



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

Síntesis de tinta de CdS nanoestructurado para depositar películas delgadas con aplicaciones fotovoltaicas

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA
ENERGÍA-FUENTES RENOVABLES**

P R E S E N T A:

I. Q. CLAUDIA MARTÍNEZ ALONSO

DIRECTOR DE TESIS:
Dr. Xavier Mathew



Temixco Mor.

JULIO 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Silva Martínez Susana

Secretario: Dr. Mathew Xavier

Vocal: Dr. Santos Cruz José

1er. Suplente: Dra. Rose Mathews Nini

2do. Suplente: M. C. Casarrubias Segura Gildardo

Lugar donde se realizó la tesis: CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA
(CIE-UNAM)

TUTOR DE TESIS

Dr. Xavier Mathew



FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Agradezco principalmente a Dios por permitirme estar culminando uno más de mis objetivos, rodeada de mi familia.

Agradezco al director de tesis **Dr. Xavier Mathew** por el tiempo brindado durante este trabajo.

A los revisores por la disponibilidad de su tiempo **Dra. Susana Silva Martínez, Dra. Nini Rose Mathews, Dr. José Santos Cruz y M.C Gildardo C. Segura.**

Al **M.C. Gildardo C. Segura** por el apoyo técnico brindado y las mediciones por SEM.

Al **M.C Ma. Luisa Ramón G.** por el apoyo técnico en las mediciones de Rayos-X.

Al **Ing. Oscar Gómez Daza** por el apoyo técnico en las mediciones de reflectancia.

Agradezco a **M.C. Patricia Altuzar Coello** por el apoyo técnico en las mediciones de **FTIR** y **TGA**.

Al Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme realizar los estudios de Maestría en sus instalaciones, y al Instituto Mexicano del Petróleo por prestar equipo de Raman para la realización de mediciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado durante los estudios de Maestría.

Los proyectos: CONACYT 60762, PAPIIT-IN 118409, SENER-CONACYT 117891, ICyTDF 318/2009

A Dios, por acompañarme en este camino y regalarme un angelito maravilloso.

Al amor de mi vida, la motivación más fuerte para seguir en este trabajo eres tu amorcito, eres la hija más maravillosa que Dios pudo regalarme, gracias Valeria por ser mi hija.

*Muy especialmente te dedico este trabajo a ti que me has apoyado al máximo eres el hombre que siempre soñé, gracias Gildardo por ser como eres y por ser el papi de Valeria
te Amo.*

A mi Mami por su apoyo incondicional en esta nueva etapa de mi vida, gracias mami por ser así te quiero mucho. A mi Padre y a mis Hermanos, por todos los momentos buenos y malos que hemos vivido juntos. Gracias por todo su apoyo.

CON AMOR:

I.Q. Claudia Martínez Alonso

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	<i>i</i>
Dedicatoria	<i>ii</i>
Resumen	<i>iii</i>
Índice general	<i>v</i>

Capítulo 1: INTRODUCCION

1.1 Antecedentes	1
1.2 Justificación	2
1.3 Objetivos	6

Capítulo 2: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Semiconductores	7
2.2 Nanopartículas	8
2.3 Técnicas de caracterización estructural y morfológica	
2.3.1 Difracción por rayos-X (XRD)	9
2.3.1.1 Parámetro de red	11
2.3.1.2 Tamaño de grano	12
2.3.2 Microscopía Electrónica de barrido (SEM)	12
2.4 Técnicas de caracterización optoelectrónica	
2.4.1 Reflectancia	13
2.4.2 Espectroscopía de Raman	15
2.4.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	16
2.5 Análisis térmico	
2.5.1 Termogravimetría	18
2.5.1.1 Preparación de la muestra	19
2.6 Adsorción Física	
2.6.1 Área Superficial	20
2.6.1.1 Métodos de Medición	23

Capítulo 3: EXPERIMENTACIÓN

3.1 Condiciones optimas para obtener nanopartículas de CdS por precipitación química24

3.2 Elaboración de tinta de CdS nanoestructurado para hacer películas delgadas.....27

Capítulo 4: RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA

4.1 Difracción por rayos-X.....29

4.2 Microscopía electrónica de barrido.....31

Capítulo 5: RESULTADOS DE CARACTERIZACION OPTOELECTRÓNICA Y TERMOGRAVIMETRÍA

5.1 Reflectancia.....33

5.2 Espectroscopía de Raman35

5.3 Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier37

5.4 Análisis Térmico

5.5 Termogravimetría43

5.5 Adsorción física

5.5.1 Isotermas de adsorción-desorción45

CONCLUSIONES47

TRABAJO A FUTURO49

ANEXOS50

REFERENCIAS.....55

RESUMEN

Este trabajo fue realizado por el interés que existe en la actualidad por la nanotecnología, como afecta el tamaño de grano en las características de los materiales semiconductores, en este caso sobre el CdS. Otra motivación fue sintetizar la tinta de CdS para poder utilizar las nanopartículas en la elaboración de películas delgadas y posteriormente aplicar en celdas solares.

Las nanopartículas de CdS fueron obtenidas por dos vías: primero se sintetizaron nanopartículas con acetato de cadmio, acetato de amonio, hidróxido de amonio y tiourea por precipitación química; una segunda forma de obtener nanopartículas fue por la precipitación química de la fuente de cadmio y azufre, esta última forma de sintetizar las nanopartículas de CdS presentó menor tamaño de grano (6.8nm), se utilizó un polímero con el objetivo de disminuir el tamaño de grano pero no se obtuvieron buenos resultados. Posteriormente con las nanopartículas obtenidas se sintetizó una tinta para poder depositar películas delgadas de CdS. Para la elaboración de la tinta se probaron varios medios dispersantes observando que el etilenglicol es el que presenta mejores resultados.

El análisis por XRD muestra que el CdS tiene tamaño de grano entre 18.1 y 6.8 nm aproximadamente, observado que el mejor resultado lo muestra la precipitación directa de la fuente de azufre y la fuente de cadmio. Se midió la reflectancia a las nanopartículas de CdS y el cálculo de la brecha de energía fue de 2.65 eV, se observa que el valor aumenta respecto al reportado para un monocristal de CdS (2.42 eV) para tamaño no nanométrico.

Por espectroscopia de Raman se observa que el CdS presenta efectos de nanopartículas. Se midió adsorción física para obtener el área superficial con un valor de 28.3 m²/g.

Otra técnica utilizada fue la termogravimetría en donde se midieron varias muestras (PVP, CdS+PVP y CdS+Etilenglicol) para obtener la temperatura de descomposición para cada compuesto. La espectroscopia de FTIR fue medida

para CdS, CdS+Etilenglicol y CdS+PVP, por esta técnica se observa la parte orgánica e impurezas que presenta cada muestra y con tratamiento térmico se logró eliminar estas impurezas para dejar libre al CdS.

Se caracterizó por SEM la muestra de CdS+Etilenglicol se observa los aglomerados de CdS, con la temperatura de descomposición obtenida por TGA se le dio un tratamiento térmico para desprender el etilenglicol del CdS y se observa que el tamaño del aglomerado disminuye.

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

El CdS es un material semiconductor del grupo II-VI con brecha de energía directa igual a 2.42 eV a temperatura ambiente. Puede existir en dos formas de cristalización fundamentales: hexagonal (wurzita) y cúbica (zinc blenda). La fase hexagonal es más estable, sin embargo puede crecer en dos fases dependiendo de las condiciones de depósito [1].

El CdS tiene propiedades ópticas que no se observan normalmente en otros materiales semiconductores. Dichas propiedades se modifican particularmente al disminuir el tamaño de partícula, además, éstas son diferenciadas cuando la estructura cristalina de la nanopartícula cambia [2].

Se conocen varias técnicas para la síntesis de nanopartículas de materiales semiconductores, especialmente para los del grupo II-VI tales como ZnS y CdS [3]. Entre las técnicas para la obtención de nanopartículas se encuentran: síntesis por sol-gel, síntesis hidrotermal, precipitación química, etc.

Se ha encontrado que la precipitación química es una técnica viable para la síntesis de nanopartículas. La principal ventaja de este proceso es que es relativamente económica y es utilizada para sintetizar una amplia gama de nanopartículas [4].

Por otro lado, una tinta es una suspensión coloidal, donde las partículas en suspensión son objeto de una fuerte atracción de fuerzas de van der Waals, que generalmente conducen a la formación de un precipitado de agregado de partículas en lugar de una suspensión estable. Esta tendencia natural de agregación puede ser, en cierta medida, limitado por la elección adecuada del medio ambiente químico de las partículas (disolvente, el pH, la fuerza iónica de las moléculas, complejos, etc) obstáculo para que la fuerza electrostática asegure una repulsión física suficiente [5].

Al realizar nuestra investigación no se encontró reporte que explique la síntesis de tinta de CdS nanoestructurado aplicado a celdas solares. Las investigaciones están enfocadas al desarrollo de nanopartículas de CdS principalmente por precipitación química [6], además de otros métodos químicos.

1.2 Justificación

En la actualidad el uso de la energía renovable es un tema de interés general, esto se debe al agotamiento de la energía no renovable por su sobreexplotación.

En la actualidad, las grandes demandas de energía de nuestra sociedad están cubiertas por los combustibles fósiles y las centrales nucleares. Esta demanda va en crecimiento a medida que aumenta el progreso tecnológico.

Sin embargo, a medida que el costo de la energía convencional incrementa y los yacimientos se agotan, las energías renovables van ganando espacio, y se convierten en una realidad ventajosa [7].

Una de las energías renovables más prometedora es la energía solar. La radiación solar se puede transformar directamente en electricidad (solar eléctrica) o en calor (solar térmica).

La transformación directa de la luz del sol en energía eléctrica con ayuda de celdas solares es una forma de generar energía libre de contaminantes. Años atrás, todavía por los enormes costos, sólo era utilizada en la aplicación exótica, como por ejemplo en satélites. En los últimos años, a través del desarrollo, la técnica de las celdas solares es cada día más aceptable y tiene cada vez mayores campos de aplicación. Hoy en día existen edificios electrificados con paneles fotovoltaicos y plantas de generación fotovoltaica. También se pueden conectar sistemas fotovoltaicos diseñados para el suministro de electricidad a una vivienda a la red eléctrica convencional [8,9].

Las celdas solares se basan en el efecto fotovoltaico, en el cual la luz que incide sobre un dispositivo semiconductor de dos o más capas produce una diferencia del fotovoltaje o del potencial entre las mismas. Este voltaje es capaz de conducir una corriente eléctrica a través de un circuito externo para producir trabajo útil, *Fig. 1.1*.

Existen varios tipos de celdas solares que han mostrado una eficiencia arriba de 5% tales como CdTe/CdS, CIGS/CdS, a-Si, c-Si, celdas orgánicas, electroquímicas, etc. Las celdas solares de tipo CdTe/CdS son atractivas por las siguientes ventajas: i) un binario muy estable, ii) una brecha de energía de 1.45eV adecuada para aprovechar la mayor parte de la luz solar, iii) fácil preparación de películas con varias tecnologías, iv) una tecnología ya aprobada que existe en el mercado con un bajo costo [10].

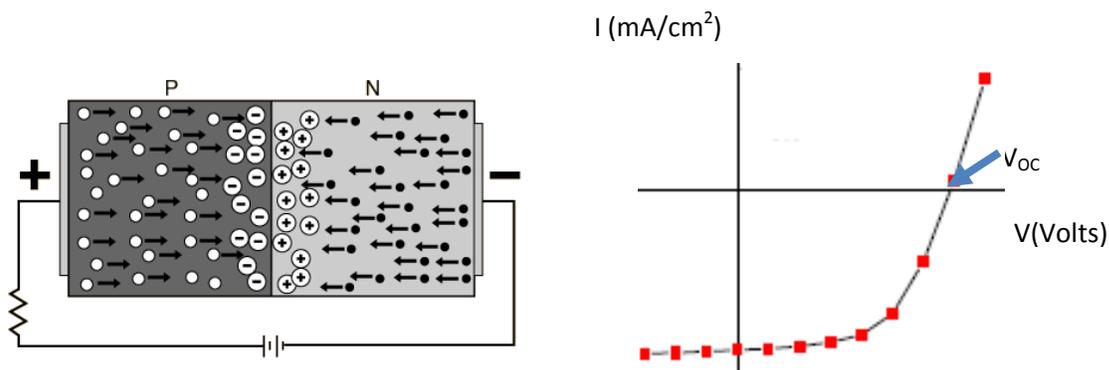


Fig. 1.1 Celda Solar y gráfica I-V

En la actualidad, las investigaciones sobre el desarrollo de celdas solares policristalinas, basadas en películas delgadas de CdS/CdTe, están dirigidas a producir módulos fotovoltaicos cada vez más eficientes y económicos. Las celdas solares de películas delgadas han mostrado eficiencias de conversión del 16.5% en área pequeña, obtenidas en laboratorio [11].

Este trabajo de tesis consta de sintetizar tinta de CdS nanoestructurado para depositar películas delgadas con aplicaciones fotovoltaicas. El CdS es un semiconductor tipo-n y se utiliza como capa ventana en dispositivos fotovoltaicos, además de formar una buena unión (unión p-n) con el CdTe.

En la época actual, la necesidad de nuevos materiales que satisfagan las peticiones que los avances tecnológicos requieren ha encauzado a la investigación de recientes campos del conocimiento a encauzar el rumbo del esfuerzo científico a una nueva era en el estudio de la ciencia de los materiales, aportando como resultado, el desarrollo de una naciente e interesante rama del conocimiento, la nanociencia.

En los últimos 20 años, un nuevo campo de investigación se ha estado desarrollado en torno a la síntesis y caracterización de materiales de tamaño nanométrico. Estos materiales son importantes porque, en algunos casos, muchos de sus condiciones físicas y propiedades químicas muestran una dependencia del tamaño de partícula. En particular, el interés se ha centrado en la síntesis de partículas semiconductoras nanométricas, que adquieren aplicación como sensores, filtros ópticos, **celdas solares**, sistemas fotocatalíticos, entre otras. Las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales semiconductores constituyen la razón fundamental de la importancia tecnológica de las nanopartículas. El control químico sobre el crecimiento y el tamaño de una partícula deben permitir el control de estas propiedades [12].

En este trabajo se pretende mejorar los materiales ya existentes para un uso más efectivo, tal es el caso de lo que se intenta efectuar con la síntesis de tinta de nanopartículas semiconductoras de CdS, ya que éste material tiene propiedades ópticas que no se observan normalmente en otra clase de materiales semiconductores. Dichas propiedades se modifican particularmente al disminuir el tamaño de partícula, además, éstas son diferenciadas cuando la estructura cristalina de la nanopartícula cambia [13].

El tema fue elegido por el interés que se tiene en la actualidad sobre los materiales semiconductores nanométricos, sus mejores propiedades tanto ópticas como electrónicas. El objetivo de este proyecto “desarrollo de tinta basada en nanopartículas CdS” tiene aplicaciones tecnológicas en el campo de las celdas solares.

El CdS fue elegido por ser un material semiconductor del grupo II-VI y se pretende posteriormente utilizar las nanopartículas obtenidas en la elaboración de celdas solares de tipo CdS/CdTe ó CdS/CIGS.

1.3 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo de tesis es:

“Sintetizar tinta de CdS nanoestructurado para depositar películas delgadas con aplicaciones fotovoltaicas”.

Además de los siguientes objetivos particulares:

1. Crecimiento de nanopartículas de CdS por métodos químicos
2. Elaboración de tinta de CdS para depositar películas delgadas
3. Caracterización de nanopartículas de CdS
4. Caracterización de tinta de CdS

Capítulo 2: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 *Semiconductores*

La mayoría de los sólidos en la naturaleza se pueden clasificar en varias categorías dependiendo de sus propiedades físicas. Con respecto al comportamiento eléctrico, los materiales se clasifican en conductores, semiconductores, aislantes y superconductores. Esta clasificación depende de la resistividad eléctrica, propiedad intrínseca de los materiales que proporciona la capacidad que tienen estos de conducir la electricidad. Los metales presentan poca resistencia a su paso y son el principal grupo de materiales conductores. Los aislantes son un amplio grupo y se caracterizan porque no dejan pasar la corriente eléctrica, la mayor parte de los materiales orgánicos y compuestos inorgánicos no metálicos son aislantes. Entre los conductores y los aislantes hay un grupo de materiales que tiene un comportamiento intermedio, son los **semiconductores**. En los metales la resistividad oscila entre 10^{-8} y $10^{-6} \Omega\text{cm}$. La resistividad comprendida entre 10^{-6} y $10^8 \Omega\text{cm}$, caracteriza a los semiconductores. Por último los aislantes tienen resistividad mayor a $10^8 \Omega\text{cm}$.

El sulfuro de cadmio (CdS) es un semiconductor del grupo II-VI con brecha de energía directa igual a 2.42 eV a temperatura ambiente.

La brecha de energía es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción *ver Fig. 2.1*.

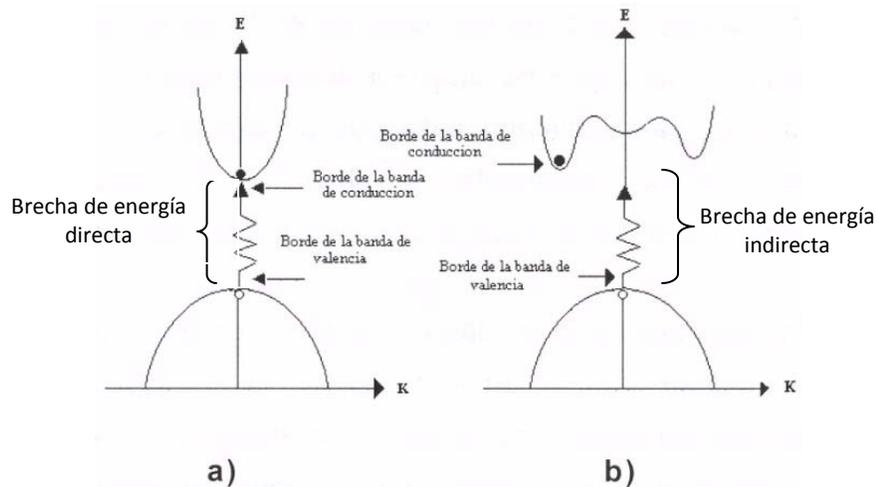


Fig. 2.1 Energía vs vector de onda a) Semiconductor de brecha directa y b) Semiconductor de brecha indirecta

La conductividad eléctrica de un semiconductor intrínseco (puro) depende en gran medida de la anchura de la brecha de energía. Los portadores útiles para conducir son los electrones que tienen suficiente energía térmica para poder saltar la brecha de energía.

2.2 Nanopartículas

La nanociencia y la nanotecnología han crecido enormemente en la última década, debido a la creciente disponibilidad de métodos de síntesis de los materiales, así como las herramientas y métodos de caracterización.

Las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales pueden diferir significativamente de las propiedades atómico-moleculares de los materiales en forma de bulto de la misma composición. El control adecuado de las propiedades y la respuesta de las nanoestructuras puede dar lugar a nuevos dispositivos y tecnologías [14].

Las nanopartículas representan un estado de la materia en la región de transición entre los sólidos y las estructuras moleculares. Consecuentemente, sus propiedades físicas y químicas cambian gradualmente del estado sólido al molecular debido al tamaño de partícula. Estas nuevas propiedades de los

materiales están basadas principalmente en dos efectos: Primero, propiedades de la superficie, que suelen ser olvidadas en el tratamiento clásico de los sólidos, se vuelven más y más importantes. En las partículas con diámetros de unos pocos nanómetros, el número de átomos de la superficie es comparable a los que se encuentran en el núcleo. Segundo, en el caso de las nanopartículas de metales y de semiconductores debe de ser considerado un efecto electrónico adicional. La estructura de bandas de los sólidos se desarrolla gradualmente con el aumento de tamaño de partícula [15].

2.3 Técnicas de caracterización estructural y morfológica

Entre las técnicas de caracterización estructural y morfológica para materiales se encuentran las descritas a continuación.

2.3.1 Difracción por Rayos-X (XRD)

La difracción de Rayos X *Fig. 2.2* es una de las técnicas más utilizadas para el estudio de los sólidos y en particular de los semiconductores. Esta técnica permite el estudio estructural de muestras policristalinas.

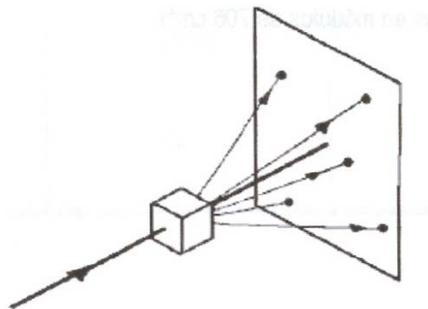


Fig. 2.2 Difracción de Rayos-X

Los efectos de difracción de rayos X en muestras de un monocristal fueron efectuados por primera vez por Von Laue en 1912, quien predijo que los átomos

de un espécimen monocristalino produciría la difracción de un haz de rayos X monocromático y paralelo, originando una serie de haces difractados cuyas direcciones e intensidades dependen de la estructura reticular del cristal. En 1913 W. L. Bragg estableció las condiciones geométricas necesarias para que las ondas electromagnéticas sean difractadas por un grupo de planos paralelos.

En el espectro electromagnético los rayos X se encuentran entre los rayos gamma de longitud de onda más corta y la región del ultravioleta de vacío de longitud de onda más larga, o sea, entre los 0.1 y 100 Å. Como en la mayoría de las zonas del espectro sus bandas límite no se encuentran definidas con exactitud. La región más útil en el análisis es el intervalo de 0.7 a 2.0 Å.

Los métodos de difracción de rayos X se basan en la capacidad de los cristales para dispersar los rayos X, dispersión que se debe a la atmósfera electrónica de los átomos. En este caso la longitud de onda de los rayos X no varía y únicamente se forma una figura de difracción si se cumplen ciertas condiciones geométricas que se expresan en la Ley de Bragg.

El principio de operación de la difracción de Rayos X se rige por la Ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Ec.2.1})$$

donde d , es la distancia entre los planos del cristal; n , es un número entero; θ es el ángulo de incidencia entre el plano atómico y el haz incidente y λ la longitud de onda de los rayos X [16].

En los métodos de difracción de rayos X se utiliza un haz monocromático de rayos X para irradiar un sólido cristalino cuyos átomos son capaces de dispersar el haz de rayos X. La suma de todas las ondas dispersadas da una figura de difracción que es característica de cada sustancia cristalina. Los estudios de difracción se llevan a cabo por dos métodos diferentes, el método del cristal único y el método del polvo cristalino [17].

Su principal utilidad es que da información acerca de la fase cristalina, identificación de la estructura cristalina, tamaño de granos, defectos de red de la película depositada, entre otros.

2.3.1.1 Parámetro de red

El parámetro de red hace referencia a la distancia constante entre las celdas unitarias en una estructura cristalina. Las estructuras o redes en tres dimensiones generalmente tienen tres parámetros de red, a , b y c . Sin embargo, en el caso especial de redes cúbicas, todos los parámetros son iguales; por lo tanto se refieren como a . Del mismo modo, en las estructuras cristalinas hexagonales, los parámetros a y b son iguales, por lo que únicamente se consideran a y c ver Fig. 2.3.

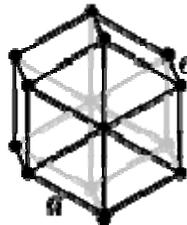


Fig. 2.3 Parámetro de red

El cálculo del parámetro de red se puede realizar a partir de la difracción de Rayos X y tomando en cuenta que las películas de CdS presentan una estructura hexagonal.

Para un sistema hexagonal la distancia interplanar está dado por:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{hk}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ec.2.2)}$$

donde a es el parámetro de red del plano (hkl); d es la distancia interplanar del plano (hkl) (obtenido de rayos X) y (hkl) son las direcciones de los diferentes planos que se presentan en las películas.

2.3.1.2 Tamaño de grano

El diámetro promedio de los granos de CdS fue calculado a partir del ancho a la mitad del pico (FWHM por sus siglas en inglés) utilizando la relación de Scherrer:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} \quad (\text{Ec.2.3})$$

Donde θ es el ángulo de Bragg, $\beta = (\text{FWHM})$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ para el caso de la radiación CuK_α usada en rayos-X, D es el diámetro promedio de los granos y K es un factor aproximadamente igual a la unidad. La variación de $\beta \cos \theta$ contra $\sin \theta$ dará una línea recta y el tamaño de grano D pueden ser calculados a partir de la intercepción con el eje de las abscisas [18].

2.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Un microscopio electrónico utiliza un haz de electrones que produce una imagen ampliada de la muestra. Hay tres tipos principales de microscopios electrónicos: de barrido, de transmisión y de emisión. En los microscopios de barrido y transmisión un haz de electrones incide sobre la muestra y produce una imagen, mientras que en el microscopio de campo de emisión el espécimen en sí mismo es la fuente de electrones [19].

Por medio de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se pueden obtener imágenes ampliadas e información química *in situ* de prácticamente cualquier tipo de muestra. En general opera en un alto vacío y un ambiente muy seco, a fin de producir el haz de electrones de alta energía necesaria para la imagen y análisis.

En el SEM, la imagen depende de que la muestra sea eléctricamente conductiva para garantizar que la mayor parte de los electrones entrantes vayan a tierra. La formación de la imagen depende de la recolección de las diferentes señales que se encuentran dispersas como consecuencia de la interacción de alta energía del haz con la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está compuesto por un cañón de electrones, una bobina de barrido, un colector de electrones, y un tubo con pantalla de rayos catódicos (CRT). El uso de electrones tiene dos principales ventajas con respecto al microscopio óptico, debido a que la longitud de onda del electrón es mucho menor que la longitud de onda del fotón y la profundidad del campo es mucho mayor [19].

La retrodispersión de electrones y los electrones secundarios se generan dentro de la viga principal de volumen de la muestra interactiva y son las dos señales principales que utiliza para formar imágenes [20].

SEM moderno ofrece una resolución de imagen típicamente entre 1 nm y 10 nm, no tan bueno como el TEM, pero muy superior al microscopio de luz.

2.4 Técnicas Caracterización optoelectrónica

2.4.1 Reflectancia

Las medidas ópticas de transmisión, absorción o reflectancia son medidas de rutina realizadas a los semiconductores que ayudan a la determinación del coeficiente de absorción.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de luz sobre la muestra a analizar y medir la intensidad de la luz reflejada en función de la longitud de onda.

La energía de un fotón E , está dada por la ecuación.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.2397}{\lambda(\mu m)} eV \quad (Ec.2.4)$$

donde E es la energía del fotón, h es la constante de plank, ν es la frecuencia, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda de la luz. En el caso donde existe una reflexión en la superficie el coeficiente de absorción (α) puede ser evaluado por la expresion de Kubelka-Munk:

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (Ec.2.5)$$

La ecuación que relaciona α con el ancho de banda (E_g) del material está dada para transiciones directas e indirectas.

Para transiciones directas:

$$\alpha^2 = A(h\nu - E_g) \quad (Ec.2.6)$$

Para transiciones indirectas:

$$\alpha^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (Ec.2.7)$$

En estas ecuaciones A es una constante la cual depende de la masa efectiva del electrón y el índice de refractancia del material, $h\nu$ es la energía incidente (energía de un fotón). De acuerdo con la ecuación para transiciones directas un gráfico de α^2 contra $h\nu$ podría ser una línea recta y extrapolando la porción de la línea recta hacia el eje de $h\nu$ se puede obtener el valor directo del ancho de banda del material.

2.4.2 Espectroscopía de Raman

El efecto Raman fue descubierto en 1928, por el físico indú V. C. Raman quien observo que cuando un haz de luz monocromática incide sobre un conjunto de moléculas, parte de esta radiación es dispersada; la mayor parte de la luz dispersada posee la misma frecuencia que la radiación incidente (dispersión Rayleigh) pero una pequeña parte presenta una variación en su frecuencia. La diferencia entre estas nuevas frecuencias (llamadas rayas o bandas Raman) y la frecuencia de la radiación original es característica de la molécula irradiada y numéricamente igual a algunas frecuencias de vibración y de rotación de la molécula.

En la dispersión Rayleigh, las fuerzas eléctricas y magnéticas que constituyen la luz incidente, inducen un momento dipolar en la molécula, la cual a su vez, irradia luz de la misma frecuencia que la radiación incidente o de excitación pero en todas las direcciones. La dispersión Rayleigh acompaña siempre a la radiación Raman.

En la dispersión Raman parte de la energía incidente puede excitar a la molécula a un nivel vibracional o rotacional de mayor energía y la radiación emitida (dispersada) por la molécula (llamada línea Stokes) será de frecuencia correspondiente a una energía menor. Por otra parte, puesto que algunas de las moléculas con las que choca la radiación incidente puede encontrarse ya en un estado rotacional o vibracional excitado, la molécula puede aportar esta energía extra al fotón dispersado de forma que la radiación emitida (llamada línea anti-Stokes) tendrá una energía superior a la radiación incidente en una cantidad correspondiente a la transición energética vibracional o rotacional de la molécula [21].

2.4.3 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja ha llegado a ser una de las técnicas más importantes para la determinación de la estructura molecular.

Región del infrarrojo: es una determinada zona de la radiación electromagnética, situada más allá de la parte roja de la región visible.

Aunque no existen límites precisos de separación entre las diferentes regiones de la radiación electromagnética, la región del infrarrojo suele considerarse como la zona comprendida entre las longitudes de onda de 0.75 y de 1000 μm que corresponden a los números de onda 13333 y 10 cm^{-1} . La región del infrarrojo se subdivide a su vez en tres regiones, la del infrarrojo próximo o cercano, la del infrarrojo medio o fundamental y la del infrarrojo lejano, en atención tanto a las distancias técnicas instrumentales utilizadas, como al diferente tipo de información que puede obtenerse en cada una de ellas.

Al iluminar un conjunto de moléculas con radiación infrarroja apropiada, ocurre una absorción por las moléculas de la energía de la radiación. El registro gráfico del porcentaje de la radiación absorbida (o transmitida) por una muestra de sustancia, en función de la longitud de onda o del número de ondas de la radiación infrarroja incidente, es lo que se llama un *espectro infrarrojo* [22].

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por

cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la figura 2.4 se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.



Fig. 2.4 Tipos de vibraciones moleculares

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm^{-1} (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción.

Se pueden analizar compuestos en estado sólido, líquido y gaseoso; el recipiente de la muestra será distinto según se presente la misma y ha de estar construido de un material transparente a la radiación.

2.5 Análisis térmico

2.5.1 Termogravimetría

Bajo la denominación de **Análisis Térmico** se engloban un conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura cristalina y su composición química pueden sufrir cambios tales como fusión, sublimación, solidificación, cristalización, etc.

La mayor parte de estos cambios se pueden estudiar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura.

Así, bajo la denominación de Análisis Térmico se agrupan una serie de técnicas en las cuales se sigue una propiedad de la muestra, en una determinada atmósfera, en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura controlado. Éste puede consistir en calentar o enfriar a una determinada velocidad, o mantener la temperatura constante, o una combinación de ambas.

Entre las técnicas de Análisis Térmico más comunes destacan: **Termogravimetría (TG)**, Análisis Térmico Diferencial (ATD), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, del inglés *Diferencial Scanning Calorimetry*), Análisis Termomecánico (ATM), Análisis Dinamomecánico (ADM), Termofractometría (TDX)

La **Termogravimetría (TG)** está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se le somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de

masa. El registro de estos cambios nos dará información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes [23].

Una curva TG de un compuesto puro puede ser considerada como característica de tal compuesto, debido a la secuencia de procesos físico-químicos que experimenta en unas determinadas condiciones en un intervalo de temperaturas. Si se representa el porcentaje de peso frente a la temperatura, podemos relacionar las variaciones de peso con las estequiometrias de las reacciones, lo cual conduce directamente al análisis cuantitativo de muestras cuya composición cualitativa se desconoce [24].

En concreto, se pueden citar las siguientes aplicaciones para el análisis térmico: Estudios de descomposición y estabilidad térmica, estudios composicionales, Determinación de la pureza de un material, Determinación de contenido en humedad, materia volátil, cenizas o carbono, entre otros.

2.5.1.1 Preparación de la muestra

En general, la preparación de una muestra para realizar análisis termogravimétrico no conlleva dificultades. Se adiciona una cantidad relativamente pequeña de muestra sobre una cápsula de platino y ésta se suspende *Fig. 2.5*, mediante un soporte, de un alambre en forma de gancho quedando finalmente en el interior del horno que a su vez está aislado del exterior mediante un tubo de cerámica. La propia termobalanza se utiliza para pesar la masa inicial de muestra.

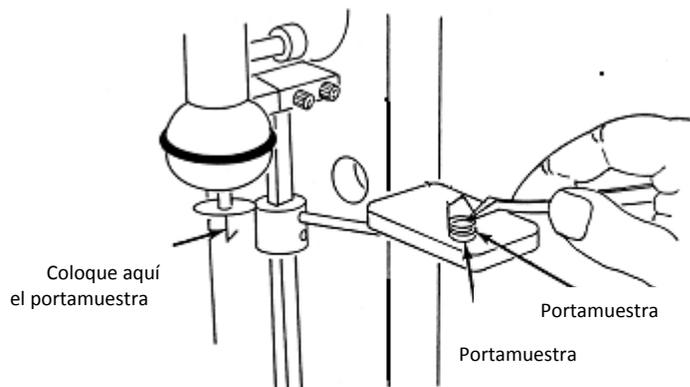


Fig. 2.5 Colocación de la muestra para medir TGA

Para la medida de la temperatura a la que se somete la muestra en el interior del horno, se utiliza un termopar. El programador está conectado directamente al horno y controla a lo largo de todo el proceso. El objetivo es poder disponer de un registro continuo del peso de la muestra en función de la temperatura.

2.6 Adsorción física

2.6.1 Área Superficial

La isoterma de adsorción física y química es una técnica poderosa en la determinación del área superficial y el tamaño característico de las partículas y estructuras porosas, independientemente de su composición química y de la estructura del cristal. Cuando un gas entra en contacto con una superficie sólida, con adecuadas temperatura y presiones, las moléculas de gas adsorben en la superficie a fin de reducir la fuerza de atracción en los átomos de la superficie, y por lo tanto para reducir la energía de la superficie.

Para la adsorción física, la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa o de llenar los poros de distintos tamaños se puede medir en función de la presión del gas; tal es el caso de una gráfica que se conoce como isoterma de adsorción de gases.

La adsorción física es particularmente usada en la determinación del área superficial y el volumen del poro en materiales mesoporosos y microporosos.

Cuando un vapor de gas no condensable se pone en contacto con un medio poroso a temperatura constante, varios mecanismos de adsorción ocurren sucesivamente en la superficie interior del poro como el relativo aumento de la presión de cero a la unidad.

Con el aumento de la presión relativa de vapor primero una capa monomolecular se forma en la superficie interna del poro. A medida que aumenta la presión relativa de vapor adicional, una capa multi-molecular empieza a formarse.

La cantidad de gas adsorbido en función de la presión a temperatura constante se denomina una isoterma, Brunauer dividió las isotermas de adsorción en cinco tipos

Fig. 2.6.

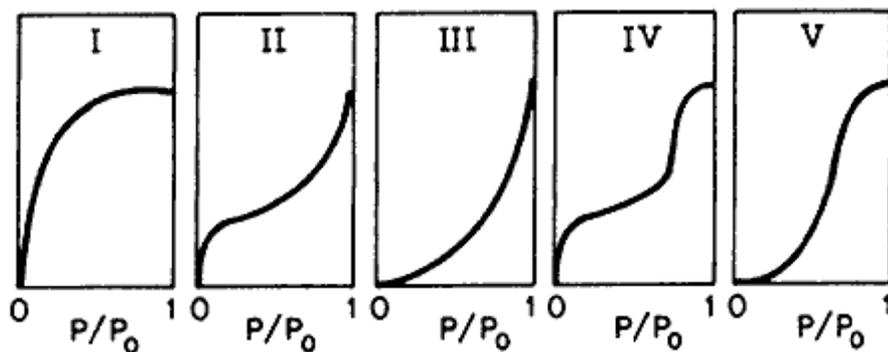


Fig. 2.6 Clasificación de las isotermas de adsorción de Brunauer

Las isotermas del tipo I y III son solo validas para sólidos no porosos. Las isotermas del tipo IV y V son validas solo para materiales porosos y son modificaciones de las isotermas del tipo II y III respectivamente. La teoría de BET es una extensión de la teoría de Langmuir, que es una teoría para la adsorción molecular en la monocapa, para la adsorción en la multicapa con la siguiente hipótesis: a) existen moléculas de un gas adsorbido en un sólido en capas infinitas; b) no hay interacción entre cada capa, y c) la teoría de Langmuir puede aplicarse a cada una de estas capas. El resultado de esto es la ecuación de BET, que se expresa como sigue:

$$\frac{1}{v\left(\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right)} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{v_m c} \quad (\text{Ec.2.8})$$

Donde P y P_0 son las presiones de equilibrio y saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción, v es la cantidad de gas adsorbido y v_m es la cantidad de gas adsorbido en la monocapa, c es la constante de BET que está representada por:

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (\text{Ec.2.9})$$

Siendo E_1 el calor de adsorción para la primera capa y E_L para la segunda capa y para la capa más alta, y es igual al calor de licuefacción. La ecuación de BET es de una isoterma de adsorción, y puede ser graficada como una línea recta con:

$$\frac{1}{v\left[\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right]} \quad (\text{Ec.2.10})$$

en el eje “y” y P/P_0 en el eje “x” de acuerdo a los resultados experimentales; esta grafica es llamada grafica BET. La relación lineal en esta ecuación se mantiene en el rango $0.5 < P/P_0 < 0.35$. Los valores de la pendiente “A” y de la interacción en “y”, “I” de esta línea, son utilizados para calcular la cantidad de gas adsorbido en la monocapa y la constante c de la ecuación de BET, de acuerdo a lo siguiente:

$$v_m = \frac{1}{A+I} \quad (\text{Ec.2.11})$$

$$c = 1 + \frac{A}{I} \quad (\text{Ec.2.12})$$

El área superficial puede ser determina a partir de la adsorción de la monocapa, cuando se conoce el área ocupada por cada molécula de gas adsorbido [25].

2.6.1.1 Métodos de medición

El método básico de medición de área superficial (Método BET) implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2 como adsorbato), requerido para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica. El área de la muestra se calcula luego utilizando el área conocida a ser ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones.

Clásicamente, las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área superficial de la muestra. Un aspecto deseable de esta técnica es que solo incluye mediciones fundamentales de fuerza y longitud (volumen). No hace falta calibración con la ayuda de patrones de referencia.

Capítulo 3: EXPERIMENTACIÓN

3.1 Condiciones óptimas para obtener nanopartículas de CdS por precipitación química.

Al mezclar disoluciones que contienen los iones de un compuesto poco soluble, se produce la **precipitación** del compuesto. Se llaman precipitados cristalinos, los formados por muy pequeños cristales de la sustancia, que sedimentan con rapidez y pueden separarse de la disolución con facilidad por filtración y lavado. Pero frecuentemente se forman precipitados coloidales que sedimentan muy lentamente, que con el tiempo se convierten también en sólidos cristalinos [26].

Un grupo importante de reacciones iónicas en disolución están basadas en la solubilidad de las sustancias químicas.

Producto de solubilidad (k_{ps}): en compuestos poco solubles que se obtienen mediante reacciones de precipitación, la medida de la solubilidad es el llamado producto de solubilidad (CdS $k_{ps} = 10^{-28}$).

Para la formación de precipitados de sulfuro de cadmio se necesita adicionar iones sulfuro a la solución de iones cadmio para obtener una inmediata precipitación, esto se logra al rebasar el producto de solubilidad del CdS [27].

Las nanopartículas de CdS fueron obtenidas en forma de polvo por la precipitación química de la fuente de azufre y la fuente de cadmio. En una primera experimentación se colocaron en un vaso de precipitado 450 ml de agua desionizada calentando a $90 \pm 1^\circ C$ y con agitación constante. Al estabilizar la temperatura comienza el depósito de los reactivos de la siguiente manera: acetato de cadmio ($Cd(OOCCH_3)_2 \cdot H_2O$), acetato de amonio ($CH_3CO_2NH_4$), hidróxido de amonio (NH_4OH) y tiourea (H_2NCSNH_2) ver *Tabla 3.1* y *Fig. 3.1*, la solución toma un color naranja, el pH de la solución fue de 10. La temperatura y la agitación deben de ser constantes durante toda la reacción, la cual termina a los 30 min de

agregar el último reactivo, posteriormente se filtra el precipitado y se seca para su caracterización.



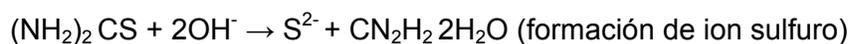
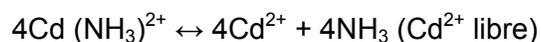
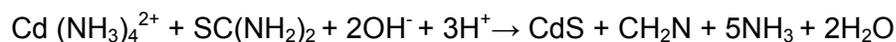
Fig. 3.1 Obtención de nanopartículas de CdS por precipitación química (Experimento 1)

Compuesto	Fórmula	Cantidad	Función
Agua DI	-----	450 mL	Solvente
Acetato de Cadmio	$\text{Cd}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	57.5 mg	Fuente de Cadmio
Acetato de Amonio	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$	334.2 mg	Buffer
Hidróxido de Amonio	NH_4OH	12.3 mL	Agente acomplejante
Tiourea	H_2NCSNH_2	33.4 mg	Fuente de Azufre

Tabla 3.1 Composición del depósito para obtener nanopartículas de CdS por fase 1

En la reacción el acetato de cadmio es la fuente de cadmio y el acetato de amonio funciona como buffer, el hidróxido de amonio es un agente acomplejante y la tiourea es la fuente de azufre, el CdS se forma de acuerdo a la siguiente reacción:

Mecanismo de reacción para la formación de CdS





En una segunda experimentación se obtuvieron nanopartículas de CdS de la siguiente forma: en un vaso de precipitado se colocó metanol a temperatura ambiente y con agitación constante, se agregó Na₂S 0.1 M seguida de una segunda solución de metanol con acetato de cadmio (Cd(OOCCH₃)₂·2H₂O) 0.1M, ver *Tabla 3.2* y *Fig. 3.2* inmediatamente se forma un precipitado de color amarillo, el pH de la solución fue de 11. Posteriormente se filtra y se seca el precipitado para su caracterización.



Fig. 3.1 Obtención de nanopartículas de CdS por precipitación química (Experimento 2)

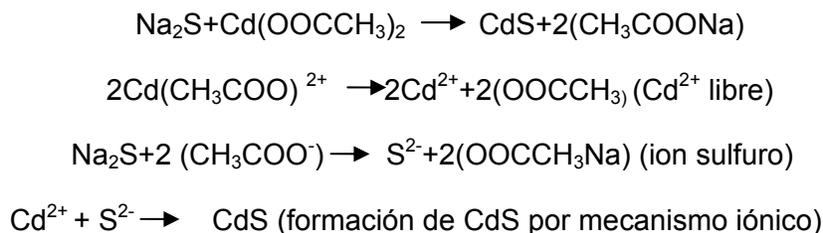
Compuesto	Fórmula	Función
Metanol	CH ₃ OH	Solvente
Sulfuro de Sodio	Na ₂ S 0.1 M	Fuente de Azufre
Acetato de Cadmio	(Cd(OOCCH ₃) ₂ ·2H ₂ O) 0.1M	Fuente de Cadmio

Tabla 3.2 Composición del depósito para obtener nanopartículas de CdS por fase 2

En esta parte experimental solo interviene la fuente de azufre y la fuente de cadmio para la formación del CdS nanoestructurado, la precipitación ocurre por las

altas concentraciones de los iones S^{2-} y Cd^{2+} que excede el producto de solubilidad del CdS [28].

La formación de CdS ocurre de acuerdo a la siguiente reacción:



Para observar el efecto de un polímero en el tamaño de grano, se agregó polivinilpirrolidona (PVP) a la reacción antes descrita y se caracterizó.

3.2 Elaboración de tinta de CdS nanoestructurado para hacer películas delgadas

En términos generales la **tinta** es un líquido que contiene varios pigmentos o colorantes utilizados para colorear una superficie con el fin de crear imágenes o textos.

Para nuestros fines se buscó elaborar una tinta para aplicarla sobre vidrio y hacer una película delgada de CdS. Estas películas delgadas son utilizadas como capa ventana en las celdas solares.

En este caso el pigmento o colorante es CdS en un medio dispersante, para esta parte experimental se probaron varios medios dispersantes, se utilizó agua (H_2O), acetilacetona ($C_5H_8O_2$), metanol (CH_3OH) y etilenglicol ($C_2H_6O_2$).

Finalmente el etilenglicol fue el elegido para la elaboración de la tinta de CdS por ser el medio dispersante que permitió una mejor consistencia para la tinta de CdS.

La tinta se elaboró de la siguiente manera; después de obtener el polvo seco de CdS nanoestructurado, se eligió el CdS con menor tamaño de grano (experimento 2) en un vial se colocó etilenglicol y se agregó CdS nanoestructurado. Esta mezcla se lleva a baño ultrasónico por 15 minutos. Para hacer las películas delgadas de CdS se lava el vidrio y se coloca una gota de tinta de CdS nanoestructurado y se hace la película como se observa en la *Fig 3.3*, se secó a 120°C por una hora. Finalmente la tinta ya aplicada sobre el vidrio se caracterizó en forma de película por SEM y en forma de polvo por TGA y FTIR.

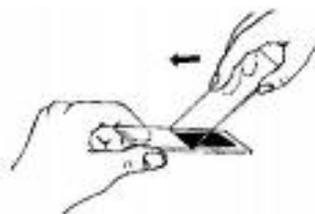


Fig. 3.3 Elaboración de Película de CdS

En la *Fig. 3.4* se puede observar la tinta con el paso del tiempo, se muestra una imagen a la semana 1, semana 2 y semana 3 después de ser preparada, también se observa una imagen de una película elaborada con esta tinta. Nótese que la tinta es útil para hacer película delgada aun después de la semana 3, cabe mencionar que la tinta antes de ser usada para hacer película delgada se somete a una agitación en baño ultrasónico por 15 minutos.

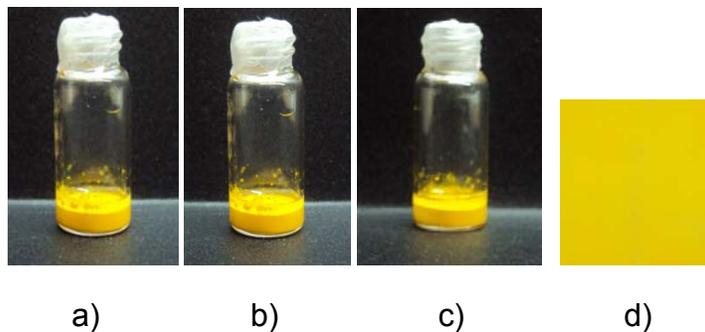


Fig 3.4 Imágenes de tinta de CdS a) semana 1, b) semana 2, c) semana 3 y d) película de CdS elaborada con esta tinta

Capítulo 4: RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA

4.1 Difracción por Rayos-X (XRD)

Las mediciones para la obtención de los espectros de rayos-X se realizaron variando 2θ en el rango 20-70 grados con un ángulo rasante de incidencia de 0.5 grados.

En la Fig. 4.1 se muestran los patrones difracción de rayos-X representativo de los polvos de CdS.

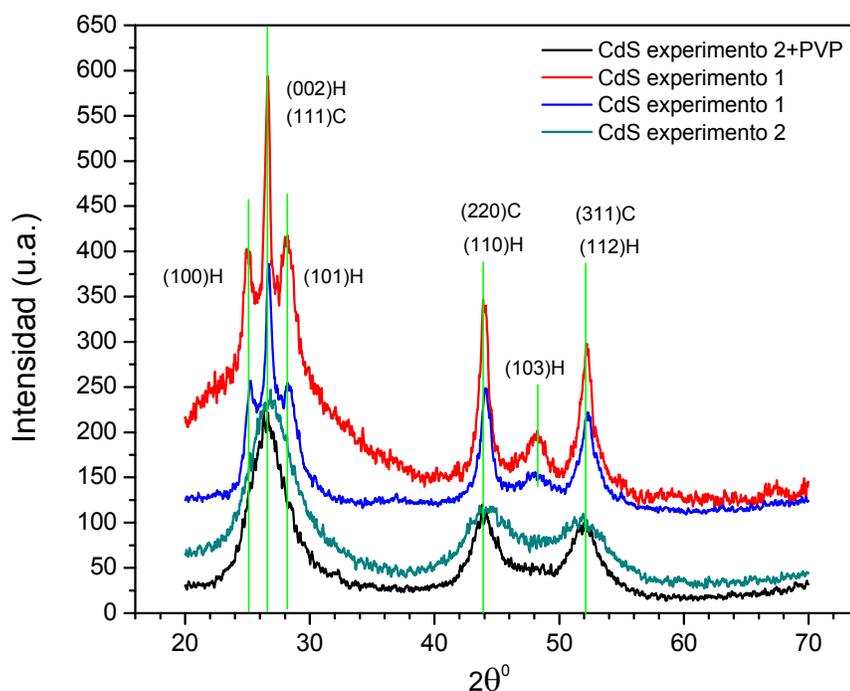


Fig 4.1 Difractograma para CdS experimento 2+PVP, CdS experimento 1 y CdS experimento 2. Las líneas verticales representan los patrones estándar de CdS

En los espectros de difracción anteriores se observa que la intensidad y posición de los picos no varía considerablemente para los diferentes polvos, esto indica que los polvos de CdS presentan la misma estructura y la misma orientación preferencial. Para los espectros de CdS del experimento 1 se observa un pico pronunciado en 26.5° aproximadamente esto es por la cristalinidad del material,

para CdS del experimento 2 y CdS del experimento 2 + PVP se observa un pico muy ancho en 26.5° esta difracción puede ser asociada a la fase cubica para CdS, el ancho del pico nos indica que el tamaño de grano para estas muestras es nanométrico, ya que los cristales son muy pequeños y no alcanzan a difractar como en el caso del CdS del experimento 1, el espectro observado para CdS del experimento 2 y CdS del experimento 2 + PVP es una difracción de la red reciproca del material, que es la red que se construye sobre el espacio vectorial dual del espacio vectorial asociado a la red directa. El pico principal (26.5°) de la fase hexagonal (002), y cúbica (111) están muy cerca, por eso es difícil la identificación de la estructura de CdS [29], pero la presencia de los picos (100) y (101) indica que la fase observada es predominantemente hexagonal. Los parámetros de red “a” y “c” fueron obtenidos de la posición de los picos (100) y (002) respectivamente utilizando la ec. 2.2, ver *Tabla 4.1*.

Los valores de las constantes de red “a” y “c” de una muestra libre de deformación son iguales a 4.16 y 6.756 Å respectivamente, el valor ideal para la razón de las constantes de red c/a de la estructura hexagonal es de 1.633, con la razón de las constantes de red c/a podemos tener una idea del stress que presentan las estructuras de CdS. Los valores de constante de red y el conocimiento de la estructura cristalina son necesarios para calcular las distancias entre átomos vecinos en un cristal. En este caso se observa una disminución de las constantes de red “a” y “c”, la disminución de estas constantes es por el tamaño de partícula nanométrico que hace que la distancia entre los átomos vecinos en la red sea menor que las constantes [30].

CdS	Tamaño de grano (nm)	a(Å)	c(Å)	c/a
Experimento 1	18.1	3.8634	6.6916	1.73205
Experimento 1	17.2	3.8520	6.6720	1.73205
Experimento 2	6.8	3.8216	6.6192	1.73205
Experimento 2+PVP	9.8	3.8606	6.6868	1.73205

Tabla 4.1 Valores de tamaño de grano y parámetro de red para CdS experimento 1 y experimento 2

El tamaño de grano de cada película fue calculado a partir del ancho a la mitad del pico FWHM *ver Tabla 4.1*, usando la siguiente ecuación:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} \quad (\text{Ec.4.1})$$

Donde θ es el ángulo de Bragg, β es el FWHM, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ para la radiación $\text{CuK}\alpha$ usada en rayos-X, D es el diámetro promedio de los granos, K es un factor aproximadamente igual a la unidad.

El tamaño de grano esta en un rango de 18.1 nm a 6.8 nm, el menor tamaño de grano lo presentó el CdS experimento 2, una precipitación donde solo intervinieron la fuente de cadmio y la fuente de azufre. El cálculo del tamaño de grano ayudó a identificar la muestra con menor tamaño de grano para trabajar en la elaboración de la tinta. Se observa que el polvo con menor tamaño de grano es CdS del experimento 2 (6.8 nm).

4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para obtener imágenes de SEM se elaboro una tinta (*ver sección 3.2*) y se depositaron películas delgadas. Se midió SEM para la película elaborada con tinta de CdS nanoestructurado (CdS del experimento 2 + Etilenglicol). En la *Fig. 4.2* se observa: (a) imagen superficial, (b) imagen de alta resolución de la película de CdS nanoestructurado y (c) tiene un tratamiento térmico de 225°C por 10 minutos y la imagen se midió en las mismas condiciones que (b), la temperatura para el tratamiento térmico fue elegida de termogravimetría (*ver Secc. 5.5*).

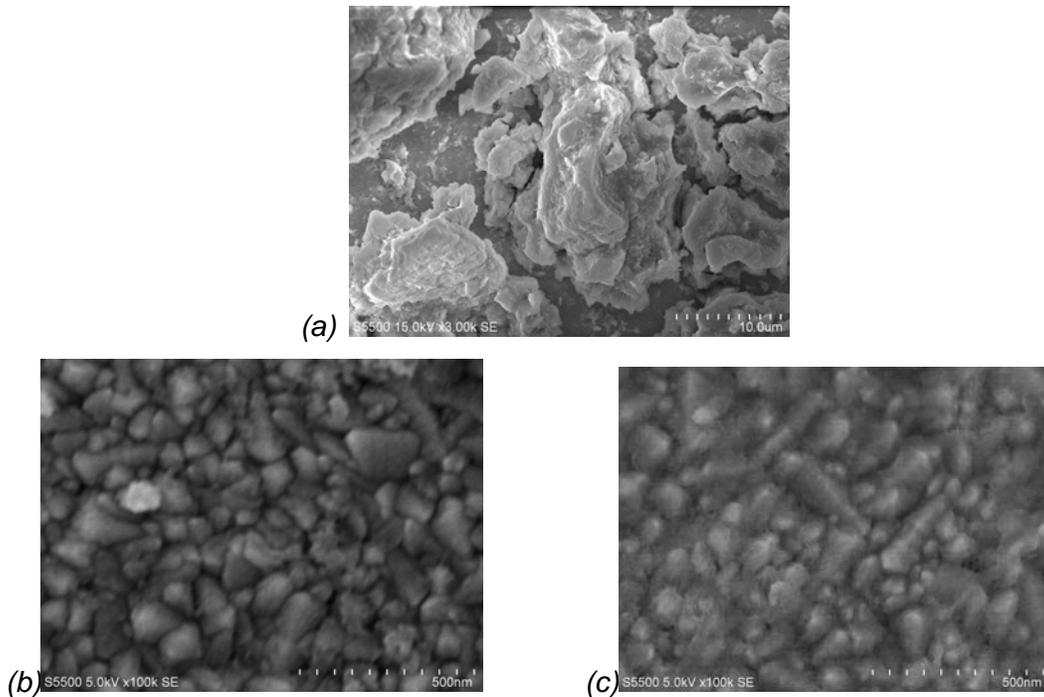


Fig. 4.2 SEM para CdS+ Etilenglicol (a) superficial, (b) imagen tomada a 5.0 kv con amplificación de 100k y (c) tratamiento térmico, imagen tomada a 5.0 kv con amplificación de 100k

En las imágenes (b) y (c) se pueden observar aglomerados, los cuales se forman al hacer la película, ya que el tamaño nanométrico y el tiempo favorecieron la coalescencia de las partículas. En (c) se observa una ligera disminución en el tamaño de los aglomerados, esto es por la liberación del etilenglicol de la muestra de CdS después del tratamiento térmico.

Capítulo 5: RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA Y TERMOGRAVIMETRÍA

5.1 Reflectancia

Se midió reflectancia a las nanopartículas de CdS que presentaron menor tamaño de grano (CdS del experimento 2), con ayuda del espectrofotómetro UV-VIS. En la *Fig. 5.1* se muestra el espectro de reflectancia del CdS nanoestructurado, para un intervalo de longitud de onda de 250-2500 nm.

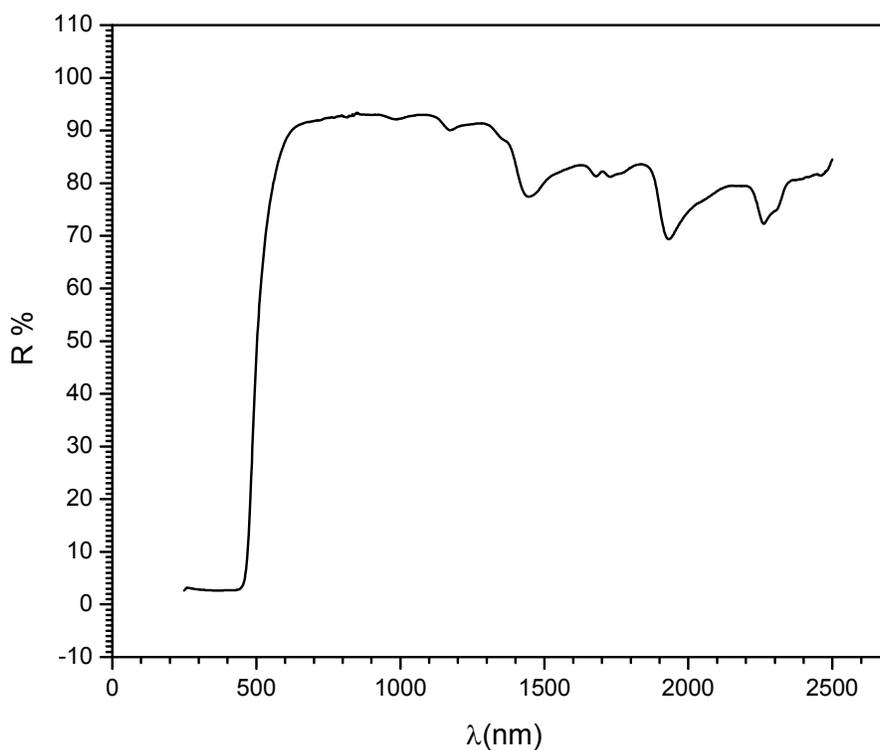


Fig. 5.1 Reflectancia para CdS nanoestructurado

El coeficiente de absorción de las nanopartículas de CdS fue calculado usando la expresión de Kubelka-Munk:

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

(Ec.5.1)

junto con los valores de medición de la reflectancia, así la brecha de energía de las películas se calculó haciendo una gráfica $(\alpha hv)^2$ versus hv donde se interceptó una línea recta para definir el valor de la brecha de energía en el eje de las “x” [31].

La Fig. 5.2 muestra una imagen representativa de cómo se obtiene la brecha de energía. El valor de la brecha de energía para CdS es de 2.65 eV, es notable el aumento de la brecha de energía a la reportada para el monocristal de CdS (2.42eV). La disminución de la brecha de energía es el resultado del confinamiento cuántico de los pares electrón-hueco fotogenerados [32].

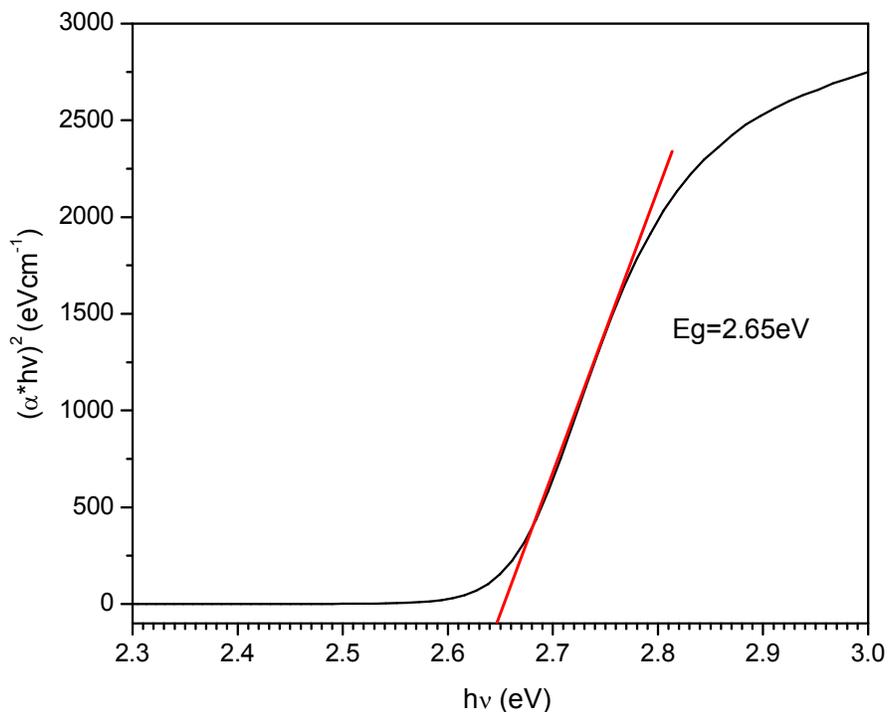


Fig. 5.2 Representación grafica de $(\alpha hv)^2$ vs (hv) para la obtención de la brecha de energía de nanopartículas de CdS

5.2 Espectroscopía de Raman

El espectro de Raman se midió usando el equipo espectrómetro Yvon Jobin Horiba (T64000) con un microscopio (Olympus BX419) y una cámara detector CCD. La fuente de excitación fue un láser de argón emitiendo en 448 nm con un nivel de potencia de 10mW.

La *Fig. 5.3* muestra el espectro Raman de nanopartículas de CdS sintetizadas de diferente forma. Los espectros Raman son parecidos en todos los casos excepto en intensidad del (1LO) modo de vibración óptica longitudinal del fonón.

Para todos los casos se observa el modo 1LO en 301 cm^{-1} con su correspondiente 2LO a 600 cm^{-1} aproximadamente. Los espectros de Raman reportan que el modo 1LO se observa en 305 cm^{-1} [33]. El cambio de la posición en la señal de Raman (1LO) en este estudio se atribuye al tamaño de grano es decir, el efecto de las nanopartículas en las propiedades vibracionales en cristales pequeños, sin embargo estas vibraciones coinciden con las vibraciones de la estructura hexagonal wurtzita de películas delgadas de CdS [34]. Para el espectro Raman “(d)” (CdS+PVP) se observa el pico muy pronunciado a 300 cm^{-1} esto es por la cristalinidad de la muestra por el uso del PVP al momento de la síntesis.

Es evidente de la figura (a), (b) y (c) que el modo 1LO tiene una significativa ampliación en el lado de baja frecuencia, la posición de los picos esta alrededor de 300 cm^{-1} y en 306 cm^{-1} . En las nanopartículas las bandas de Raman pueden presentar un cambio a frecuencias más bajas con características de banda amplia, por lo tanto nosotros atribuimos estas características al efecto de las nanopartículas [35]. Esto concuerda con los resultados de difracción por rayos-x (*ver Secc. 4.1*), los cuales muestran que el tamaño de grano se encuentra entre 18.1 nm y 6.8 nm.

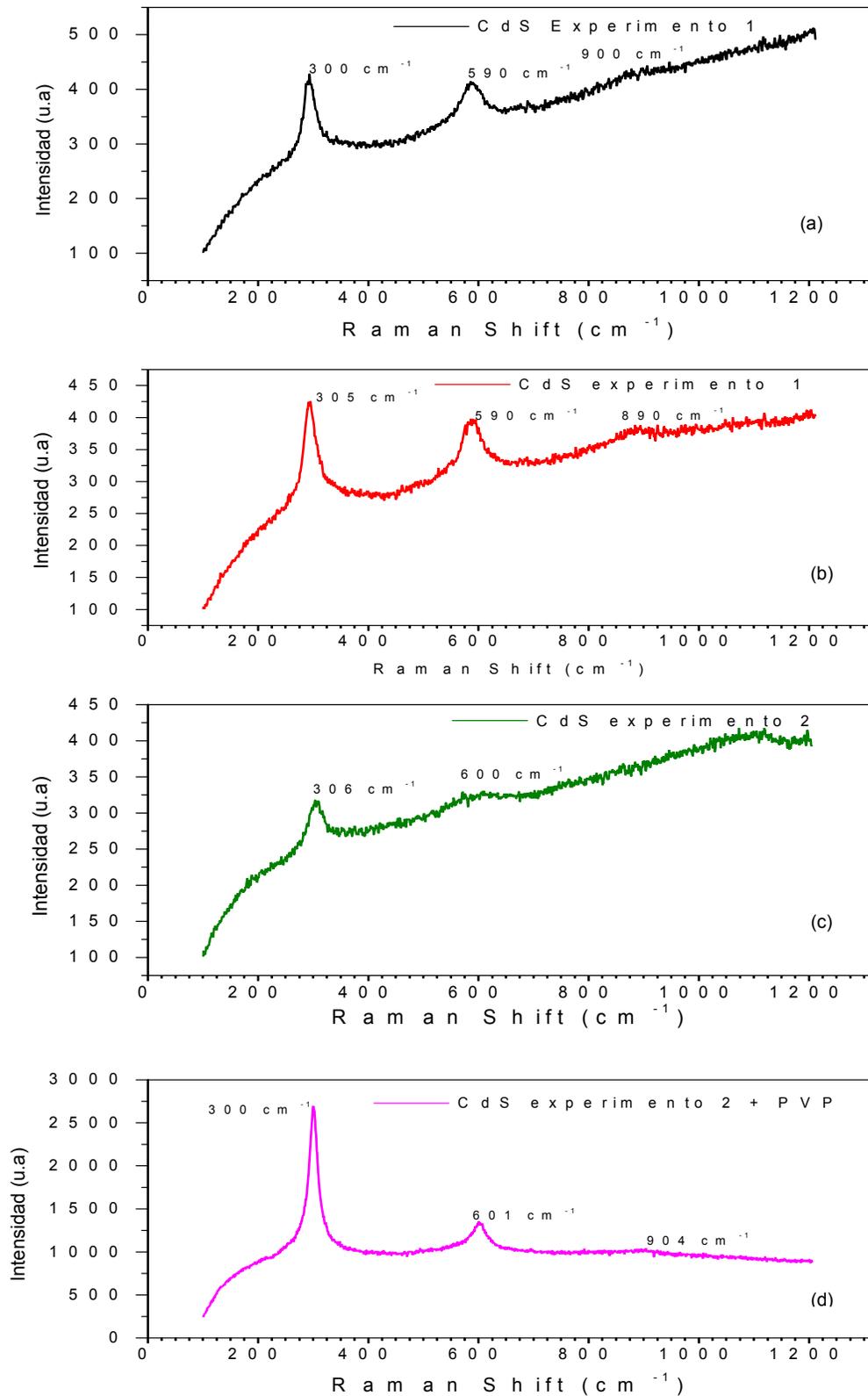


Fig. 5.3 Espectro de Raman para (a) y (b) CdS experimento 1, (c) CdS experimento 2, (d) CdS experimento 2+PVP

5.3 Análisis de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

La medición se realizó en el equipo (FT-IR), con ayuda de un software. El intervalo de medición fue de $4000-650\text{ cm}^{-1}$ en 15 barridos. La muestra a medir se coloca en el portamuestra (una estructura de diamante) y una punta hace presión sobre la muestra, la radiación infrarroja incide por la parte lateral.

El espectro de absorción de FTIR-medio ($4000-600\text{ cm}^{-1}$) se muestra en la Fig. 5.4, para las nanopartículas de CdS+Etilenglicol, CdS+PVP y CdS. Para todos los espectros el pico a 2000 cm^{-1} es la señal del portamuestra de diamante.

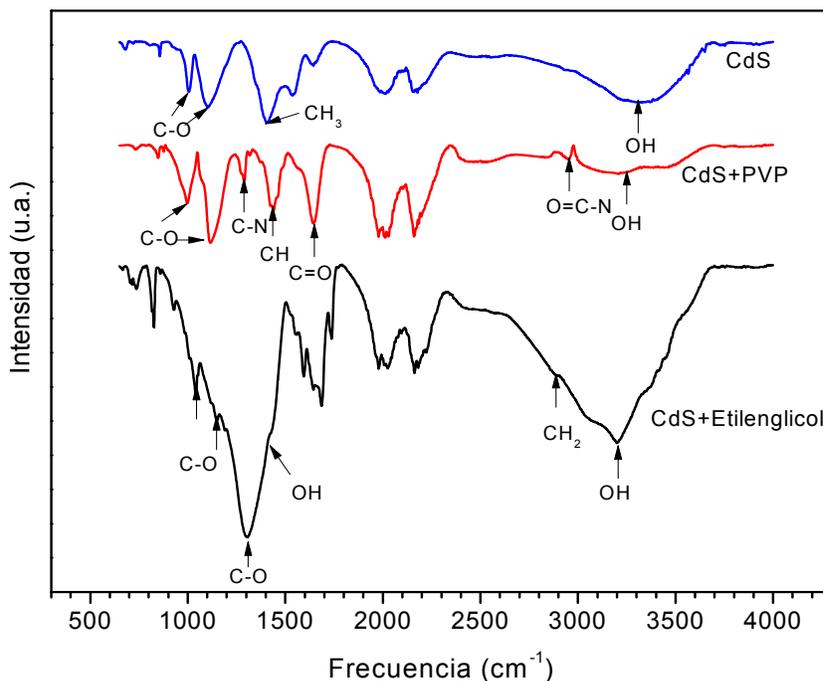


Fig. 5.4 Espectro de FTIR para CdS +Etilenglicol, CdS+PVP y CdS

El pico de absorción que se observa a 3400 cm^{-1} es asignado a la vibración de alargamiento del grupo OH que se debe al vapor de agua absorbida por las muestras. Los picos de absorción a bajas frecuencias se atribuyen al CO_2 absorbido en la superficie de las partículas, la adsorción de agua y CO_2 son

comunes en todas las muestras expuestas al polvo de la atmósfera y son incluso más pronunciadas para las partículas nanométricas con gran área superficial [36]. Para las nanopartículas de CdS+PVP el pico observado a 2950 cm^{-1} es una tensión del enlace O=C-N presente en PVP. La vibración observada a 1650 cm^{-1} es una vibración de tensión de C=O, otras vibraciones características para PVP son C-N observadas de 1200 a 1360 cm^{-1} (*ver anexos*). Las vibraciones observadas a bajas frecuencias se deben a los enlaces C-H presentes en PVP y al CO_2 absorbido en la superficie de las partículas durante el análisis. Es evidente la presencia de PVP en las nanopartículas de CdS como se puede ver en TGA (*ver Secc. 5.5*) [37].

En el CdS+Etilenglicol se observa un pico de absorción a 3200 cm^{-1} que es atribuido a la vibración de alargamiento del grupo OH presente en su estructura. En 1700 cm^{-1} se presenta un pico el cual se atribuye a la oxidación del material al contacto con el aire, en 1410 cm^{-1} se observa una vibración de OH, seguida de vibraciones de C-O características del etilenglicol (*ver anexos*). Los picos a bajas frecuencias son balanceos o aleteos de la cadena de hidrocarburos. El espectro de infrarrojo para esta muestra confirma la presencia de etilenglicol en el polvo de CdS, como se observa por TGA (*ver Secc. 5.4*) [38,39].

Para el espectro de nanopartículas de CdS se observan algunos picos no característicos del CdS, esto se debe a la presencia de materiales usados para la obtención de las nanopartículas y el ambiente durante el análisis de infrarrojo (*ver anexos*).

La *Fig. 5.5* muestra los espectros de infrarrojo para las nanopartículas de CdS+Etilenglicol, CdS+PVP y CdS después de haberles hecho un tratamiento térmico. Para el espectro de CdS+PVP horneado a 400°C por 5 minutos se observa que el pico a 3400 cm^{-1} ha desaparecido, es decir, la muestra no presenta humedad, la vibración del enlace O=C-N observada a 2950 cm^{-1} se ha eliminado con el tratamiento térmico, es evidente la eliminación de las vibraciones características de PVP. Las vibraciones observadas a bajas frecuencias son por el ambiente presente durante la medición. Es evidente que el tratamiento térmico

(400°C por 5 minutos) ayudó a desprender el PVP de la muestra y dejar al material semiconductor (CdS) sin la presencia de polímero.

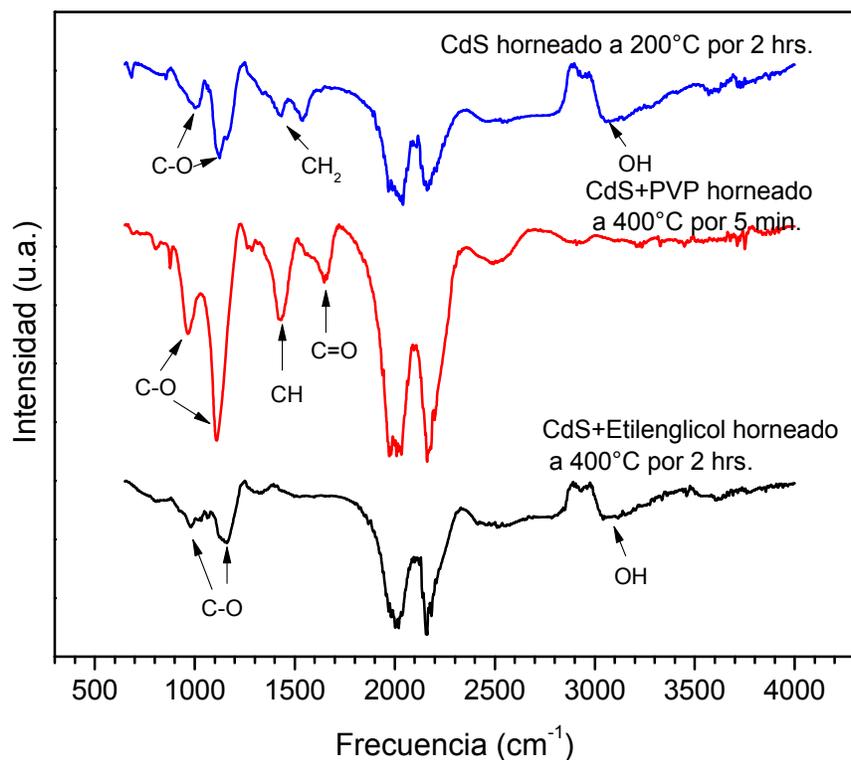


Fig. 5.5 Espectro de FTIR para CdS +Etilenglicol, CdS+PVP y CdS después de tratamiento térmico

El espectro de CdS+Etilenglicol horneado a 400°C por 2 horas muestra algunos picos de absorción a altas (3200 cm⁻¹) y bajas (1000 y 1200 cm⁻¹) frecuencias que es atribuido a vibraciones de alargamiento del grupo C-O y OH respectivamente por el ambiente al realizar el análisis. Es evidente la disminución de la intensidad y la desaparición de algunas vibraciones comparada con la misma muestra sin tratamiento térmico, esto indica que la temperatura óptima para descomponer el etilenglicol y liberar a las nanopartículas de CdS de este compuesto es de 400°C por un tiempo de 2 horas. La temperatura de descomposición fue obtenida por TGA (ver Secc. 5.4). Para el espectro de nanopartículas de CdS horneado a 200°C por 2 horas se observa que la intensidad de los picos disminuye

considerablemente, se observa un pico a 3100 cm^{-1} que es una vibración de alargamiento de OH por el vapor de agua absorbido por el ambiente, las vibraciones a bajas frecuencias son atribuidas al ambiente durante la medición. Esto indica que las nanopartículas de CdS quedan libres de impurezas después de un tratamiento térmico de 200°C por un tiempo de 2 horas.

En la *Fig.5.6* se observa una comparación directa de CdS y CdS con tratamiento térmico (horneado a 200°C por 2 horas), como se mencionó anteriormente la intensidad de los picos tienen una disminución considerable, esto indica que las impurezas en la muestra de CdS han desaparecido después del tratamiento térmico, nosotros atribuimos la presencia de ciertas vibraciones (OH, CH_2 y CO) a el ambiente durante la medición.

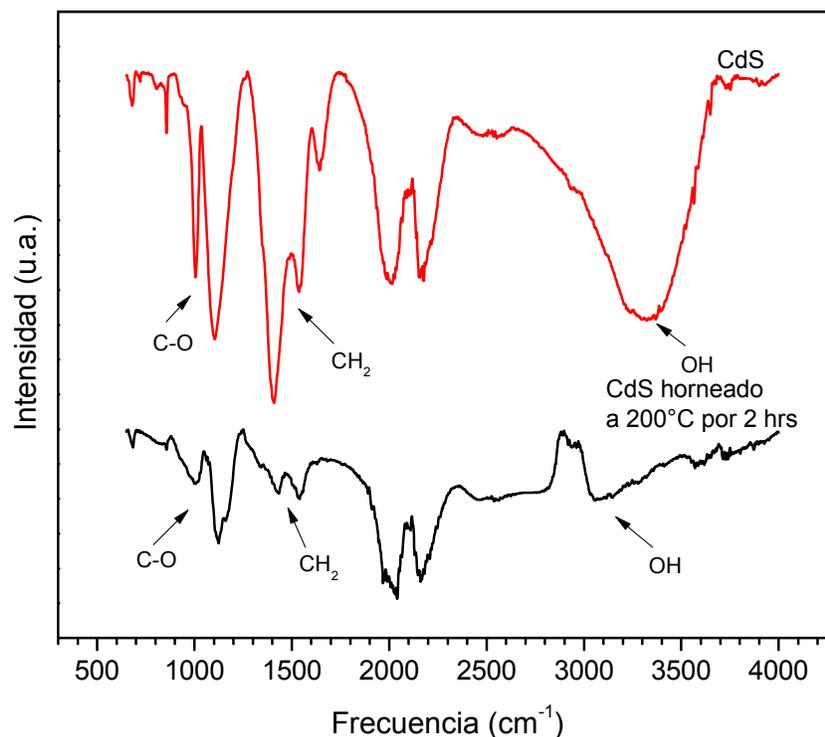


Fig. 5.6 Espectro de FTIR para CdS después de tratamiento térmico

La *Fig. 5.7* es una comparación de una muestra de CdS+Etilenglicol sin tratamiento térmico con la misma muestra de CdS+Etilenglicol con tratamiento térmico en diferentes condiciones. Se observa que CdS+Etilenglicol presenta picos con mayor intensidad (la asignación de las vibraciones se explicó en la *Fig. 5.4*), en cambio las muestras de CdS+Etilenglicol después de tratamiento térmico muestran algunas señales de vibración con menor intensidad. Nótese que al hornear la muestra de CdS+Etilenglicol a 225°C por 30 minutos solo se presentan vibraciones de OH y C-O a 3100 cm⁻¹ y 1100 cm⁻¹ respectivamente, estas vibraciones pueden ser por el ambiente donde se desarrollo la medición. El espectro de CdS+Etilenglicol con tratamiento térmico a 300°C por 2 horas y 400°C por 2 horas son muy similares, en ambos casos se observa una vibración de C-O alrededor de 1100 cm⁻¹ pero la muestra con tratamiento térmico a 400°C tiene menor intensidad, esta vibración es atribuida al ambiente. Sin embargo de este estudio de infrarrojo para CdS+Etilenglicol podemos concluir que para dejar al CdS libre de etilenglicol se tiene que hornear a 400°C por 2 horas, la temperatura de descomposición del etilenglicol comienza en 225°C y termina en 400°C aproximadamente según mediciones de TGA (*ver Secc. 5.4*).

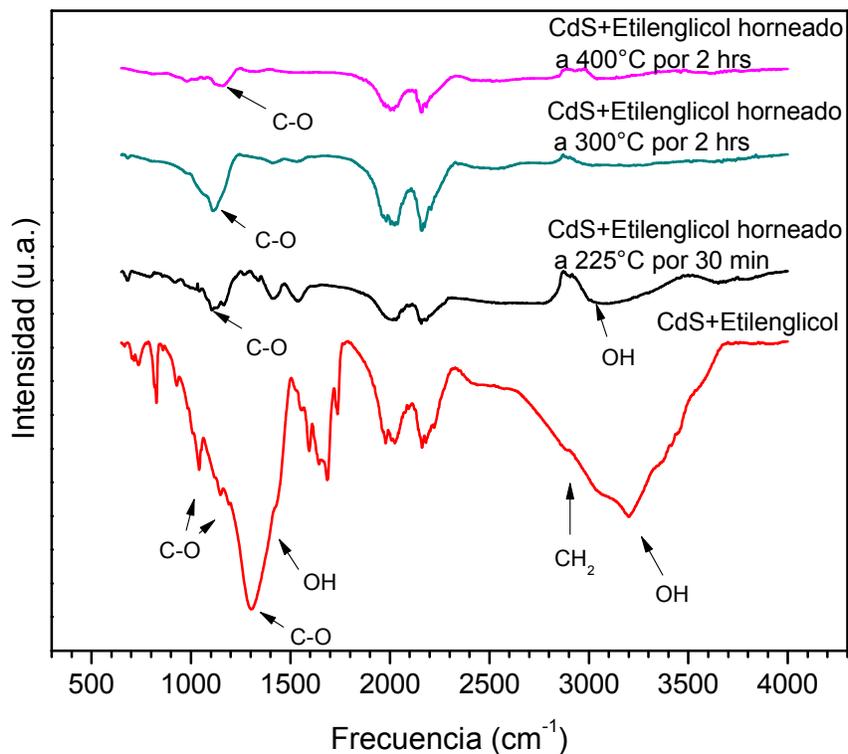


Fig. 5.7 Espectro de FTIR para CdS +Etilenglicol después de tratamiento térmico

La Fig. 5.8 es una comparación de CdS+PVP sin tratamiento térmico y después de un tratamiento térmico a 400°C por 5 minutos. En la figura se puede ver que las vibraciones de O=C-N y OH han desaparecido después del tratamiento térmico, a bajas frecuencias se observan algunas vibraciones que son características del PVP pero también se pueden atribuir al ambiente, por la intensidad de los picos nosotros atribuimos estas señales de vibración al ambiente por lo que se concluye que después de hornear el CdS+PVP a 400°C por 5 minutos el material queda libre de PVP, como lo indica la termogravimetría (ver Secc. 5.4).

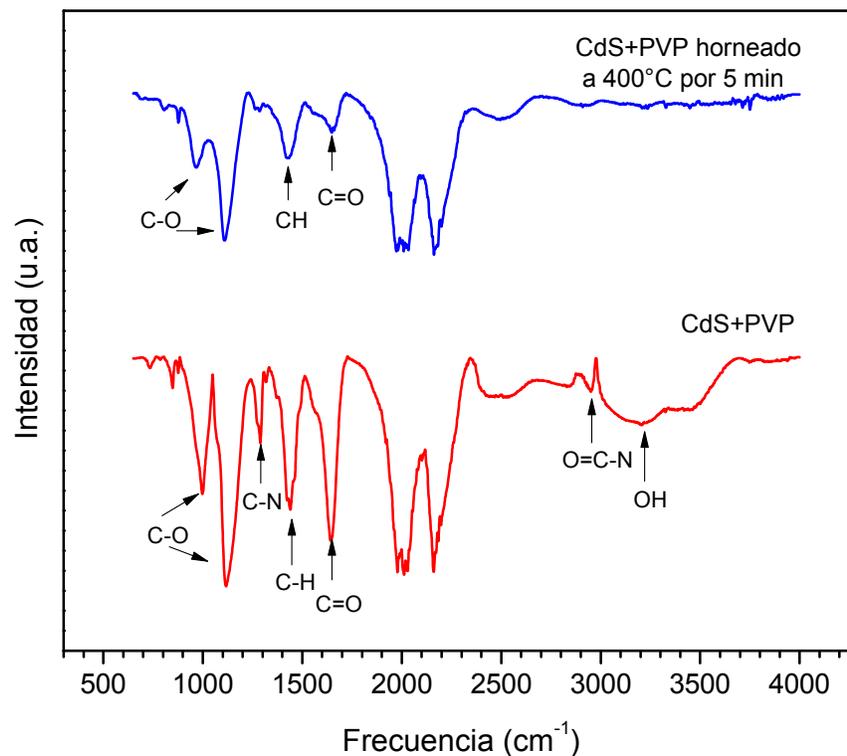


Fig. 5.8 Espectro de FTIR para CdS+PVP después de tratamiento térmico

5.4 Análisis Térmico

5.4.1 Termogravimetría

El termograma muestra la descomposición del PVP, CdS+PVP y CdS+Etilenglicol de forma termogravimétrica (TGA). Se usó el equipo TGAQ500 en una atmósfera de nitrógeno. En la Fig. 5.9 se observa el termograma de PVP puro, el cual muestra una alta estabilidad térmica y comienza su descomposición a partir de 400°C aproximadamente [40]. Para CdS+PVP las etapas de descomposición inician con la pérdida de agua (H_2O), seguida por descomposición de polivinilpirrolidona (PVP) y finalmente Sulfuro de Cadmio (CdS). El primer paso en el termograma es por la pérdida de agua (H_2O) presente en el material, por la química del compuesto el enlace es muy débil. Posteriormente se observa la descomposición del PVP a 400°C aproximadamente y finalmente por

descomposición se libera azufre (S), el componente final es cadmio (Cd) de color gris metálico.

En el termograma de CdS+Etilenglicol se observan un comportamiento similar al de CdS+PVP, el primer paso corresponde a la pérdida de humedad (H_2O), el segundo es la descomposición del etilenglicol y finalmente la descomposición del CdS.

El estudio por termogravimetría ayudó a obtener la temperatura de descomposición de los compuestos que se encuentran mezclados con el CdS, tal es el caso de PVP y Etilenglicol. La temperatura de descomposición obtenida fue utilizada para hacer tratamientos térmicos al CdS y liberarlo de los compuestos antes mencionados. Para el PVP se definió que la temperatura de descomposición es de 400°C y para Etilenglicol la temperatura de descomposición inicia en 225°C y termina en 400°C .

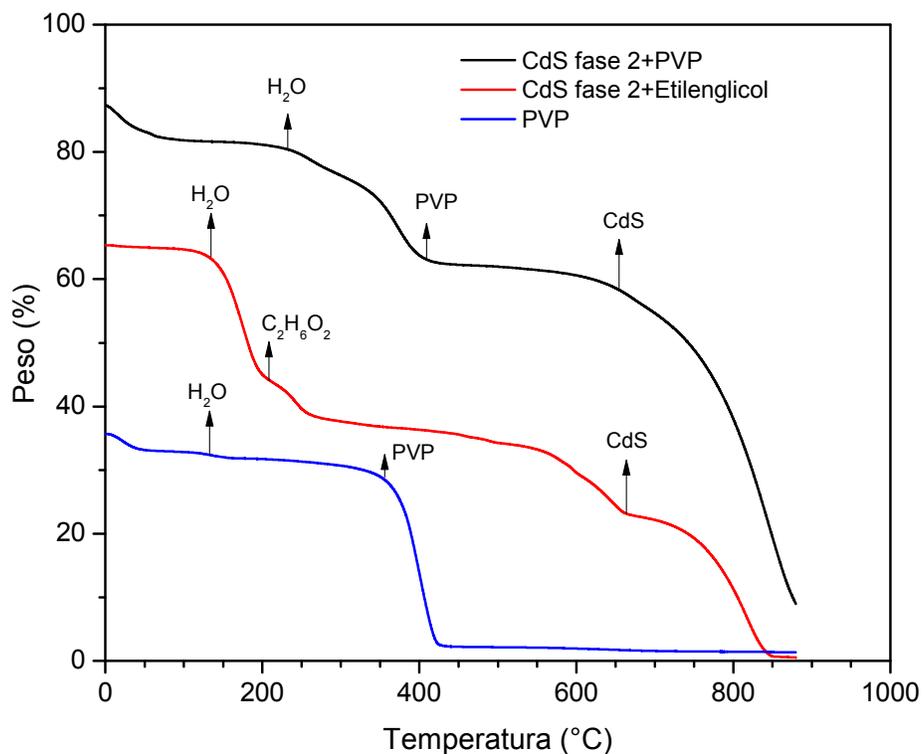


Fig 5.9 Termograma de CdS fase 2+PVP, CdS fase 2+Etilenglicol y PVP

5.5 Adsorción física

5.5.1 Isotermas de adsorción-desorción

La Fig. 5.10 muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de una muestra de CdS nanoestructurado (experimento 2), se usó el equipo Quantachrome NovaWin 2 Multi-Station High Speed Gas Sorption Analyzer.

La muestra de CdS se sometió a una desgasificación a 200°C por 6 horas y posteriormente se midió la isoterma en un baño de nitrógeno. Para calcular el área superficial del producto se usó el método de Brunauer-Emmett-Teller, (BET), que se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se utiliza nitrógeno como adsorbato y se determina la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio a su punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera. Los datos obtenidos son los volúmenes de gas adsorbido a una serie de presiones en la cámara de adsorción, con esta medición se obtuvo el área superficial de la muestra por la ecuación de BET, con un valor de 28.3m²/g.

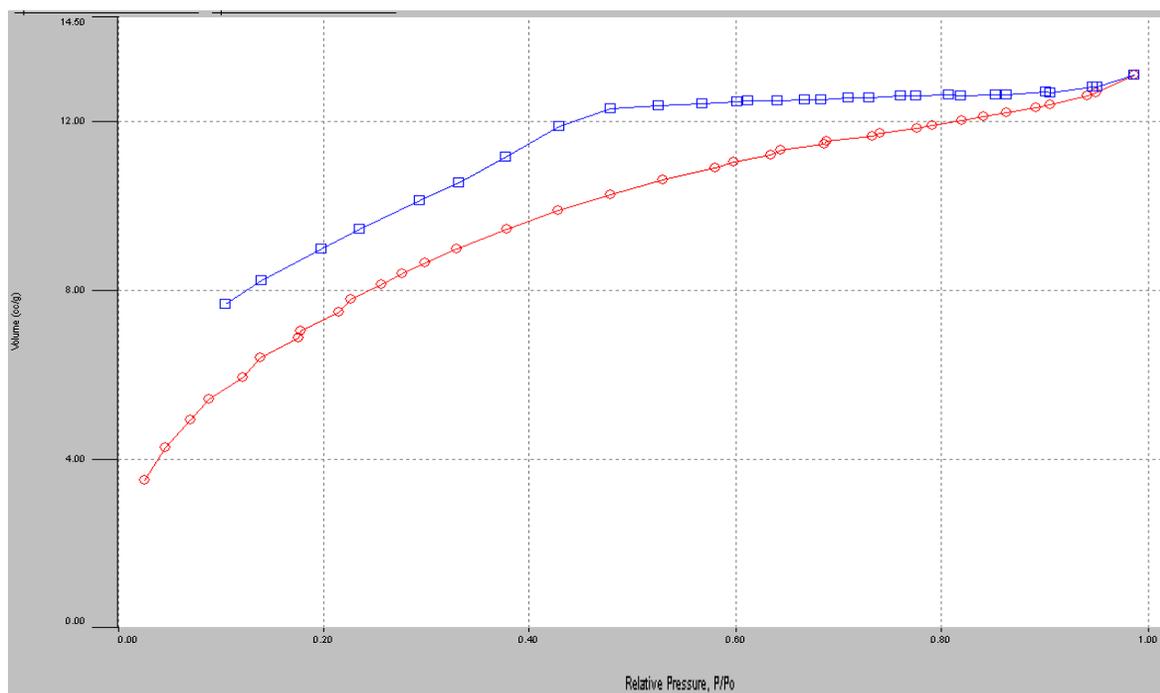


Fig. 5.10 Isotermas de adsorción-desorción para CdS nanoestructurado

En la gráfica se observa que el comportamiento de la isoterma es de Langmuir (tipo I) y un ciclo de histéresis tipo I, la histéresis no alcanza a cumplir el ciclo esto puede ser por el nitrógeno que queda adsorbido en los poros del CdS [41,42].

El área superficial S_{BET} obtenida para las nanopartículas de CdS es similar a la reportada para materiales con tamaño de grano nanométrico (2.9 ± 0.3 nm). El valor obtenido del área superficial implica que las nanopartículas de CdS están muy confinadas, causando así la falta de acceso del gas [42].

CONCLUSIONES

A lo largo de este trabajo de tesis se cumplieron los objetivos planteados al inicio. El objetivo principal *“Sintetizar tinta de CdS nanoestructurado para depositar películas delgadas con aplicaciones fotovoltaicas”* fue alcanzado satisfactoriamente.

Este trabajo es una investigación innovadora sobre el crecimiento de nanopartículas semiconductoras con aplicaciones en celdas solares, es una pequeña aportación al mundo de las nanopartículas que continuará siendo explotado en un trabajo a futuro.

Así, se concluye lo siguiente:

- Se cumplió con el objetivo principal, obtener nanopartículas de CdS por precipitación química de una forma directa, usando solo la fuente de cadmio y de azufre.
- La caracterización del material por XRD nos indica la existencia de nanopartículas que presentan un poco de stress. Por Raman es evidente la presencia de nanopartículas de CdS.
- El área superficial de las nanopartículas de CdS es de $28.3\text{m}^2/\text{g}$.
- No se observó diferencia considerable en el tamaño de grano al hacer la precipitación con PVP.
- Se logró obtener una tinta de CdS nanoestructurado con etilenglicol como medio disoersante, después de probar varios medios dispersantes se concluye que el etilenglicol es el mejor para elaborar tinta con CdS.
- Por TGA se encontró la temperatura de descomposición del PVP y etilenglicol.

- Con la temperatura de descomposición del PVP y etilenglicol se logró liberar a las nanopartículas de CdS de estos materiales mediante el tratamiento térmico. Por FTIR se observa cómo desaparece el PVP y el Etilenglicol del CdS.

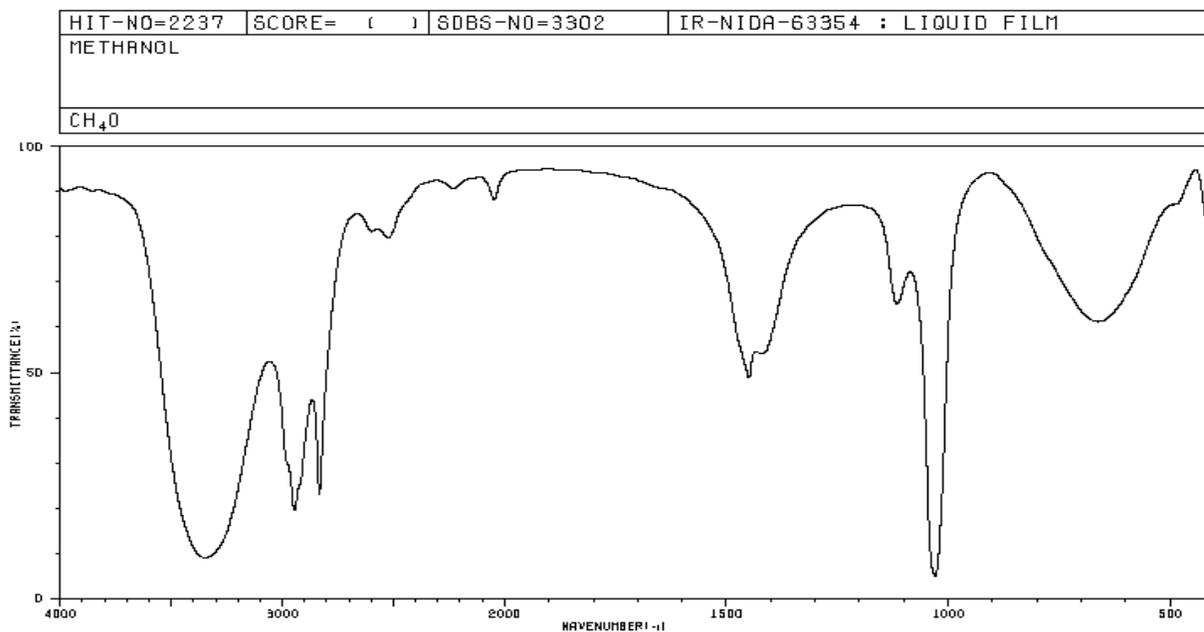
TRABAJO A FUTURO:

Este trabajo de tesis de maestría será extendido como una tesis doctoral con un estudio de nanopartículas de CdS y CdTe para aplicar en celdas solares de tipo CdS/CdTe.

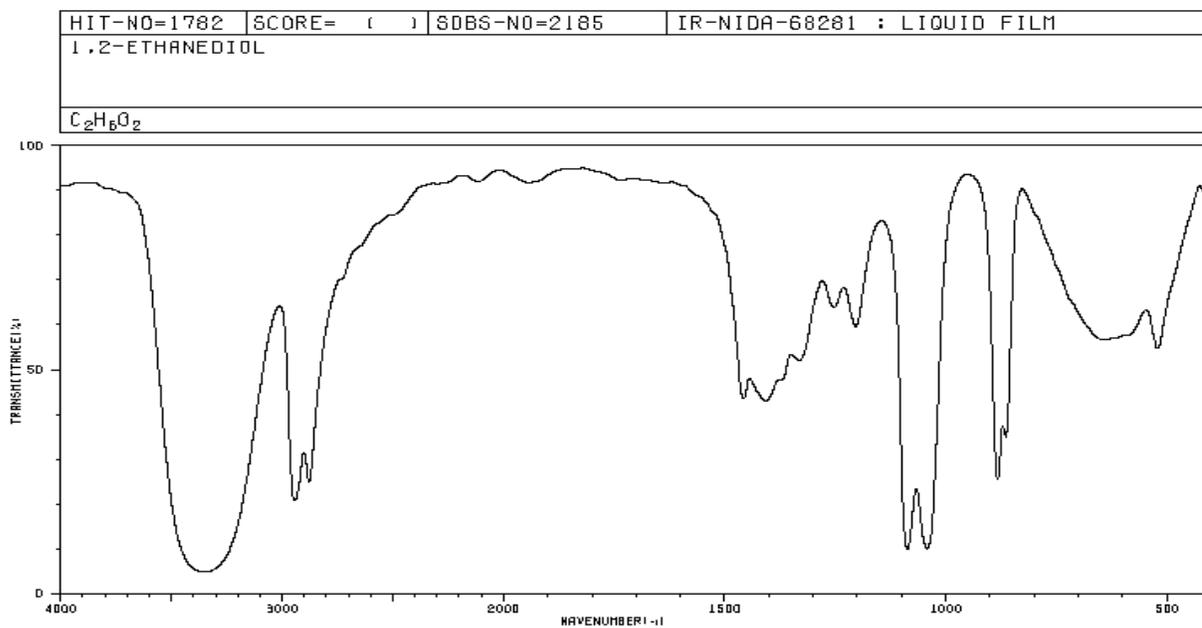
Para esto se tendrá que trabajar en:

- Optimización de la técnica de precipitado, para obtener nanopartículas
- Optimización en la elaboración de tinta de CdS nanoestructurado y de películas
- Sintetizar las nanopartículas de CdTe por métodos químicos
- Desarrollar tinta de CdTe nanoestructurado y depositar películas
- Encontrar las condiciones para liberar al CdS y CdTe de impurezas

ANEXOS

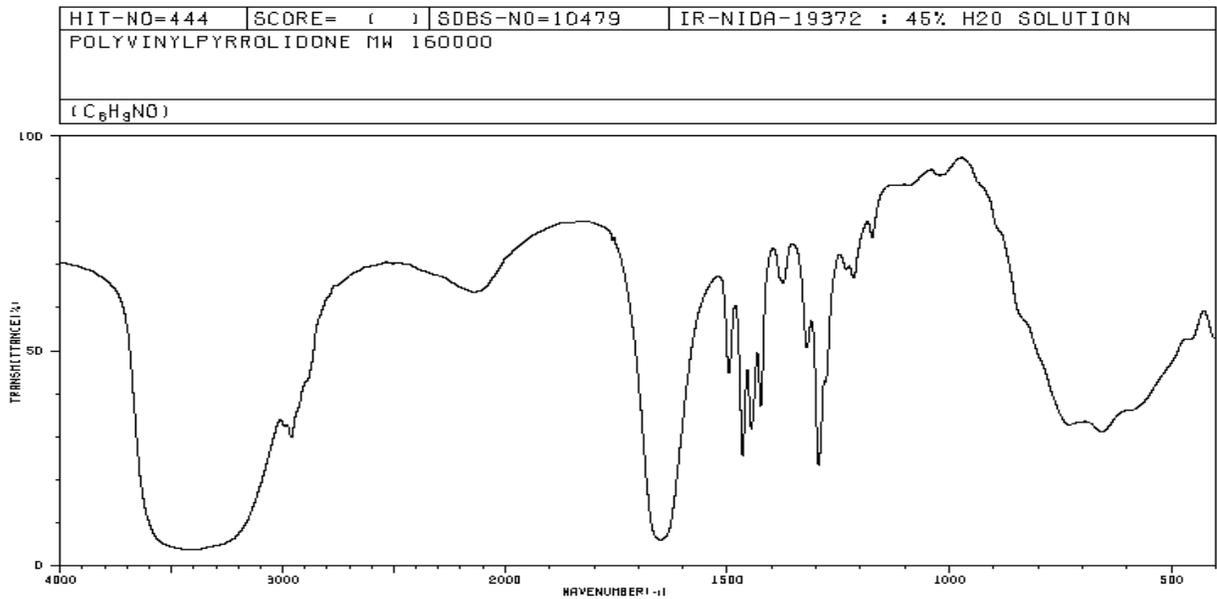
ESTANDAR DE INFRARROJO DE METANOL (CH₃OH)

3347	8	1116	62
3336	8	1030	4
2945	18	662	58
2833	22		
2522	77		
2046	84		
1460	47		

ESTANDAR DE INFRARROJO DE ETILENGLICOL (C₂H₆O₂)

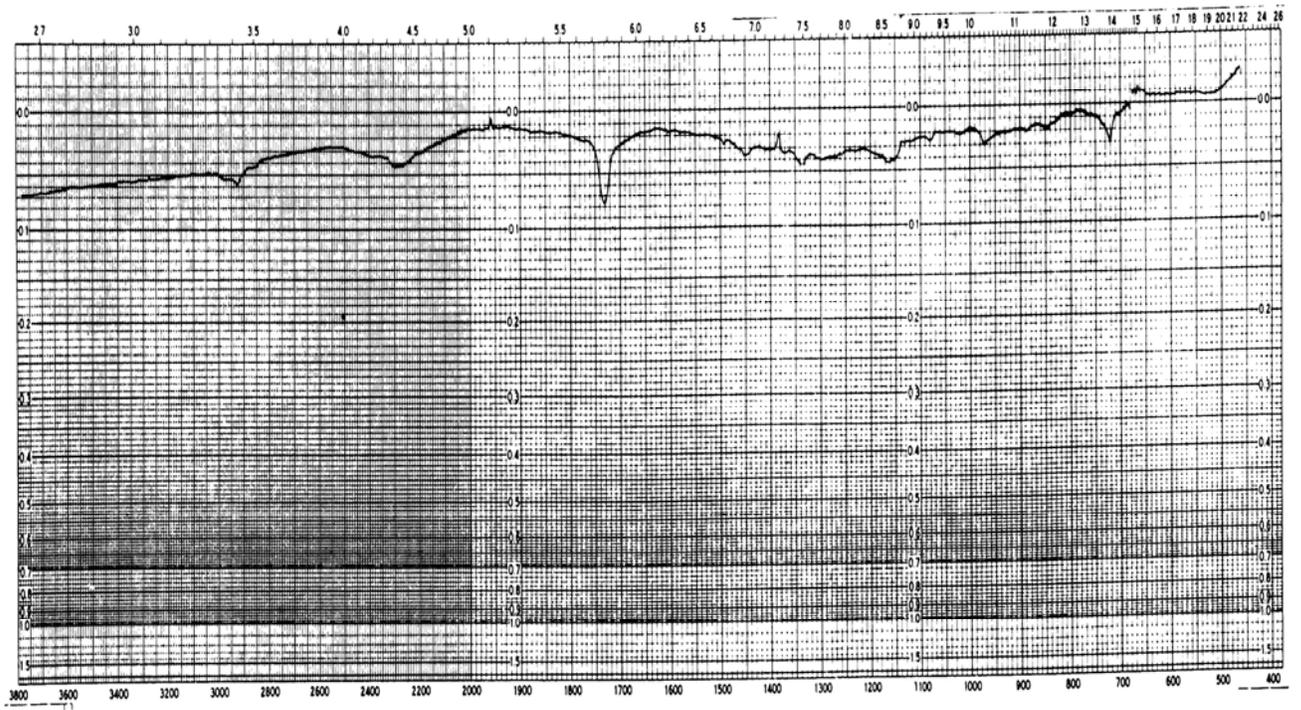
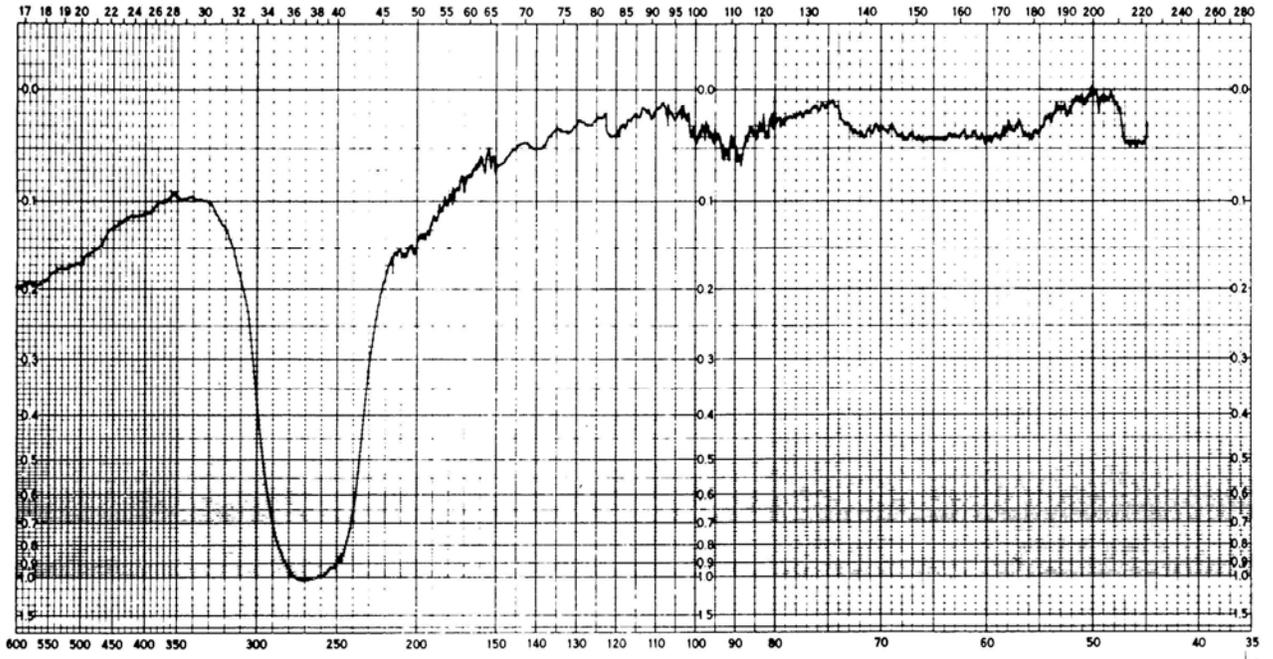
2943	12	1087	4
2878	15	1042	4
1457	33	883	16
1408	32	866	24
1331	41	522	43
1253	53		
1204	49		

ESTANDAR DE INFRARROJO DE POLIVINILPIRROLODONA (PVP)



2981	29	1384	62	1174	72
2960	26	1375	62	657	27
1848	4	1321	45		
1497	41	1296	20		
1466	22	1279	38		
1446	28	1228	65		
1425	33	1217	62		

ESTANDAR DE INFRARROJO DE SULFURO DE CADMIO (CdS)



REFERENCIAS

- [1] Hui Zhang, Xiangyang Ma, Deren Yang. *Materials Letters* 58 (2003) 5 – 9
- [2] Síntesis y caracterización de nanopartículas de CdS obtenidas por microondas S. Martínez, T. Serrano, I. Gómez, A. Hernández Facultad de Ciencias Químicas, UANL. Av. Pedro de Alba s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. México, 2007
- [3] Michael A. Olshavsky, and Harry R. Allcock, *Chem. Mater.*, 1997
- [4] *Nanomaterials Handbook*, Yury Gogotsi, Ed. CRC, 2006, Cap. 1 y 2
- [5] T. Gacoin, K. Lahlil, P. Larregaray and J-P. Boilot. *J. Phys. Chem* 105 (2001) 10228-10235
- [6] Manjunatha Pattabi, B. Saraswathi Amma. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 2377–2383
- [7]<http://www.laflecha.net/canales/ciencia/articulos/el-turno-de-las-energias-renovables-en-el-reto-tecnologico-del-siglo-xxi/> (Ene. 2010)
- [8] *Energías renovables*, Jaime Gonzales Velasco Ed. Reverte, 2009. Pag 210
- [9] *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* Edited by Antonio Luque and Steven Hegedus Ed. Wiley, 2003 pag. 54
- [10] P.N. Gibson, M.E. Ozsan, D. Lincot, P. Cowache, D. Summa. *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 34-40
- [11] Wu, X., Keane, J.C., Dhere, R.G., DeHart, C., Albin, D.S., Duda, A., Gessert, T.A., Asher, S., Levi, D.H., Sheldon, P. 2001. *Proceedings of the 17th European Photov.Solar Energy Conf.*, Munich, Germany, II, p. 995
- [12] Michael A. Olshavsky, and Harry R. Allcock, *Chem. Mater.*, 1997
- [13] Síntesis y caracterización de nanopartículas de CdS obtenidas por microondas S. Martínez, T. Serrano, I. Gómez, A. Hernández Facultad de Ciencias Químicas, UANL. Av. Pedro de Alba s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. México, 2007
- [14] *Nanomaterials Handbook*, Yury Gogotsi, Ed. CRC, 2006, Cap. 1 y 2
- [15] *Semiconductor Nanoclusters Physical, Chemical and Catalytic Aspects*, P.V Kamat and D. Meisel. Ed. Elsevier, 1997 Cap 1.

- [16] Eric Lifshin. "X-ray characterization of materials", Wiley-VCH, NY (1999) pag. 37
- [17] Métodos ópticos de análisis, Eugene d. Olsen, Ed. reverté, S.A., marzo 2003, pag. 495,496,515 y 333-336
- [18] Joel Pantoja Enríquez, Xavier Mathew. Solar Energy Materials & Solar Cells 76 (2003) 313–322
- [19] Semiconductor Material and Device Characterization, Dieter K. Schroder, IEEE press, 2006
- [20] Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Patrick Echlin Cambridge Analytical Microscopy, UK ed Sspringe, 2009, pag. 1-5
- [21] Métodos ópticos de análisis, Eugene d. Olsen, Ed. reverté, S.A., marzo 2003, pag. 495,496,515 y 333-336
- [22] Espectroscopía Infrarroja, Jesús Morcillo Rubio, Dpto de Química Física, Universidad Complutense de Madrid, 1981.
- [23] Principios de análisis instrumental, Skoog, Holler, Nieman, 5ª edición Mc Graw Hill, 2008.
- [24] http://www.upct.es/~minaeees/analisis_termogravimetrico.pdf, Feb. 2010
- [25] Nanomaterials Handbook, Yury Gogotsi, Ed. CRC, 2006, Cap 1 y 2
- [26] Química, Enrique Gutiérrez Ríos Ed. Reverte, 1985, pag 289
- [27] Chemical Solution Deposition of Semiconductor Film, Gary Hodes Marcel Dekker, Inc. New York, 2002
- [28] Manjunatha Pattabi, B. Saraswathi Amma. Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 2377–2383
- [29] Joel Pantoja Enríquez, Xavier Mathew. Solar Energy Materials & Solar Cells 76 (2003) 313–322
- [30] http://www.siliconfareast.com/lattice_constants.htm, Abr. 2010
- [31] Li Wenyi, Cai Xun, Chen Qiulong, Zhou Zhibin. Materials Letters 59(2005)1-5
- [32] D. K. Dwivedi, Dayashankar, Maheshwar Dubey Journal of Ovonic Research Vol. 6, No. 1, February 2010, p.57-62

- [33] R. Seoudi, M. Kamal, A.A. Shabaka, E.M. Abdelrazek, W. Eisaa. *Synthetic Metals* 160 (2010) 479–484
- [34] D. K. Dwivedi, Dayashankar, Maheshwar Dubey *Journal of Ovonic Research* Vol. 6, No. 1, February 2010, p.57-62
- [35] A. Dieguez. A. Vila, and J. R. Morante. *Journal of Applied Physics*. 3(2001)1550.
- [36] R. Seoudi, M. Kamal, A.A. Shabaka, E.M. Abdelrazek, W. Eisaa. *Synthetic Metals* 160 (2010) 479–484
- [37] YanDan Wu, LiShi Wang, MingWei Xiao, XinJian Huang *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 2993–3000
- [38] N.B. Colthup, L.H. Daly and S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3 Ed., Academic Press, Inc., Boston, 1990.
- [39] *Espectroscopía Infrarroja*, Jesús Morcillo Rubio, Dpto. de Química Física, Universidad Complutense de Madrid, 1981.
- [40] A. El-Hag Ali, H.A. Shawky, H.A. Abd El Rehim, E.A. Hegazy. *European Polymer Journal* 39 (2003) 2337–2344
- [41] *Nanostructures and nanomaterials synthesis, properties and applications*, Guozhong Cao, University of Washington USA, Imperial College Press, 2004 pag. 343-344
- [42] E. Caponetti, L. Pedone, M.L. Saladino, D. Chillura Martino, G. Nasillo. *Microporous and Mesoporous Materials* 128 (2010) 101–107