqueleto tridimensional circundante de poros interconectados [14].

Se retiran los disolventes del gel y es secado apropiadamente obteniendo un polvo ultrafino de hidróxido metálico. Se da un tratamiento térmico adicional al hidróxido y resulta un polvo ultrafino correspondiente del óxido de metal. Desde que el proceso comienza con una unidad en nanoescala, y pasa por reacciones sobre la escala de nanómetro, resultan materiales en nanómetros. En la figura 6 se indica un diagrama de flujo del proceso típico sol - gel de óxidos metálicos en nanoscala.

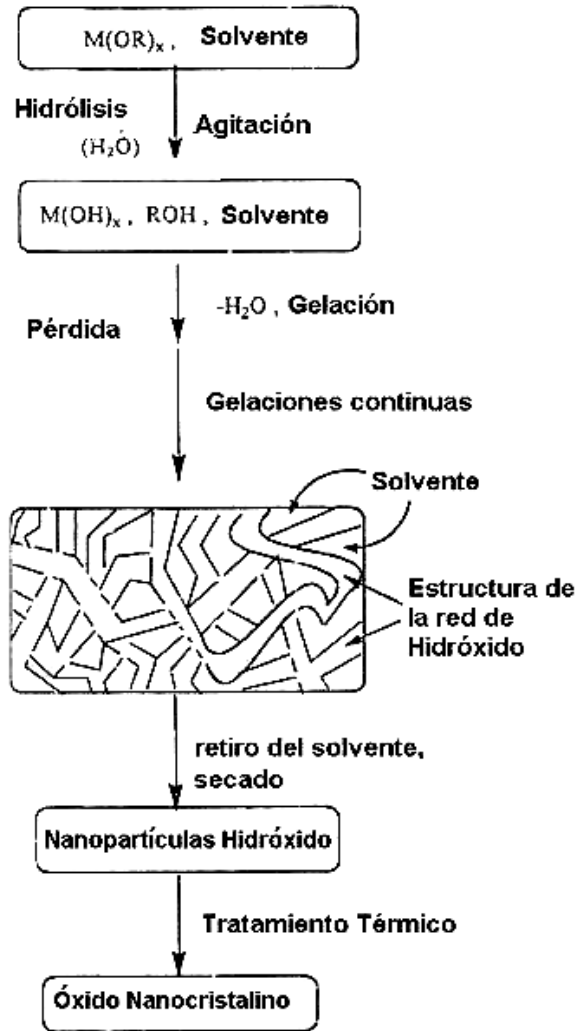
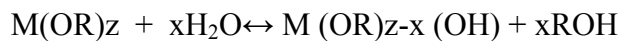


Figura 6. Diagrama de flujo del proceso sol-gel.

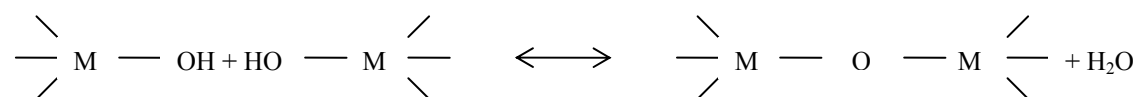
La hidrólisis y el secado son dos pasos para determinar las propiedades del producto final en el proceso de sol-gel [15].

La hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos ($M(OR)_z$) involucra reacciones nucleofílicas con el agua de la siguiente manera:



El mecanismo de esta reacción involucra la adición de un grupo cargado negativamente para el metal central cargado positivamente. El protón cargado positivamente es transferido a un grupo alcoxi seguido por el retiro de ROH.

La condensación ocurre cuando las moléculas de hidróxido se unen junto con el lanzamiento de moléculas de agua y se obtiene una red de gel de hidróxido de la siguiente forma:



La hidrólisis y condensación son parámetros importantes que afectan las propiedades del producto final. De la hidrólisis más lenta y controlada se obtienen los tamaños de partícula más pequeños con propiedades únicas; la hidrólisis y condensación dependen de los siguientes factores:

La electronegatividad del metal y su habilidad de incrementar su número de coordinación, este factor es respaldado por el mecanismo de reacción anterior [16].

Un obstáculo de los grupos alcoxi, es la sensibilidad de alcóxidos metálicos hacia la hidrólisis, que disminuye cuando el tamaño del grupo OR aumenta. Los grupos OR pequeños resultan de la reactividad más alta del alcóxido correspondiente hacia el agua.

En algunos casos la precipitación de hidróxido se vuelve incontrolable, esto hace importante la elección de disolventes en procesos de sol – gel, porque son posibles reacciones de intercambio de alcohol.

Estructura molecular de los alcóxidos metálicos:

La mayoría de los alcóxidos metálicos son muy reactivos hacia el agua, y requieren cuidados en atmósferas secas para evitar hidrólisis rápidas y precipitaciones incontroladas. Para alcóxidos que tienen bajos intervalos de hidrólisis, se pueden usar ácidos ó catálisis base para aumentar el proceso.

Los ácidos protonados de alcóxidos relativamente negativos, crean un mejor grupo y eliminan la necesidad de transferir un protón en el estado de transición. Las bases suministran mejores nucleófilos (-OH) para la hidrólisis. Por otro lado, la desprotonación de grupos hidróxido metálicos aumenta sus intervalos de condensación.

Retiro del disolvente y secado

Cuando se consigue el secado por evaporación bajo condiciones normales, la red de gel se contrae como consecuencia de la presión capilar, y se obtiene el producto de hidróxido como xerogel. Sin embargo, si el secado es supercrítico aplicando presión alta en un reactor de autoclave de más altas temperaturas que las temperaturas críticas de disolventes, hay menos contracción de la red de gel. Cuando no hay presión capilar y ninguna interfase líquido-vapor, lo cual protege mejor la estructura porosa, el producto de hidróxido es obtenido como un aerogel. Los polvos de aerogel usualmente presentan altas porosidades y superficies de área más grandes que los polvos análogos de xerogel. El proceso de aerogel ha sido muy útil para producir polvos muy divididos de varios óxidos metálicos.

Los procesos de sol - gel han sido útiles para preparar óxidos metálicos como resultado de la presencia de metal - oxígeno en el precursor del alcóxido correspondiente, y los geles obtenidos son esencialmente hidróxidos metálicos u óxidos, sin embargo, algunos estudios han mostrado que el proceso sol - gel puede ser usado para preparar polvos nanóxidos, provenientes de precursores organometálicos.

Los procesos de sol-gel tienen varias ventajas sobre otras técnicas para sintetizar nanopolvos de cerámica de óxidos metálicos, éstas incluyen la producción de polvos porosos ultrafinos, y la homogeneidad del producto, como resultado del mezclado homogéneo de los materiales de arranque sobre el nivel molecular. El proceso de sol - gel sostiene la fuerte esperanza para el empleo industrial de las nanopartículas de óxidos metálicos a grandes escalas.

2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Indudablemente la técnica más importante y útil en química del estado sólido es la difracción de rayos X, la cual se ha usado desde principios de este siglo para la caracterización de materiales cristalinos y para determinar sus estructuras cristalinas [17].

Rayos X y su generación

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas con una longitud de onda aproximadamente de 1 \AA (10^{-10}m), las cuales se ubican dentro del espectro electromagnético entre los rayos γ y los rayos-UV. Los rayos X son producidos cuando las partículas como los electrones con alta energía acelerados a 30 KV golpean un metal, a menudo cobre, tales electrones son disminuidos de velocidad por el choque y una parte de su energía es convertida en radiación electromagnética, los rayos X son usados en la mayoría de los experimentos de difracción y son producidos por diferentes procesos, como el proceso de rayos X monocromáticos. [18].

La emisión del espectro de rayos X del cobre tiene dos principales características, la intensidad y los máximos monocromáticos, causados por las transiciones electrónicas dentro de los átomos con longitudes de onda característicos del cobre. Estos máximos monocromáticos son superpuestos sobre un fondo de radiación blanca, los cuales se producen por la interacción de los electrones con la materia a alta velocidad. Para generar la radiación monocromática, el voltaje usado para acelerar los electrones tiene que ser lo suficientemente alto ($\geq 10 \text{ kv}$), con el propósito de que ocurra la ionización de los electrones 1s del cobre [19].

En la generación de rayos X, el haz de electrón es suministrado por un filamento de tungsteno climatizado, los electrones golpean la pieza de cobre fijado al ánodo, y a su vez un espectro de rayos X es emitido, como se muestra en la figura 7. La cámara, conocida como el tubo de rayos X es evacuado para evitar la colisión entre partículas aéreas y el incidente de electrones emitidos por los rayos X.

Los rayos X dejan el tubo a través de ventanas hechas de Berilio. La absorción de rayos X sobrepasa los materiales dependiendo del peso atómico de los elementos presentes en el material. Berilio con un número atómico de 4 es por lo tanto, uno de los materiales de ventana más apropiado. Así mismo es un material muy eficaz para proteger el equipo de los rayos X y absorber la radiación aislada. Mientras un tubo de rayos X está en operación, es necesario el continuo enfriamiento del ánodo, ya que la mayoría de la energía es convertida en calor y el ánodo se derretiría rápidamente si no fuera enfriado. Solo una pequeña fracción de la energía del incidente de electrón es convertida en rayos X [20].

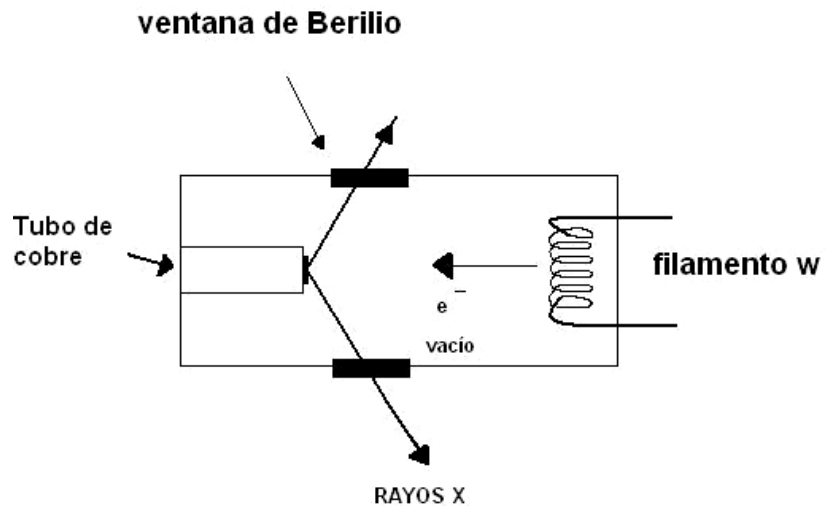


Figura 7. Proceso de emisión de rayos X

2.3 PRINCIPIO DEL MÉTODO DE POLVOS

El principio del método de polvos consiste en un rayo monocromático de rayos X que golpea una muestra de polvo fino, la cual tiene cristales organizados al azar en cada orientación posible. En tal muestra de polvo, hay varios planos presentes, por lo tanto, cada familia de planos deben estar orientada al ángulo de Bragg θ y de esta forma la difracción ocurre para estos planos. Los rayos difractados son detectados usando un detector electrónico de radiación X [5].

El método de polvos original de Debye - Scherrer, es poco usado en la actualidad pero debido a que es simple, es instructivo considerar su modo de operación. Para cualquier familia de planos, la radiación difractada genera la superficie de un cono.

El único requisito para la difracción es que los planos estén en el ángulo θ (figura 8) para los rayos incidentes; ninguna restricción es puesta en la orientación angular de los planos sobre el eje del rayo incidente. En una muestra de polvo fino, los cristales están presentes en cada ángulo posible sobre el rayo incidente y los rayos difractados que resultan son emitidos de la muestra como radiación de cono. (Cada cono es un gran número de rayos difractados.) Si el ángulo de Bragg es θ , entonces el ángulo entre los rayos difractados y el ángulo del portamuestras es 2θ . Cada conjunto de planos da su propio cono de radiación [20].

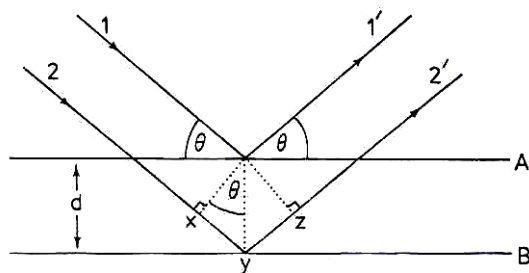


Figura 8. Radiación difractada a la muestra.

EFFECTO DEL TAMAÑO DE CRISTALITOS SOBRE LOS DATOS DE PATRONES DE DIFRACCIÓN

Si el promedio del tamaño del cristal en un polvo está debajo de cierto límite (2000 Å de diámetro), adicionalmente enriquecido de rayos X, en la ausencia de un tamaño de partícula pequeño, las líneas de polvos o máximos tienen una amplitud finita [20].

El ángulo de Bragg representa la condición bajo la cual cada plano en un cristal difracta una longitud de onda. Los rayos difractados son por lo tanto de la misma fase y ocurre la interferencia constructiva. Para un rayo incidente en un ángulo ligeramente más grande, hay un lapso de fase ligeramente más grande que una longitud de onda, $\lambda + \delta\lambda$, por los rayos difractados de planos subsecuentes. Antes del tiempo en que el plano $(j + 1)$ es alcanzado, el incremento del lapso de fase $\sum \delta\lambda$ es igual a media longitud de onda. El intervalo angular de θ_B a θ_1 es el rango que abarca la intensidad de rayos difractados que caen de un máximo en θ_B , a cero, en θ_1 .

Un ángulo limitante similar más bajo, θ_2 , ocurre para los rayos difractados de planos adyacentes que tienen una diferencia de fase de $\lambda - \delta\lambda$.

La magnitud del rango angular θ_1 a θ_2 y de la difracción es gobernada por el número de planos $2j$, por lo anterior se define el grosor del cristal. Si el número de planos es muy grande, $\delta\lambda$ no es significativo y por lo tanto $(\theta_2 - \theta_1)$ es muy pequeño, de tal forma que la fórmula comúnmente aceptada para definir el tamaño de partícula es la fórmula de Sherrer:

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta_B} \dots\dots\dots \text{ecuación 2}$$

Donde t es el diámetro del cristal (en Angstroms), λ la longitud de onda de rayos X, y el ángulo de Bragg θ_B . La línea aprovechada, B , es medida del ancho máximo del pico en la mitad la altura máxima y se obtiene de la fórmula de Warren:

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_2 - 2\theta_1) \dots\dots\dots \text{ecuación 3}$$

Donde B es el ancho máximo medido en radianes a la mitad de la intensidad de la reflexión ubicada en 2θ [20].

Con las recientes técnicas experimentales, y ampliando las líneas de gran ángulo quizás se puede detectar el grosor de un cristal de hasta 2000\AA (por ejemplo para un cristal que contiene 2000 planos de d – espaciado a 1\AA). Para un diámetro de 50 a 500\AA el ensanchamiento es muy fácil de detectar y medir. El límite inferior de la detección ocurre cuando los picos se hacen tan anchos que desaparecen en la radiación de fondo. Para el tamaño de partículas muy pequeñas, es mejor usar los ángulos bajos en los picos si es posible, porque para dar un grosor de un cristal, el ensanchamiento aumenta con el ángulo. En los casos extremos, los picos podrían ser observables en los ángulos bajos.

2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

La microscopía electrónica es una técnica sumamente versátil capaz de proveer la información estructural sobre un gran intervalo de amplitud. La microscopía electrónica de barrido (SEM), complementa la microscopía óptica, para estudiar la textura, la topografía y características de superficie de polvos o sólidos; se pueden observar características de hasta micrómetros, debido a la profundidad del enfoque de los instrumentos de (SEM), las fotografías resultantes tienen una definición tridimensional positiva. Por otra parte la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) es capaz bajo circunstancias favorables de dar información sobre una escala atómica. Se ha conseguido la resolución de $\sim 2 \text{ \AA}$, lo cual indica que es posible ver átomos individuales. Sin embargo, (HRTEM) no soluciona todos los problemas con respecto a la estructura de materiales, debe ser enfatizado que todavía hay obstáculos antes de que este objetivo se consiga [19].

Los microscopios electrónicos son de cualquier transmisión o diseño de reflexión. Para el examen en transmisión, generalmente las muestras deben ser más finas que $\sim 2000 \text{ \AA}$, esto es porque los electrones interactúan con la materia enérgicamente y son completamente absorbidos por partículas gruesas.

La preparación de las muestras puede ser difícil, especialmente si no es posible preparar películas delgadas. Se usan las técnicas como el bombardeo de ión, pero no siempre satisfactoriamente, especialmente con cerámicas policristalinas. También hay un peligro ya que el bombardeo de ión puede llevar a la modificación estructural del sólido en cuestión, o a que las diferentes partes del material pueden ser grabadas de forma preferencial en el rayo de iones. Una posible solución es el uso de instrumentos de alto voltaje, por ejemplo de 1 MV. Las muestras más gruesas pueden ser usadas ya que el rayo es más penetrante; además, la cantidad de fondo es reducida y se obtiene una alta resolución. Alternativamente, si el sólido es examinado, puede ser molido en un polvo fino, entonces, algunas de las partículas suficientemente finas se pueden ver en la transmisión [20].

Con instrumentos de reflexión, el grosor de la muestra no es un problema y no se requieren los métodos especiales de preparación de muestras. Generalmente es necesario cubrir la muestra solamente con una capa fina del metal, especialmente si la muestra es una conductora eléctrica pobre, para prevenir la acumulación de carga en la muestra.

Los microscopios electrónicos contienen varios lentes electromagnéticos. Los lentes del condensador son usados para controlar el tamaño y extensión angular del rayo del electrón que es el incidente sobre la muestra. Los electrones transmitidos pasan por una secuencia aumentada de lentes, y forman una imagen aumentada de la muestra sobre una pantalla de emisión fluorescente.

La región de la muestra que es elegida por la obtención de imágenes puede ser controlada por una abertura puesta en el plano intermedio de la imagen. Esto es particularmente importante para examinar materiales policristalinos que contienen más de una fase. La técnica es conocida como difracción electrónica de área seleccionada. La calidad de las fotografías, puede ser mejorada especialmente donde las partículas de interés son difíciles de elegir, por la obtención de imágenes de campo oscuro. En estas, solo los rayos difractados de la partícula de interés son admitidos para recombinarse y formar la imagen [24, 25].

El tamaño de partícula, la forma, la textura y el detalle de la superficie en la microscopía electrónica, especialmente en SEM, es invaluable para los materiales topográficos, bajo la ampliación proporcionando información sobre los tamaños y formas de partícula.

Usando la técnica de campo oscuro en películas delgadas con TEM, se pueden ver directamente los defectos del cristal como las dislocaciones, defectos apilados, límites de antifase y límites parejos. Con HRTEM se puede observar la estructura de los materiales ferromagnéticos y ferroeléctricos con la posibilidad de ver a detalle sobre una escala atómica, observando directamente las variaciones en la estructura local como sitios ocupados y vacantes; por lo tanto, esto complementa los resultados obtenidos por cristalografía de rayos X convencional que produce una estructura promedio [26, 27,28].

2.5 ESPECTROSCOPIA UV-Visible

Las transiciones de electrones entre niveles de energía exteriores son relacionadas con los cambios de energía en el rango $\sim 10^4$ a 10^5 cm^{-1} o $\sim 10^2$ a 10^3 kJ mol^{-1} , estas energías se localizan en el intervalo visible cerca del infrarrojo y son generalmente asociadas con el color de la sustancia. Se dan varias clases de transiciones electrónicas que pueden ser detectadas espectroscópicamente, algunas son mostradas esquemáticamente en la figura 9 [21].

Los átomos A y B, son átomos cercanos en alguna clase de estructura sólida; como pueden ser, un anión y un catión en un cristal iónico. Las capas interiores están localizadas en los átomos individuales. Las capas exteriores pueden traslaparse para formar bandas deslocalizadas de niveles de energía. En la figura 9 se muestran cuatro tipos básicos de la transición.

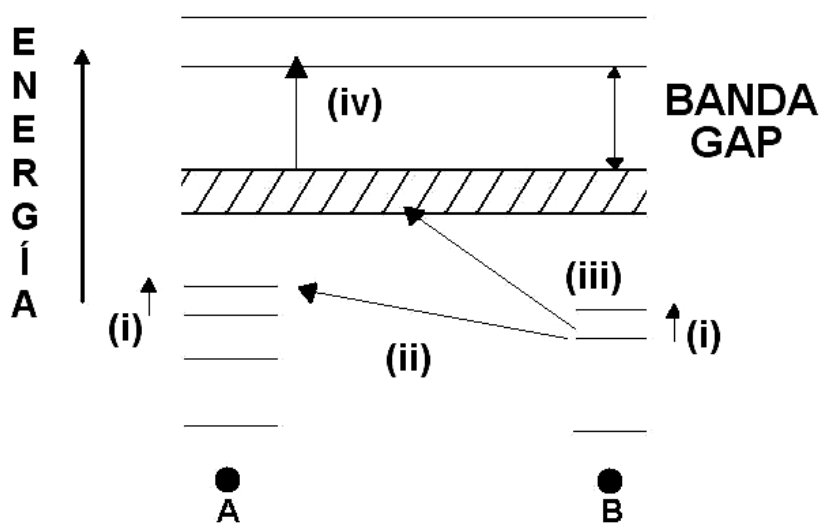


Figura 9. Transiciones electrónicas en un sólido.

i) La promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo, a una energía más alta, pero todavía en el orbital del mismo átomo. La banda de absorción espectroscópica está relacionada con ésta transición, y algunas veces, es conocida como una banda de excitación.

Las transiciones de esta categoría (i) incluyen:

- (a) Transiciones de compuestos de metales en transición entre orbitales d-d y f-f
- (b) Las transiciones en niveles exteriores en compuestos de metales pesados como 6s-6p
- (c) Las transiciones relacionadas con defectos cristalinos como electrones atrapados
- (d) Las transiciones donde la plata coloidal precipita con fotoirradiación, y las transiciones electrónicas siguientes ocurren dentro de los átomos en reducción de plata.

(ii) La promoción de un electrón de un orbital localizado, sobre un átomo de alta energía, a un orbital localizado sobre un átomo adyacente. Las bandas de absorción asociadas son conocidas como los espectros de transferencia de carga.

Las transiciones son generalmente las "transiciones permitidas" de acuerdo con las reglas de selección espectroscópicas, y por lo tanto, las bandas de absorción son intensas. Los procesos de transferencia de carga son, por ejemplo, responsables del color amarillo intenso de los cromatos [21].

(iii) La promoción de un electrón de un orbital localizado sobre un átomo, a una banda de energía deslocalizada (banda de conducción), que es característica en semiconductores. En muchos sólidos, la energía requerida para causar una transición como ésta, es muy alta pero en otros, especialmente los que contienen elementos pesados, la transición ocurre en la región visible / ultravioleta y los materiales son fotoconductores como en el CdO [4].

(iv) La promoción de un electrón de una banda de energía (la banda de valencia), para otra banda de energía más alta (la banda de conducción). La magnitud de la brecha de banda en semiconductores (Si, Ge, etcétera.) puede ser determinada espectroscópicamente; un semiconductor típico tiene una brecha de banda de 1 eV, 96 kJ mol⁻¹, y está comprendida entre las regiones visibles y UV [1].

La aparición de un espectro típico de absorción UV y visible, contiene dos características principales. La absorción intensa ocurre arriba de un cierto valor de energía.

En la transmitancia de la muestra la absorción cae esencialmente a cero en el borde de absorción, esto pone un límite de frecuencia sobre el intervalo espectral. Si se tienen muestras sólidas (polvos finos) y se desea obtener frecuencias por encima del borde de absorción, entonces se debe usar las técnicas de reflectancia difusa que es la técnica utilizada en este trabajo. Las transiciones de tipo (ii) y (iii) en particular son responsables de la aparición del borde de absorción, su posición varía considerablemente entre diferentes materiales; en sólidos iónicos electrónicamente aislantes podría ocurrir en el ultravioleta, pero en materiales fotoconductores y semiconductores podría ocurrir en el visible o incluso cerca de las regiones espectrales infrarrojas [22, 23].

La segunda característica es la aparición de bandas de absorción anchas o bandas en las frecuencias debajo del límite de absorción, éstos son relacionados generalmente con las transiciones de tipo (i).

Para encontrar el valor de la energía de brecha de banda prohibida (gap) se utiliza la ecuación que relaciona este valor de energía con el coeficiente de absorción de radiación UV-Visible [29].

$$a = \frac{A(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \dots\dots\dots \text{ecuación 4}$$

Donde a es el coeficiente de absorción que es $\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ y soporta la naturaleza de la banda de brecha prohibida de semiconductores.

h es la constante de Planck.

ν es la frecuencia.

A es una constante relacionada con el material

E_g es el valor de la banda gap [29, 30].

CAPÍTULO III

TRABAJO EXPERIMENTAL

3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El proceso utilizado para la síntesis de las nanopartículas de óxido de cadmio fue el método de sol-gel vía hidrólisis de precursores reactivos metálicos, utilizando diferentes solventes, resultando el hidróxido correspondiente. De la condensación de las moléculas de hidróxido por la eliminación del agua se forma una red de hidróxido metálico. Cuando todas las especies de hidróxido son conectadas en una estructura de red, se consigue la gelación y se obtiene un denso gel poroso.

Se retiran los disolventes del gel y es secado apropiadamente obteniendo un polvo ultrafino de hidróxido metálico. Se da un tratamiento de calor adicional al hidróxido y resulta un polvo ultrafino correspondiente del óxido de metal. Desde que el proceso comienza con una unidad en nanoescala, y pasa por reacciones sobre la escala de nanómetro, resultan materiales en nanómetros.

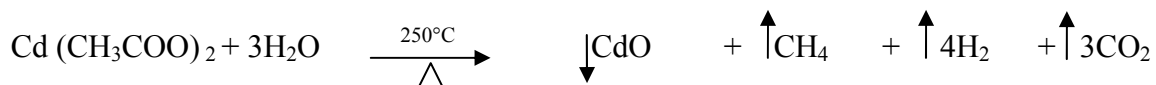
Para la síntesis de la nanopartículas de óxido de cadmio se llevaron a cabo 4 diferentes rutas químicas con diferentes solventes. Se utilizaron reactivos de grado analítico marca Sigma-Aldrich con alto grado de pureza, ellos se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Reactivos utilizados en el desarrollo experimental.

REACTIVO	FÓRMULA MOLECULAR	PESO MOLECULAR g/mol	PUREZA
Acetato de cadmio	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	266.52	99%
2- metoxietanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	76.09	99%
dimetilsulfoxido	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$	78.13	99.9%
N,Ndimetilformamida	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	73.09	99%

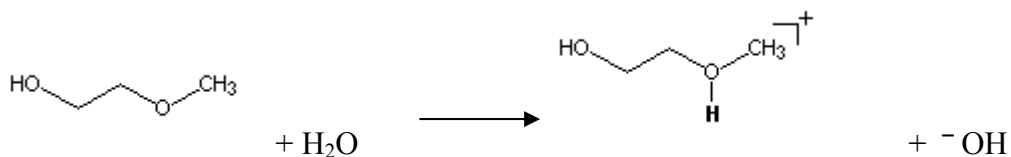
A continuación se muestran las reacciones que se realizaron para la síntesis de las nanopartículas de óxido de cadmio con los 4 diferentes solventes:

Ruta No.1 Utilizando H₂O en exceso

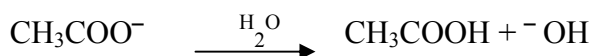


Ruta No.2 Utilizando 2- metoxietanol como disolvente

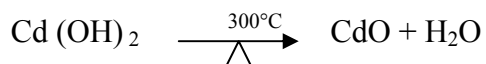
La mezcla del disolvente genera el medio básico donde el mecanismo de hidrólisis genera aniones hidroxilo.



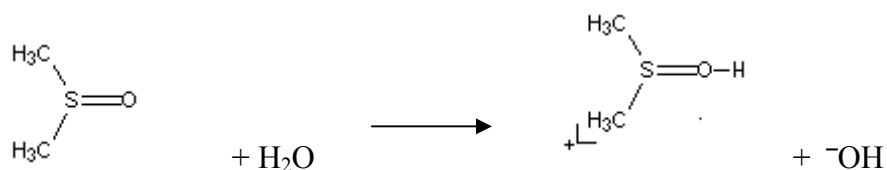
Además, hay otro equilibrio de hidrólisis con los aniones acetato.



Por lo tanto,

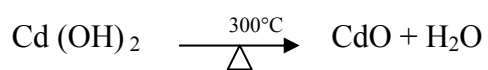


Ruta No. 3 Utilizando dimetilsulfoxido como disolvente

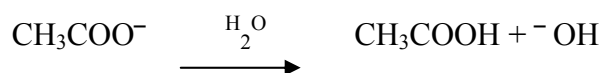
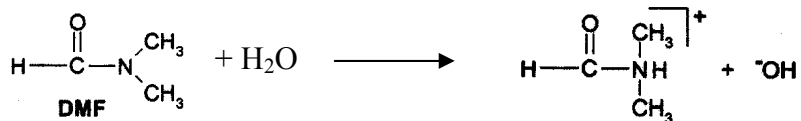




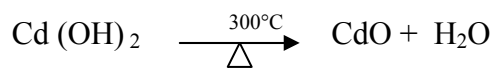
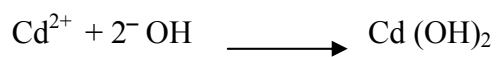
Por lo tanto,



Ruta No.4 Utilizando N,N-dimetilformamida como disolvente



Por lo tanto,



3.2 MÉTODO DE PREPARACIÓN

En el diagrama 1 de bloques se muestra la secuencia del método de preparación y las técnicas de caracterización para las 4 diferentes rutas de síntesis de las nanopartículas de óxido de cadmio.

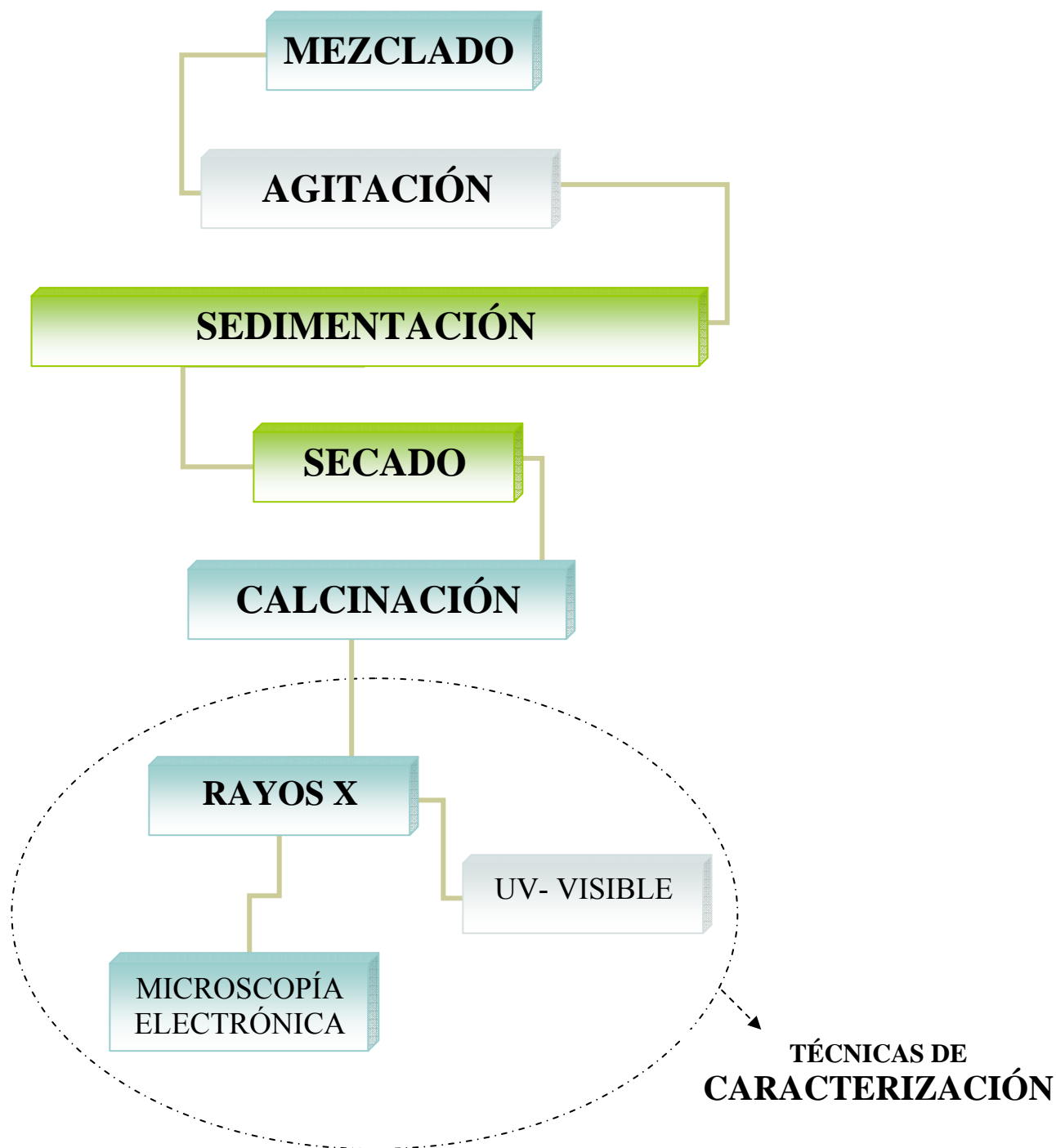


Diagrama 1. Secuencia del método de preparación y técnicas de caracterización.

A continuación se describe el método de preparación para las nanopartículas de óxido de cadmio este procedimiento fue el mismo para las 4 rutas con los diferentes solventes.

Mezclado

En un vaso de precipitados se preparó Acetato de Cadmio 0.025 M tomando 0.20 g del reactivo $(CH_3COO)_2Cd$ cuyo peso molecular es de 266.52 g. posteriormente se disolvieron en 30 mL del disolvente de acuerdo a la ruta. Para obtener los gramos y preparar la solución se hizo lo siguiente:

$$30mL * \frac{0.025mol(CH_3COO)_2Cd}{1000mL} * \frac{266.52g(CH_3COO)_2Cd}{1mol(CH_3COO)_2Cd} = 0.20g(CH_3CCOO)_2Cd$$

Agitación

A temperatura de 25 °C se colocó la solución anterior sobre un agitador magnético, al observar que no se formó el precipitado se agregaron 2 mL de hidróxido de sodio dando un pH de 12 la solución se tornó turbia inmediatamente.

Sedimentación

El precipitado obtenido se lavó con agua destilada con la finalidad de retirar los iones Na^+ y Cl^- disueltos. En el caso de la ruta No. 2 utilizando 2- metoxietanol como disolvente el gel obtenido se disolvió al agregar el agua destilada, posteriormente se dejó reposar la solución durante 4 días, observando en el fondo del vaso de precipitados el gel formado. Para las rutas 1, 2 y 3 el gel formado precipitó a los 2 días de reposo.

Secado

Por decantación se retiró la mayor cantidad de disolvente y posteriormente se colocó dentro de la estufa a 90 °C obteniendo el precipitado seco color blanco.

Calcinación

En un crisol de porcelana se colocó el precipitado y se calentó dentro de la mufla a una temperatura de 250 °C para obtener el CdO precipitado de color café rojizo.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

El método experimental descrito a continuación para las diferentes técnicas de caracterización se llevo a cabo para las cuatro rutas de síntesis de la misma forma.

Difracción de rayos X

Esta técnica fué utilizada para la caracterización de la estructura cristalina, para determinar la pureza del CdO y el tamaño de partícula.

Se utilizó el difractómetro D5000 marca Siemens con radiación $K\alpha$ Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y a condiciones de operación de 30 kV y 20 mA. Se pulverizó el precipitado en un mortero y se colocó dentro del difractómetro, obteniendo el difractograma que muestra la reflexión del compuesto, la cual es comparada con el banco de datos con el fin de verificar que realmente se obtuvo CdO, de este mismo difractograma se tomaron los datos requeridos para obtener el tamaño de partícula con la fórmula de Scherrer.

Del programa JCPDS- Internacional Center for diffraction Data. Se obtuvo la tarjeta donde nos indica la estructura, el grupo espacial y los parámetros de red del CdO [31].

Espectroscopía UV- Visible

Mediante la técnica de reflectancia difusa utilizando un espectrofotómetro UV- Visible modelo HR4000 de marca Ocean Optics se obtuvo el espectro de la muestra de CdO. Con los datos del espectro se obtuvo la gráfica para obtener los valores de la brecha de banda prohibida (gap).

Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM)

La técnica de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) se utilizó para obtener el tamaño de una partícula tomando como base una partícula elegida aleatoriamente dentro del compuesto de CdO nanoestructurado, observando directamente las variaciones en la estructura local como sitios ocupados y vacantes, por lo tanto, esto complementa los resultados obtenidos por rayos X convencional.

Se estudió la morfología de las partículas de CdO a partir de la técnica de microscopía electrónica de alta resolución en un microscopio electrónico JEOL modelo 2000.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LA NANOPARTÍCULA DE ÓXIDO DE CADMIO

Ruta No. 1

La figura 10 muestra el difractograma del CdO obtenido por la ruta de síntesis No. 1 donde se usó como disolvente H₂O, se puede observar que el CdO se obtuvo en fase única, ya que se pueden indexar perfectamente las reflexiones características del CdO, donde las reflexiones de color negro son de la muestra de CdO y se superponen adecuadamente con las reflexiones de color verde del banco de datos [31].

Con los datos del difractograma y con la ecuación de Scherrer se obtuvo el tamaño de partícula que resultó ser de 10.63 nm.

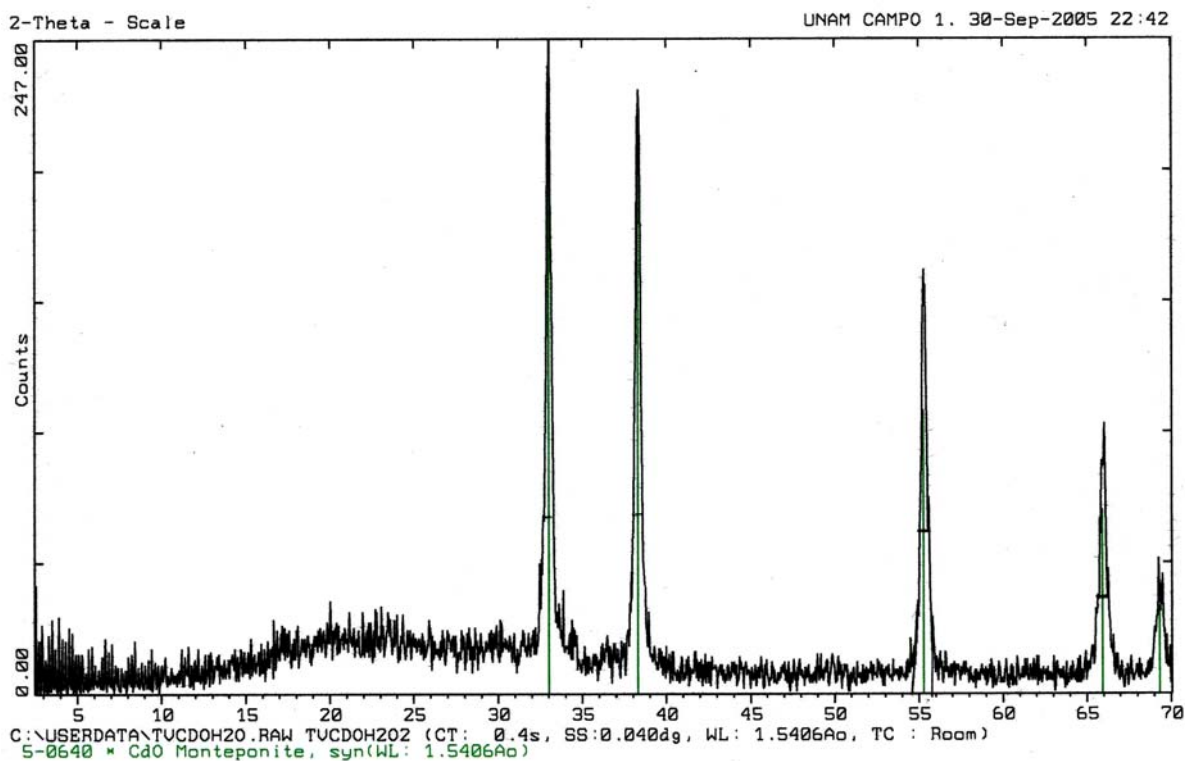


Figura 10. Difractograma de CdO utilizando como disolvente H₂O (ruta de obtención No.1) a temperatura de 250°C.

Ruta No. 2

La figura 11 muestra el difractograma del CdO obtenido por la ruta de síntesis No. 2 donde se usó como disolvente 2-metoxietanol, se puede observar que también por esta ruta se obtiene el gel de CdO a una temperatura de 300°C, sin embargo, se observa que respecto al difractograma de la figura 10 las reflexiones en este difractograma son más angostas lo cual implica un tamaño de partícula más grande, además, en el valor de $2\theta = 30$ se observa una reflexión que no corresponde al CdO indicando que hay una impureza presente que no fue posible identificar.

El tamaño de partícula obtenido en esta ruta de síntesis fue de 27.43 nm.

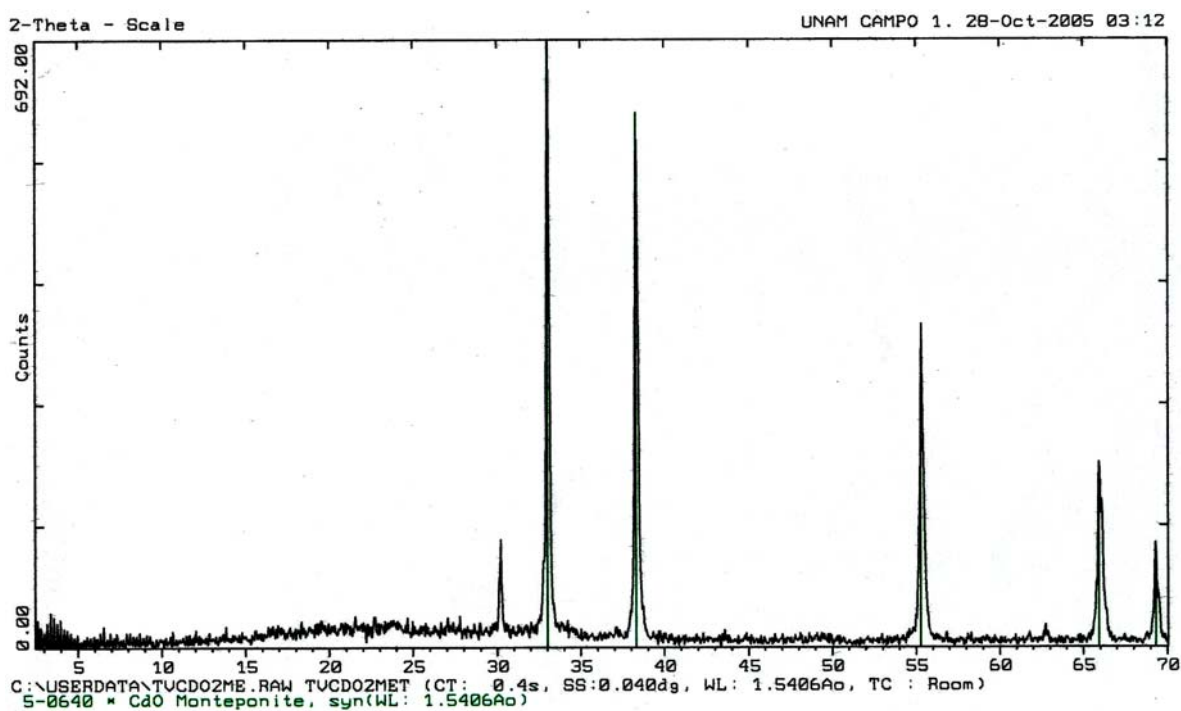


Figura 11. Difractograma de CdO utilizando como disolvente 2-metoxietanol (ruta de obtención No.2) a 300°C.

Ruta No. 3

La figura 12 muestra el difractograma del CdO obtenido por la ruta de síntesis No. 3 donde se usó como disolvente dimetilsulfoxido, se puede observar que por esta ruta también se forma el gel de CdO a una temperatura de 300°C, ya que las reflexiones del CdO se indexan adecuadamente con las del banco de datos, sin embargo, en el intervalo de valor de $2\theta = 15.2$ a 30.2 se observan pequeñas reflexiones que indican posibles defectos cristalinos.

El tamaño de partícula para esta ruta de síntesis fue de 18.96 nm.

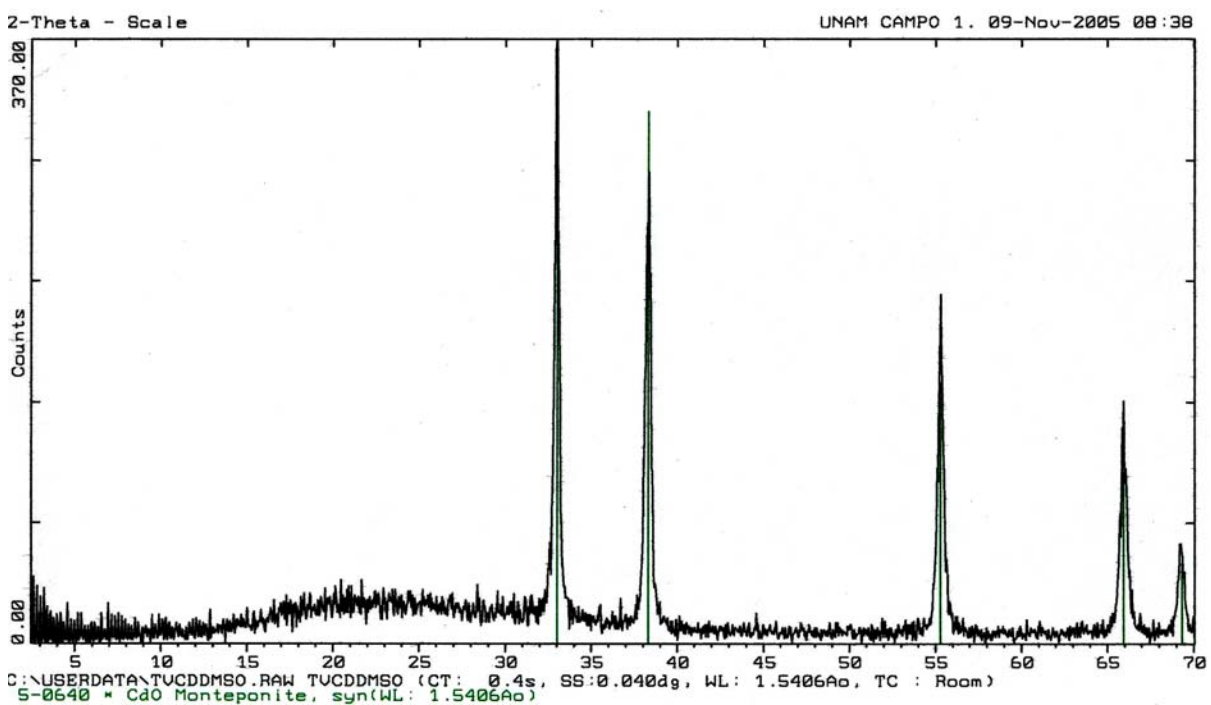


Figura 12. Difractograma de CdO utilizando como disolvente dimetilsulfoxido (ruta de obtención No.3) a 300°C.

Ruta No.4

La figura 13 muestra el difractograma del CdO obtenido por la ruta de síntesis No. 4 donde se usó como disolvente N,N-dimetilformamida a una temperatura de 300°C, se puede observar que las reflexiones del CdO se indexan adecuadamente con las reflexiones del banco de datos. Se obtuvo un tamaño de partícula de 17.56 nm.

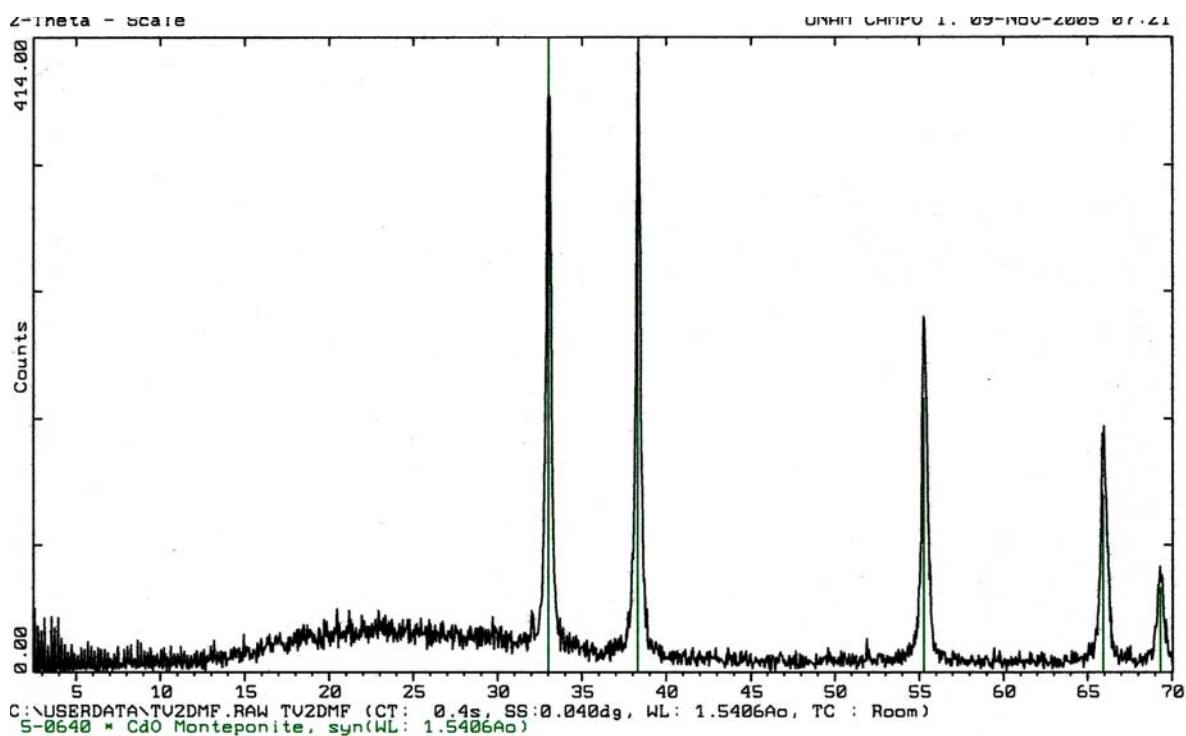


Figura 13. Difractograma de CdO utilizando disolvente N,N-dimetilformamida (ruta de obtención No.4) a 300°C.

Es importante señalar que cuando se expusieron las muestras de CdO al medio ambiente en un intervalo de tiempo de 6 horas, estas cambiaron su color amarillo- café a casi blanco, y se debe a que el CdO nanoestructurado absorbe CO₂ del aire y se transforma en CdCO₃ mediante la reacción



Al observar la sensibilidad del CdO nanoestructurado se puede determinar que es la base de su uso como sensor de CO₂.

La figura 14 muestra el difractograma donde aparece el CdCO₃.

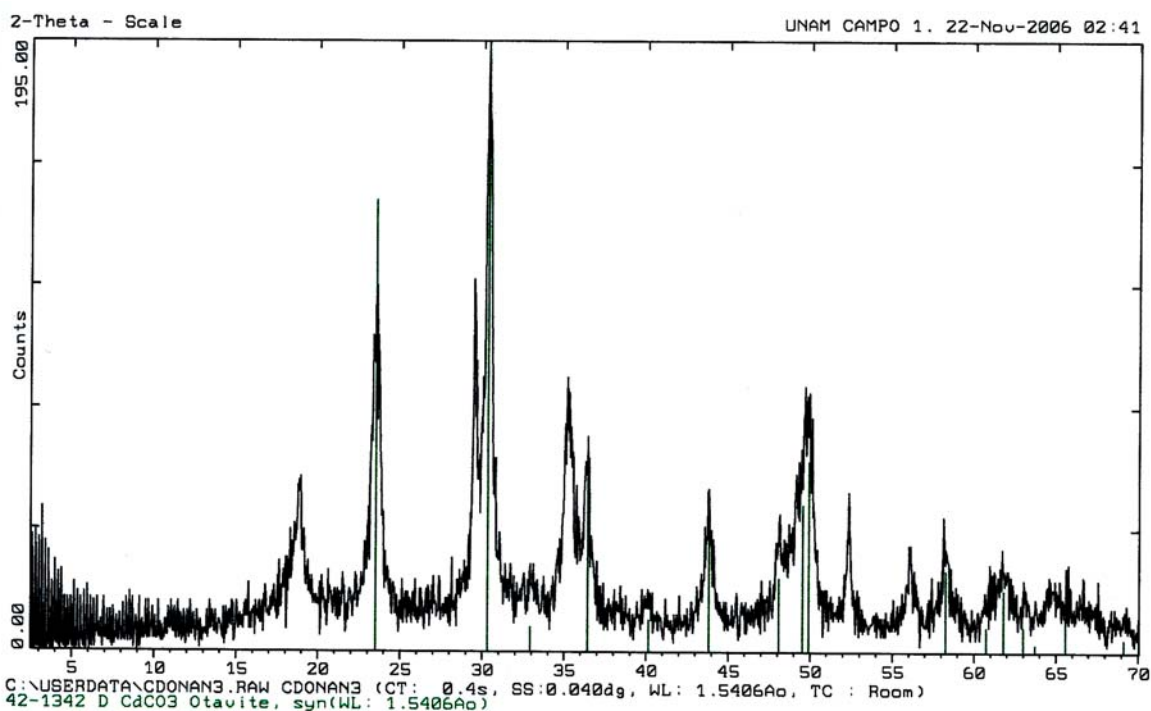


Figura 14. Difractograma de CdCO₃, compuesto obtenido después de exponer el CdO a la luz solar.

4.2 MEDICIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

De acuerdo a las reflexiones ubicadas en 33°, 38.4°, 55.10° y 65.9° tomadas de los difractogramas obtenidos por las diferentes rutas de síntesis del gel de CdO y aplicando la ecuación 2 de Scherer se determinaron los tamaños de partícula mostrados en la tabla 3

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta_B}$$

Donde:

t = es el diámetro del cristal (Angstroms Å).

λ = es la longitud de onda (1.5406 Å).

θ = es el ángulo de Bragg

β = se obtiene de la fórmula ($\beta = B - b$) expresado en radianes, donde $B = \frac{1}{2}(2\theta_2 - 2\theta_1)$ y

b= 0.16

Tabla 3. Tamaños de partícula obtenidos con la fórmula de Scherer para las cuatro diferentes rutas de síntesis.

Ruta de obtención	Disolvente	Temperatura °C	Tamaño de Partícula Nanómetros (nm)
Ruta No. 1	Agua	250	10.63
Ruta No. 2	2-metoxietanol	300	27.43
Ruta No. 3	Dimetilsulfoxido	300	18.96
Ruta No. 4	N,N-dimetilformamida	300	17.56

En los resultados mostrados en la tabla 3 se puede observar que mediante todas las rutas de síntesis se obtuvieron tamaños de partículas considerados como nanopartículas, sin embargo, por la ruta No. 1 utilizando agua y en la ruta No. 4 utilizando N,N-dimetilformamida como disolventes, se obtienen los tamaños de partícula más pequeños por lo que para las siguientes técnicas de caracterización, se realizaron solo para los sólidos obtenidos de la ruta No. 1 y la ruta No. 4.

De acuerdo a la tarjeta proporcionada por el difractómetro como se muestra en la figura 15 se obtuvo la estructura, el grupo espacial y el parámetro de red, siendo los mismos para todas las rutas de obtención [31].

FM: Sistema Cúbico Centrado en caras.

Sistema Espacial: FM3m

Parámetro de red: $a = 4.6953 \text{ \AA}$

2:4 indica que dentro de la celda unitaria hay cuatro Cd y cuatro O.

	d Å	Int.	h	k	l
CdO					
Cadmium Oxide	2.712	100	1	1	1
	2.349	88	2	0	0
	1.661	43	2	2	0
Monteponite, syn	1.416	28	3	1	1
	1.355	13	2	2	2
Rad: CuKα1 Lambda: 1.5405 Filter: Ni d-sp:					
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor: 8.60	1.1742	5	4	0	0
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II 27 (1953)	1.0772	9	3	3	1
	1.0499	13	4	2	0
	0.9584	11	4	2	2
	0.9036	9	3	3	3
Sys: Cubic S.G.: Fm3m (225)					
a: 4.6953 b: c:					
A: B: C:					
Ref: Ibid.	0.8300	5	4	4	0
Dx: 8.24 Dm: 8.15 SS/FOM: F11=69(.015,11)					
ea: nwB: 2.49 ey: Sign: 2V:					
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 502					
Color: Bright red to dark brown					
X-ray pattern at 27 C. Sample from Johnson Matthey Company. Spectroscopic analysis: very faint traces of Ca, Mg, Cu, Ag, Na and Si in sample. Merck Index, 8th Ed., p. 187. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, JCPDS Grant-in-Aid Report (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. ClNa type. Halite group, periclase subgroup. PSC: cF8. Mwt: 128.41. Volume[CD]: 103.51.					

Strong lines: 2.71/X 2.35/9 1.66/4 1.42/3 1.36/1 1.05/1 0.96/1 1.08/1

Figura 15. Tarjeta No.5-640 obtenida del difractograma.

4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM)

La figura 16 muestra la micrografía de la partícula de CdO que se obtuvo mediante la ruta de síntesis No.1 donde se utilizó H₂O como disolvente. En esta figura se observa una partícula de dimensiones de 7.8 X 9.10 nm., dicho valor no está lejos del obtenido por la ecuación de Scherrer que fue de 10.63 nm, esta diferencia se puede explicar debido a que con la técnica de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) se obtiene el tamaño de una sola partícula encontrada aleatoriamente, a diferencia de la microscopía de barrido (SEM) en la cual se obtiene un tamaño de partícula promedio al igual que en el caso de la ec. de Scherrer.

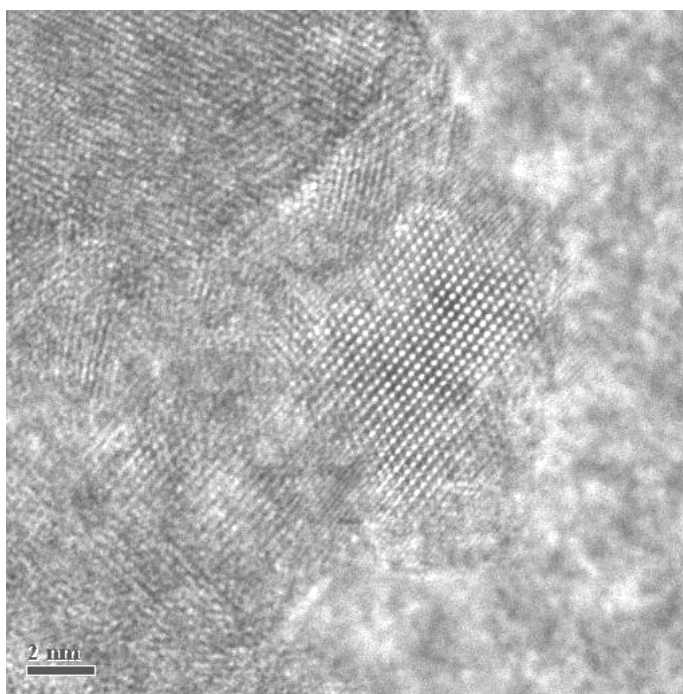


Figura 16. Micrografía de CdO usando como disolvente H₂O (Ruta No. 1).

En la figura 17 se muestra la micrografía de la partícula de CdO obtenida por la ruta de síntesis No. 4 utilizando como disolvente N,N-dimetilformamida, en esta figura se observa una partícula de forma esférica para la cual se obtuvo un tamaño de partícula de 18.05 nm, el cual está muy cercano al obtenido por la ec. de Scherrer que es de 17.56 nm.

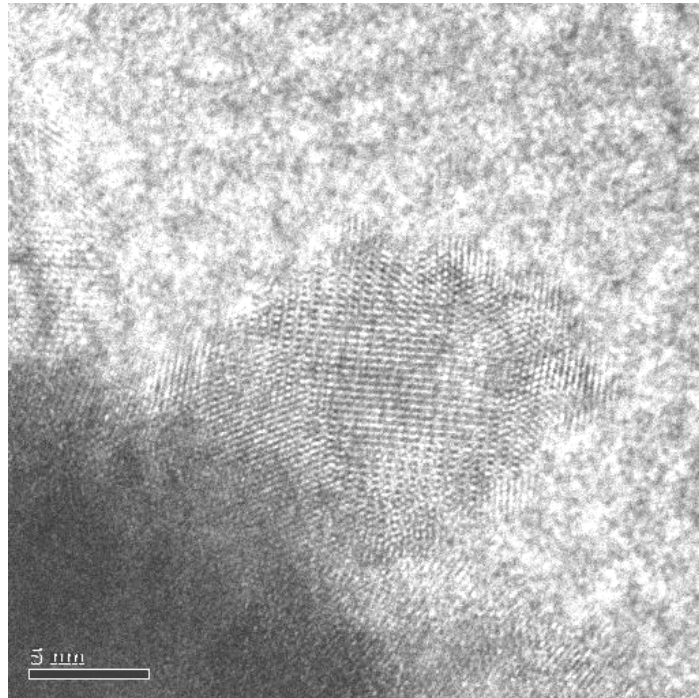


Figura 17. Micrografía de CdO usando como disolvente N,N- dimetilformamida (Ruta No.4).

4.4 ESPECTROS DE UV-VISIBLE

Las bandas de absorción en el espectro se deben a transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción y tienen que ver con los llamados excitones [30, 32].

La formación de un excitón es cuando un fotón entra al semiconductor, excita un electrón de banda de valencia a banda de conducción y cuando éste electrón pasa a la banda de conducción deja un hueco en la banda de valencia con carga eléctrica positiva, por lo tanto, el electrón y el hueco positivo se atraen por fuerza de Coulomb [30].

Los espectros de las figura 18 y 19 presentan 3 bandas de absorción la primera en 690 y 696 nm. respectivamente y corresponden a la región visible del espectro electromagnético. Las siguientes bandas de absorción se observan en los valores de 912 y 915 nm. del espectro correspondientes a la región cercano al infrarrojo. Las bandas observadas en 975 y 960 nm. se ubican también dentro de la región infrarroja.

Los valores de 690 y 696 nm. se deben a la transición de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Los valores de 912 y 915 nm cercanos al infrarrojo corresponden a los excitones donde los electrones no logran pasar a la banda de conducción formando un sistema de electrón- hoyo positivo [32]. Las bandas de absorción ubicadas en los valores de 975 y 960 nm. posiblemente se deben a defectos cristalinos, donde hay electrones atrapados [5 ,30].

Ambos espectros son muy parecidos ya que la variación del tamaño es muy pequeña.

La figura 18 muestra el espectro UV-Visible de nanopartículas de CdO obtenidas mediante la ruta de síntesis No.4 utilizando como disolvente N,N-dimetilformamida en donde se obtuvieron tamaños de partícula de 17.56 nm.

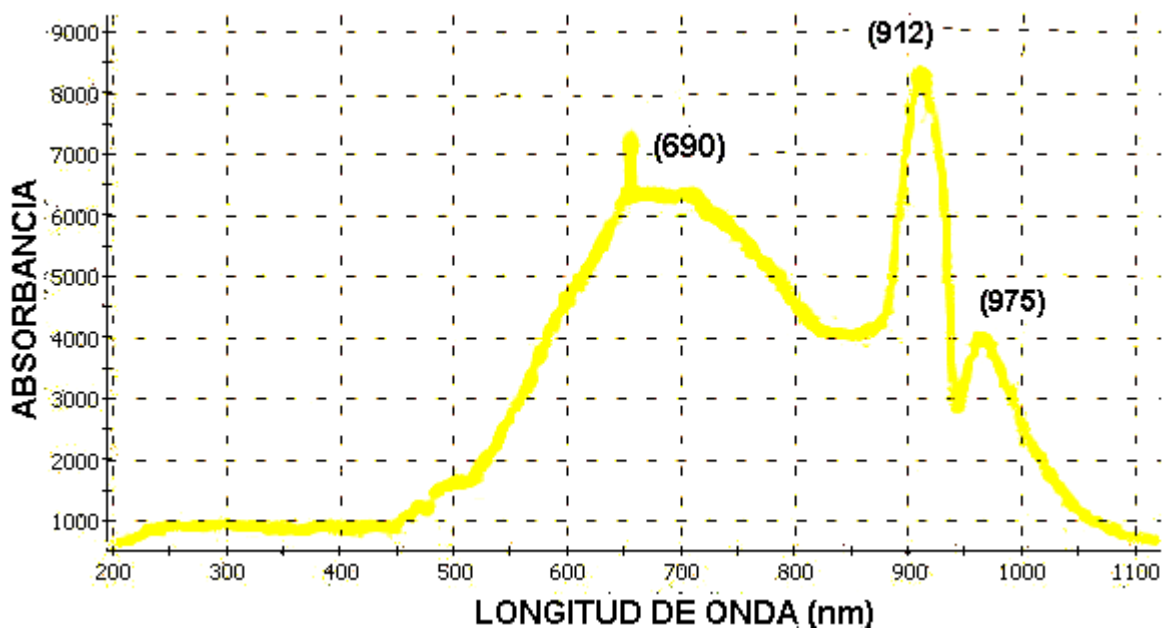


Figura 18. Espectro de UV-V del CdO obtenido por la ruta de síntesis No. 4

La figura 19 muestra el espectro de absorción de nanopartículas de CdO obtenidas por la ruta de síntesis No. 1 utilizando como disolvente H₂O y con tamaños de partícula de 10.63 nm. En esta figura se observan bandas de absorción en una longitud de onda de 696, 915 y 960 nm.

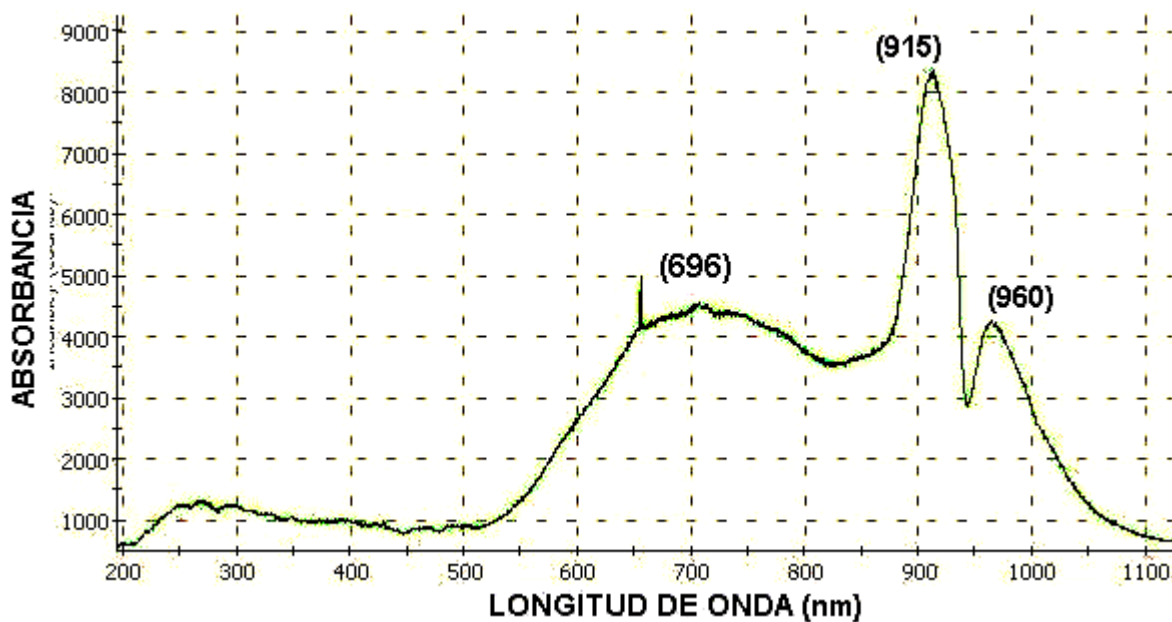


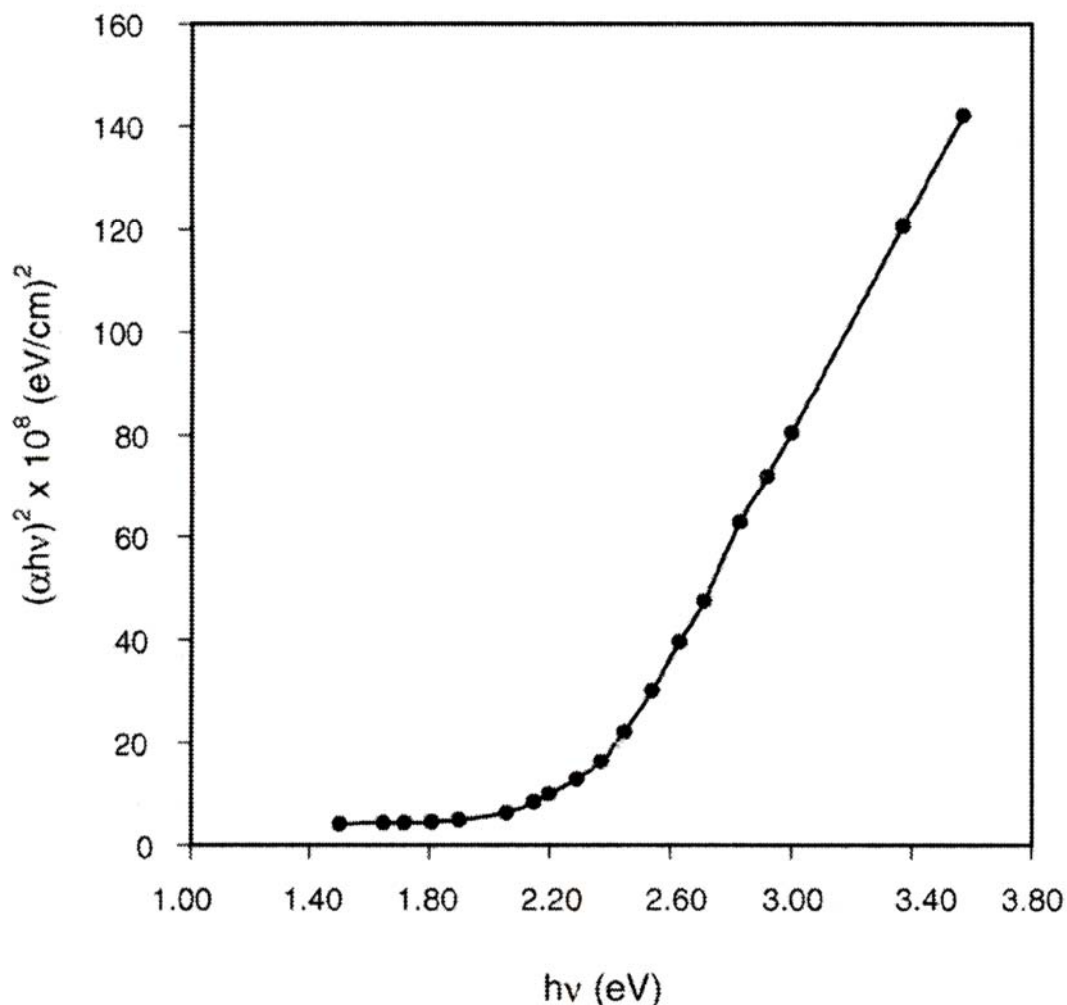
Figura 19. Espectro de UV-V del CdO obtenido por la ruta de síntesis No. 1

Los valores de la banda de energía prohibida (gap) fueron calculados a partir de la ecuación 4, la cual relaciona este valor de energía con el coeficiente de absorción de radiación UV-Visible [29].

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}$$

Mediante la gráfica 1 $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ presenta un comportamiento lineal y representa la presencia de transiciones directas. A partir de los espectros de UV-Visible la E_g fue calculada por extrapolación de una línea recta a partir de la curva de absorción hacia el eje de la abscisa, $\alpha = 0$ lo cual da un valor de banda gap de 2.26 eV y de 2.22 eV respectivamente.

Grafica 1. $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para obtener el valor de la banda de energía prohibida (gap).



CONCLUSIONES

De acuerdo con el trabajo realizado se concluye que el método sol-gel es un buen proceso para sintetizar nanopartículas de óxido de cadmio utilizando como disolventes el agua ó N,N-dimetilformamida para obtener tamaños de partícula más pequeños, de 10.63 nm y 17.56 nm respectivamente.

A través de las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopía UV-Visible y microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) se caracterizaron las nanopartículas obtenidas, también fue posible determinar el valor de la brecha de banda prohibida (gap) de 2.22 y 2.26 eV respectivamente, sumado a esto fue posible obtener el valor de la longitud de onda de las bandas de absorción y la región en la que se absorben.

Se puede concluir que fue posible sintetizar nanopartículas de CdO para aplicaciones en sensores de CO₂, debido a la sensibilidad que se encontró en las nanopartículas de CdO cuando se expusieron a condiciones ambientales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Klabunde J. Kenneth, (2001), **Nanoescale Materials in Chemistry**, John Wiley, New York.
2. Feldheim D., (2002), **Metal nanoparticles, synthesis, characterization, and applications**, M. Dekker, New York.
3. Mane R., Pathan H., (2006), An effective use of nanocrystalline CdO thin films in dye-sensitized solar cells, *Sol. energy*, **80**, 185.
4. Bhosale C., Kambale A., (2005), Structural, Optical and electrical properties of chemically sprayed CdO thin films, *Mater. sci. eng.*, **122**, 67.
5. West A. R., (1990), **Solid State Chemistry and its Applications**, John Wiley, Gran Bretaña.
6. Sienko, M. J., (1970), **Química Física inorgánica**, Reverté, España.
7. Cotton F. A., (1972), **Advanced inorganic chemistry**, Intersciencie, 3ra ed., New York.
8. Kittel C., (1971), **Introduction to solid state physics**, John Wiley, 4ta ed., New York.
9. Verwey E., Hayman E., (1941), Electronic Conductivity and Transition Point of Magnetite, *Phy.*, **9**, 979.
10. Livage J., Henry M., Sanchez C., (1988), Sol-gel Chemistry of Transition metal oxides, *Prog. Solid. State. Chem.*, **18**, 259.

11. Shalimova, K. V., (1975), **Física de los semiconductores**, Mir, Moscú.
12. Pierret R. F., (1974), **Fundamentos de Semiconductores**, Addison Wesley, Argentina.
13. Slater J., (1975), **Solid-state and molecular theory**, John Wiley, New York.
14. Sanchez C., Livage J., (1988), Chemical Modification of Alcoxide Precursors, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 65.
15. Babonneau F., Sanchez C., (1988), Spectroscopic Characterization of sol-gel processing, *J. Non-Cryst. Solids*, **106**, 170.
16. Cruz S, J., Torres D.G., (2005), Dependence of electrical and optical properties of sol-gel prepared undoped cadmium oxide thin films on annealing temperature, *Thin Solid Films*, **493**, 83.
17. Ladenburger A., Haupt M., (2003), Characterization of regular ZnO and CdO nano-donuts cast in particle templated porous membranes, *Physica E*, **17**, 489.
18. Singh N., Charan S., (2006), Unusual formation of nano-particles of CdO and Cd(OH)₂ from the reaction of dimethyl cadmium with DMF, *Mater. Lett.*, **60**, 3492.
19. Vázquez A., Fernández A., (2005), Room- Temperature synthesis of Mn₃O₄ nanorods, *Appl. Phys*, **81**, 1131.
20. Ristic M., Popović S., (2004), Formation and properties of Cd(OH)₂ and CdO particles *Mater lett.*, **58**, 2994.
21. Zhang C. Y., Wang L.G., (2005), Low-temperature solid-phase synthesis of pure CdTiO₃ submicrocrystals using CdO₂ nanoparticles as a precursor, *Non-Cryst. Solids*, **285**, 600.

22. Pineda M., Cárdenas J., (1988), **Espectroscopía Ultravioleta-Visible de Compuestos Biológico**, Monte de piedad y Córdoba.
23. Owen, A. E., (1996), **Fundamentals of UV-visible spectroscopy**, Hewlett Pakard, Alemania.
24. Yu-Yin Z., (1987), **Semiconductors, Optoelectronics**, Shangai Science and Technology, China.
25. Cartballeda D., (2002), Thin Solid Films, *Appl. Phys*, **411**, 101.
26. Ma S.C., (2003), **Basic Chemical Reactions**, Sci. Tech. Pub., China.
27. Klug H., (1962), **X-ray Diffraction Procedures**, John Wiley, New York.
28. Lokhande B., (2001), Effect of deposition temperature on spray deposited cadmium oxide films, *Chem Phys*, **36**, 439.
29. Lokhande B.J., Uplane M.D., (1999), Electrodeposition of CdTe thin films *Mater Chem. Phys.*, **68**, 36.
30. Cocolletzi W. Machan L., (2004), Excitons: from excitations at surfaces to confinement in nanostructures, preprint submitted to suface *Sci. Reports*.
31. JCPDS, (1999), International Center for diffraction data, Swarthmore, PA 19081, USA.
32. Blatt F., (1968), **Physics of electronic conduction in solids**, Mc Graw Hill, New York.