



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DE CdS Y NTsC  
EN UNA MATRIZ DE PMMA COMO MATERIAL  
FOTOCONDUCTOR**

TESIS presentada por:  
**MAYRA AGUSTINA PANTOJA CASTRO**

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química  
como Requisito Parcial para Obtener el Grado de:

**DOCTORA EN CIENCIAS  
EN  
INGENIERÍA QUÍMICA**

**ASESOR:**

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA HORACIO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

**COASESOR:**

DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES EN JUAN FRANCISCO PÉREZ ROBLES

Morelia, Michoacán

Diciembre del 2013

# RESUMEN

## ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DE CdS Y NTsC EN UNA MATRIZ DE PMMA COMO MATERIAL FOTOCONDUCTOR

Mayra Agustina Pantoja Castro

Diciembre del 2013

Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química

Asesor: Dr. Horacio González Rodríguez

Co-asesor: Dr. Juan Francisco Pérez Robles

En este trabajo se analizó la adición de partículas de sulfuro de cadmio (CdS) y nanotubos de carbono (NTsC) a una matriz de poli(metil metacrilato) (PMMA). El material resultante se propuso como potencial fotoconductor debido a que los NTsC y el CdS le pueden impartir a una matriz dieléctrica (PMMA), un aumento en la intensidad de corriente derivada de la conductividad y fotoconductividad de los NTsC y CdS respectivamente.

La ruta de síntesis que se propuso en esta tesis para obtener materiales de PMMA-CdS-NTsC, combina el proceso de sonoquímica y la polimerización *in situ*. En el caso del CdS, el movimiento rápido que se produce en la solución durante el proceso de sonoquímica, inhibe que el CdS se aglomere y sedimente quedando suspendido entre las cadenas de monómero en crecimiento, favoreciendo la dispersión de estos dos nanocompuestos en el polímero y propiciando que en la película obtenida exista una proximidad entre los NTsC y el CdS, condición que propicio el incremento de la conductividad en este nuevo material comparado con materiales de PMMA-NTsC y PMMA-CdS.

A partir de los análisis de FT-IR realizados a materiales de PMMA-NTsC, se encontró un desplazamiento de aproximadamente de  $8\text{ cm}^{-1}$  de la banda de los grupos carbonilos del polímero respecto al espectro del PMMA puro, este cambio ha sido asociado a la unión e interacción carbono-carbono entre el polímero y los nanotubos derivado de la apertura de los enlaces  $\pi$  en los nanotubos. Por otra parte, las pruebas de impedancia realizadas a estos materiales, permitieron realizar un perfil de conductividad eléctrica donde

se observó que ésta pasa de  $1 \times 10^{-14}$  S/m a  $1 \times 10^{-9}$  S/m al incrementar la concentración de NTsC de 0 al 0.5% en peso. Estos resultados también mostraron que con 0.5% en peso de NTsC, se aproxima al umbral de percolación, el cual ha sido definido como la concentración necesaria de nanotubos dispersados en una matriz que se encuentran conectados o muy próximos entre sí por donde puede pasar la corriente eléctrica de forma ininterrumpida.

A partir de MO y SEM se observó que la adición de partículas de CdS en un 20% en peso en el PMMA genera una dispersión de éstas en el polímero, formando superficies homogéneas con un incremento en la conductividad del polímero de alrededor de 4 órdenes de magnitud, mientras que al aumentar la concentración de CdS en un 80% en peso su conductividad disminuye a  $1 \times 10^{-13}$  S/m.

La adición de 0.5% en peso de NTsC a materiales de PMMA-CdS (20 % en peso de CdS), permitió observar que la conductividad se incrementa 4 y 3 órdenes de magnitud respecto a los materiales de PMMA-CdS (20 % en peso de CdS) y PMMA-NTsC (0.5% en peso de NTsC). Esta respuesta eléctrica fue ligeramente mayor cuando se incidió la muestra de PMMA-CdS-NTsC con luz ultravioleta, ya que se favorece la excitación de los electrones del CdS (compuesto fotosensible) pasando éstos fácilmente de la banda de valencia a la de conducción, mientras que en los materiales con pobre dispersión tanto de nanotubos como de sulfuro de cadmio para las mismas concentraciones se observó una disminución de la conductividad eléctrica.

A partir de los resultados obtenidos para el material PMMA-CdS-NTsC con un 20 y 0.5% en peso de CdS y NTsC respectivamente, se aprecia que la síntesis de este material es de bajo costo y puede tener aplicación en componentes electrónicos debido a la respuesta de conductividad eléctrica encontrada ( $1 \times 10^{-6}$  S/m), resultados cercanos a los que presenta el silicio ( $4.35 \times 10^{-5}$  S/m), material caro y usado para estos fines.

**Palabras clave:** PMMA, nanotubos, sonoquímica.

## SUMMARY

### STUYDY OF THE INCORPORATION OF CdS AND CNTs IN A PMMA MATRIX AS PHOTODECTOR MATERIAL

By:

Mayra Agustina Pantoja Castro

December 2013

Advisers:

Dr. Horacio González Rodríguez

Dr. Juan Francisco Pérez Robles

In this work the addition of cadmium sulfide (CdS) particles and carbon nanotubes (CNTs) to a poly(methyl methacrylate) (PMMA) matrix was analyzed. The resulting material was proposed as potential photoconductor because CNTs and CdS could enhance the electrical current, which result from the conductivity and photoconductivity of CNTs and CdS respectively.

A new route of synthesis for PMMA-CdS-CNTs materials was proposed which combines sonochemistry and in-situ polymerization. In the case of CdS, the rapid motion occurring in solution for the sonochemical process inhibits agglomeration and settling of the CdS particles, remaining suspended between the chains of the growing monomer. This route of synthesis favors the dispersion of both CdS and CNTs in the polymer, producing films with CNTs and CdS particles closely spaced in the polymer matrix, and increasing the electrical conductivity of the new material when compared with PMMA-CNTs and PMMA-CdS.

Based on FT-IR analysis of PMMA-CNTs materials, a displacement of about  $8 \text{ cm}^{-1}$  of the band assigned to carbonyl groups of the polymer relative to the spectrum of pure PMMA was found, this change has been associated with the carbon-carbon bonding and interaction between the polymer and nanotubes resulting from the opening of the  $\pi$  bonds in the nanotubes. Moreover, impedance tests performed with these materials, allow obtaining a conductivity profile which change from  $1 \times 10^{-14} \text{ S/m}$  to  $1 \times 10^{-9} \text{ S/m}$  by increasing the

concentration of CNTs from 0 to 0.5 wt%. From these results a percolation threshold level was also identified at 0.5 wt% of CNTs, which has been defined as the necessary concentration of dispersed nanotubes in a matrix which are connected or very close to each other, leading to a continuous flow of electrical current.

From MO and SEM analysis it was observed that the addition of CdS (20 wt%) particles to PMMA leads to a well dispersed material, forming homogeneous surfaces with an increase close to 4 orders of magnitude in conductivity, while an opposite effect was observed when the concentration of CdS was increased up to 80 wt%.

The addition of CNTs (0.5 wt%) to the PMMA-CdS material (20 wt% of CdS) causes an increase of four and three orders of magnitude in conductivity, taking as reference to PMMA-CdS (20 %W CdS) and PMMA-NTsC (0.5%W) respectively. This electrical response was slightly increased when the samples were irradiated by UV light due to electron excitation, promoting a transition from the valence to conduction bands. On the other hand, materials with poor dispersion of nanotubes and CdS for the same level of concentrations, a decrease in electrical conductivity was observed.

According to the results obtained for the PMMA-CdS-NTsC material with 20 and 0.5wt% of CdS and NTsC respectively, it is concluded that by using the route of synthesis proposed in this study, is possible to synthesize economically, materials with dispersed nanocompounds, thus they can be applied in electronic devices due its electrical conductivity response ( $1 \times 10^{-6}$  S/m), which is closer to that of silicon ( $4.35 \times 10^{-5}$  S/m), an expensive semiconductor material most commonly used in the electric field.

**Keywords:** PMMA, nanotubes, sonochemistry.

## **DEDICATORIA:**

*A mis papás, por todo su amor y cariño, por ser mis pilares y apoyo, quienes sin escatimar esfuerzo me han ayudado en todo lo que han podido, y me han inculcado siempre el amor, la disciplina y la responsabilidad al trabajo con su ejemplo.*

*A mis hermanos por todo su afecto, comprensión, ayuda y paciencia durante mis estudios de posgrado.*

*A mis niños queridos: Bryan Jorge, Marian Alejandra, Angel Gael, Matt y Kevin Mauricio por contagiarme siempre de sus risas y travesuras, enseñándome día a día la sencillez la vida.*

*A Francisco López Villarreal, quien siempre me ha apoyado incondicionalmente en todo momento en esta etapa de formación y que siempre ha estado para mí. Muchas gracias, estar a mi lado y compartir en todo este tiempo ha sido motivante y de mucha fortaleza.*

*Por eso y muchas cosas más... A todos ustedes con mucho cariño*

# ÍNDICE

**Página**

**RESUMEN**

**SUMMARY**

**DEDICATORIA**

**RELACIÓN DE FIGURAS**

**RELACIÓN DE TABLAS**

**NOMENCLATURA**

**AGRADECIMIENTOS**

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Generalidades</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Objetivos</b>	<b>4</b>
1.2.1 Objetivo general	4
1.2.2 Objetivos específicos	4
<b>1.3 Justificación</b>	<b>5</b>
<b>1.4 Hipótesis</b>	<b>6</b>
<b>1.5 Alcance</b>	<b>7</b>
<b>CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO</b>	<b>8</b>
<b>2.1 Semiconductores</b>	<b>8</b>
<b>2.2 Clasificación de semiconductores usados en la electrónica</b>	<b>8</b>
2.2.1 Teoría de bandas	9
<b>2.3 Aplicaciones de materiales semiconductores</b>	<b>11</b>
2.3.1 Fotoconductores	11

<b>2.4</b>	<b>Materiales semiconductores</b>	13
2.4.1	Películas y materiales semiconductores de polímeros-nanotubos de carbono	13
2.4.2	PMMA	14
2.4.3	Nanotubos de carbono	15
<b>2.5</b>	<b>Películas semiconductoras de polímeros-sulfuro de cadmio</b>	18
2.5.1	Sulfuro de Cadmio	19
<b>2.6</b>	<b>Síntesis de CdS con nanotubos de carbono</b>	20
<b>2.7</b>	<b>Técnicas de caracterización</b>	21
2.7.1	Difracción de Rayos X	21
2.7.2	Espectroscopía de Infrarrojo (IR)	21
2.7.3	Espectroscopía Raman	22
2.7.4	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X	23
2.7.5	Microscopía óptica	23
2.7.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	24
2.7.7	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	25
2.7.8	Análisis de energía por dispersión de rayos X	25
2.7.9	Espectroscopía de impedancia eléctrica	25
2.7.10	Curvas corriente-voltaje (I-V)	26
<b>CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>		28
<b>3.1</b>	<b>Solventes y reactivos</b>	28
<b>3.2</b>	<b>Nanotubos de carbono multicapa (NTsC)</b>	28
<b>3.3</b>	<b>Purificación del iniciador (AIBN)</b>	29
<b>3.4</b>	<b>Preparación de muestras para analizar el efecto del AIBN en los NTsC</b>	29
<b>3.5</b>	<b>Síntesis del poli(metil metacrilato) (PMMA)</b>	30
<b>3.6</b>	<b>Síntesis del material PMMA-NTsC</b>	30
<b>3.7</b>	<b>Síntesis de materiales de PMMA-CdS</b>	31
<b>3.8</b>	<b>Síntesis del CdS</b>	32

<b>3.9</b>	<b>Síntesis de materiales de PMMA-NTsC-CdS</b>	33
<b>3.10</b>	<b>Limpieza y depósito en los sustratos</b>	34
<b>3.11</b>	<b>Depósito de contactos de aluminio para pruebas eléctricas</b>	35
<b>3.12</b>	<b>Técnicas de caracterización empleadas</b>	37
3.12.1	Pruebas de impedancia para determinar conductividad eléctrica	37
3.12.2	Espectroscopía de Infrarroja (IR)	37
3.12.3	Espectroscopía Raman	37
3.12.4	Microscopía óptica	38
3.12.5	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	38
3.12.6	Microscopía electrónica de transmisión alta resolución (HRTEM)	38
3.12.7	Difracción de rayos X (XRD)	38
3.12.8	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	38
3.12.9	Curvas corriente-voltaje (I-V)	39

## **CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS** 40

<b>4.1</b>	<b>Secuencia de síntesis y caracterización de los materiales.</b>	40
<b>4.2</b>	<b>Caracterización del PMMA</b>	42
4.2.1	Espectroscopía de Infrarrojo	42
4.2.2	Espectroscopía Raman	43
4.2.3	Microscopía óptica y de barrido	44
<b>4.3</b>	<b>Caracterización de los NTsC</b>	46
4.3.1	Espectroscopía de infrarrojo	46
4.3.2	Espectroscopía Raman	47
4.3.3	Difracción de Rayos X (XRD)	48
4.3.4	Microscopía electrónica de barrido y transmisión de alta resolución	49
<b>4.4</b>	<b>Caracterización del material de PMMA-NTsC</b>	50
4.4.1	Caracterización eléctrica	50
4.4.2	Espectroscopía de Infrarrojo	52
4.4.3	Espectroscopía Raman	54
4.4.4	Análisis por MO y SEM de películas de PMMA-NTsC	55
4.4.5	Esquema de reacción de interacción propuesto	57
<b>4.5</b>	<b>Caracterización del CdS</b>	58
4.5.1	Espectroscopía de Infrarrojo	58

4.5.2	Difracción de rayos x	59
4.5.3	Microscopía óptica y electrónica de barrido	60
<b>4.6</b>	<b>Caracterización del material PMMA-CdS</b>	62
4.6.1	Espectroscopía de Infrarrojo	63
4.6.2	Espectroscopía Raman	64
4.6.3	Difracción de Rayos X (XRD)	65
4.6.4	Microscopía óptica	67
4.6.5	Microscopía electrónica de barrido	68
4.6.6	Curvas I-V y fotorespuesta	69
<b>4.7</b>	<b>Caracterización del material PMMA-CdS-NTsC</b>	70
4.7.1	Espectroscopía de Infrarrojo	70
4.7.2	Difracción de Rayos X (XRD)	71
4.7.3	Microscopía óptica	73
4.7.4	Microscopía electrónica de barrido	73
4.7.5	Curvas I-V y fotorespuesta	74
4.7.6	Esquema propuesto de adición entre el PMMA, CdS y NTsC	76
<b>4.8</b>	<b>Discusión de resultados</b>	78
<b>CONCLUSIONES</b>		84
<b>RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS</b>		87
<b>REFERENCIAS</b>		88
<b>APÉNDICES</b>		96
<b>Apéndice A</b>	<b>Estudio del efecto del iniciador (AIBN) en los NTsC</b>	96
<b>Apéndice B</b>	<b>Dispersión de NTsC en dos solventes diferentes: acetona y tolueno</b>	100
<b>Apéndice C</b>	<b>Análisis químico elemental de la muestra PMMA-CdS (80-20 %peso).</b>	102
<b>Apéndice D</b>	<b>Análisis por microscopía Raman de la muestra PNpA5</b>	103
<b>Apéndice E</b>	<b>Soluciones inestables de CdS y NTsC</b>	104
<b>Apéndice F</b>	<b>Curvas I-V de un compuesto de PMMA-NTsC</b>	105

# RELACIÓN DE FIGURAS

	<b>Página</b>	
Figura 2.1	Bandas de energía en los materiales	10
Figura 2.2	Síntesis del PMMA	15
Figura 2.3	Representación esquemática del enrollamiento de una placa de grafeno para formar un nanotubo de carbono	16
Figura 2.4	Estructuras cristalinas del sulfuro de cadmio (las esferas azules representan al azufre y las verdes al cadmio). Estructura tipo blenda de zinc (a) Estructura tipo Wurtzita (b)	20
Figura 3.1	Nanotubos de carbono en polvo	29
Figura 3.2	Esquema de reacción para obtener el PMMA	30
Figura 3.3	Solución de CdS una vez finalizada la síntesis (a) sin centrifugar (b) centrifugada	32
Figura 3.4	Máscara de sombras (a), pegado de una máscara de sombras sobre una película depositada en vidrio (b), montaje de las máscaras en el plato del equipo (c), equipo usado para llevar a cabo el depósito de contactos por la técnica de evaporación de metales por haz de electrones (d)	36
Figura 3.5	Esquema general de una sección transversal de una muestra con contactos de aluminio (a). Microscopía óptica a 10x de la máscara de sombras utilizada, cada una de las barras paralelas corresponde a cada contacto de aluminio que se puede formar sobre la película (b)	36
Figura 4.1	Diagrama de análisis y discusión de los materiales sintetizados	41
Figura 4.2	Espectro de Infrarrojo del PMMA	42
Figura 4.3	Espectro Raman del PMMA	43
Figura 4.4	MO a 10x de PMMA	45
Figura 4.5	SEM de PMMA a 20 000x	45
Figura 4.6	Espectro de Infrarrojo de los nanotubos de carbono puros	46
Figura 4.7	Espectro Raman de los nanotubos de carbono puros	47
Figura 4.8	Patrón de difracción de rayos X de nanotubos	48
Figura 4.9	SEM de los nanotubos a 500 000x	50
Figura 4.10	HRTEM de los nanotubos	50
Figura 4.11	Perfil de conductividad de películas de PMMA-NTsC	51
Figura 4.12	Espectro de Infrarrojo de composites de PMMA-NTsC	53
Figura 4.13	Desplazamiento de grupos carbonilo en el espectro de Infrarrojo de películas de PMMA-NTsC	54
Figura 4.14	Espectro Raman de PMMA-NTsC	55
Figura 4.15	Composite de PMMA-NTsC al 0.1 (a), 0.3 (b) y 0.5 % en peso de NTsC (c)	56

Figura 4.16	Composito de PMMA-NTsC al 0.1 (a), 0.3 (b) y 0.5% en peso de NTsC (c)	57
Figura 4.17	SEM (corte transversal) de PMMA-NTsC al 0.5% en peso de NTsC	57
Figura 4.18	Posible esquema de reacción de enlace entre el PMMA y los nanotubos de carbono durante el proceso <i>in situ</i> de polimerización (Pantoja y col., 2013)	58
Figura 4.19	Análisis de Infrarrojo del CdS	58
Figura 4.20	Difractograma del sulfuro de cadmio	60
Figura 4.21	Microscopía óptica de CdS a 10x	61
Figura 4.22	Microscopía electrónica de barrido del CdS a 50 000x	62
Figura 4.23	FTIR de películas de PMMA con CdS. Las relaciones en peso para cada muestra de PMMA-CdS fueron de PNpA (80-20 %peso), PNpB (50-50 %peso) y PNpC (80-20 %peso)	64
Figura 4.24	Raman de películas de PMMA con CdS. Las relaciones en peso para cada muestra de PMMA-CdS fueron de PNpA (80-20 %peso), PNpB (50-50 %peso) y PNpC (80-20 %peso)	65
Figura 4.25	Difractograma de películas de PMMA con CdS. Las relaciones en peso para cada muestra de PMMA-CdS fueron de PNpA (80-20 %peso), PNpB (50-50 %peso) y PNpC (80-20 %peso)	66
Figura 4.26	MO de muestras de PMMA-CdS, donde PNpA es PMMA-CdS (80-20 %peso); PNpB es PMMA-CdS (50-50 %peso) y PNpC es PMMA-CdS (50-50 %peso)	67
Figura 4.27	SEM de muestras de PMMA-CdS, donde PNpA es PMMA-CdS (80-20 %peso); PNpB es PMMA-CdS (50-50 %peso) y PNpC es PMMA-CdS (50-50 %peso)	68
Figura 4.28	Curvas I-V de PMMA-CdS. Las relaciones en peso para cada muestra de PMMA-CdS se muestran a continuación, (a) PMMA, (b) PNpA (80-20 %peso), (c) PNpB (50-50 %peso) y (d) PNpC (80-20 %peso)	69
Figura 4.29	FTIR de PMMA-CdS-NTsC, donde todas las muestras contienen 0.5% en peso de NTsC y la matriz es PMMA-CdS al 80-20 %peso (PNpA5); 50-50 %peso (PNpB5) y 20-80 %peso (PNpC5)	71
Figura 4.30	Difracción de Rayos X de PMMA-CdS-NTsC, donde todas las muestras contienen 0.5% en peso de NTsC y la matriz es PMMA-CdS al 80-20 %peso (PNpA5); 50-50 %peso (PNpB5) y 20-80 %peso (PNpC5)	72
Figura 4.31	MO de PMMA-CdS-NTsC, donde todas las muestras contienen 0.5 % en peso de NTsC y la matriz es PMMA-CdS al 80-20 %peso (a); 50-50 %peso (b) y 20-80 %peso (c)	73
Figura 4.32	SEM de PMMA-CdS-NTsC, donde todas las muestras contienen 0.5% en peso de NTsC y la matriz es PMMA-CdS al 80-20 %peso (a, d y g); 50-50 %peso (b, e y h) y 20-80 %peso (c, f e i)	74
Figura 4.33	Curvas I-V de PMMA-CdS-NTsC, donde todas las muestras contienen 0.5% en peso de NTsC y la matriz es PMMA A-CdS al 80-20 %peso (PNpA5); 50-50 %peso (PNpB5) y 20-80 %peso (PNpC5)	75

Figura 4.34	Esquema propuesto de adición entre el PMMA, CdS y NTsC	77
Figura 4.35	Esquema transversal de una muestra de PMMA-CdS-NTsC con contactos de aluminio (Al)	78
Figura 4.36	Estructura formada a partir de un híbrido de CdS con NTsC	79
Figura 4.37	Distribución propuesta de CdS y NTsC en un dispositivo electrónico de PMMA-CdS-NTsC	81
Figura A.1	Espectroscopía de Infrarrojo de NTsC puros y NTsC tratados con AIBN	97
Figura A.2	XPS de NTsC puros (NTsC) y tratados con AIBN (NTsCI, NTsCII, NTsCIII)	99
Figura C1	Análisis químico elemental de PMMA-CdS (80-20 % peso)	102
Figura D1	Análisis Raman de PMMA-CdS-NTsC (PNpA5)	103
Figura E1	Soluciones inestables de nanotubos y CdS	104
Figura F1	Perfil de conductividad PMMA-NTsC al 0.5 % en peso de NTsC	105

## RELACIÓN DE TABLAS

		<b>Página</b>
Tabla 3.1	Variables analizadas y su efecto en la síntesis de materiales de MMA-NTsC	31
Tabla 3.2	Variables analizadas y su efecto en la síntesis de materiales de PMMA-CdS*	33
Tabla 3.3	Variables analizadas y su efecto en el depósito de las soluciones de PMMA-CdS y PMMA-CdS-NTsC	34
Tabla 4.1	Análisis químico de NTsC	49
Tabla 4.2	Posiciones Raman de muestras de PMMA-NTsC	55
Tabla A.1	Relación de intensidades entre las bandas D y G en muestras de NTsC-AIBN	96
Tabla A.2	Concentración en % atómico de NTsC puros (NTsC) y tratados con AIBN (NTsCI, NTsCII, NTsCIII)	97
Tabla B.1	Muestras de NTsC en un solvente polar (acetona) y en uno no polar (tolueno). “0 h” significa sin sonicación, mientras que en los demás casos el tiempo indicado se refiere una vez terminado el proceso de sonicación.	98

# NOMENCLATURA

AIBN	2,2'-azo-bis-isobutirilnitrilo
Al	Aluminio
BPO	Peróxido de benzoilo
Cd	Cadmio
CdS	Sulfuro de cadmio
DMF	N,N- dimetilformamida
eV	Electron-volt
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo
GPa	Gigapascales
I <sub>D/G</sub>	Relación de intensidades Raman de las bandas G y D
MMA	Monomero de metil metacrilato
MPa	Megapascales
MPA	ácido 3-mercaptopropionico
mV	Milivolt
nm	Nanómetros
NTsC	Nanotubos de carbono multicapa
NTsC I	NTsC con AIBN, relación 1:1
NTsC II	NTsC con AIBN, relación 1:3
NTsC III	NTsC con AIBN, relación 1:5
PbSe	Seleniuro de plomo
PMMA	Poli(metil metacrilato)
PMMA-CdS	Materiales de PMMA-CdS
PMMA-CdS-NTsC	Materiales de PMMA-CdS-NTsC
PMMA-NTsC	Materiales de PMMA-NTsC
PNpA	Materiales de PMMA-CdS (PMMA-CdS, 80-20 %peso)
PNpB	Materiales de PMMA-CdS (PMMA-CdS, 50-50 %peso)
PNpC	Materiales de PMMA-CdS (PMMA-CdS, 20-80 %peso)
PNpA5	Materiales de PMMA-CdS (PMMA-CdS, 80-20 %peso) y 0.5% en peso NTsC
PNpB5	Materiales de PMMA-CdS (PMMA-CdS, 50-50 %peso) y 0.5% en peso NTsC

PNpC5	Materiales de PMMA-CdS (PMMA-CdS, 20-80 %peso) y 0.5% en peso NTsC
rpm	Revoluciones por minuto
RSF	Factores de sensibilidad relativa para XPS
S	Azufre
SEM	Microscopía electrónica de barrido
u.a.	Unidades arbitrarias
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X

### **Letras griegas**

$\pi$	Enlaces tipo pi
$\sigma$	Enlaces tipo sigma
$\delta$	Vibración de estiramiento
$\nu$	Vibración de tensión

## *AGRADECIMIENTOS:*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de Maestría y Doctorado así como por el apoyo recibido a través de la beca mixta de Doctorado para llevar a cabo mi estancia de Investigación en Estados Unidos.*

*A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, lugar en donde he adquirido los pilares básicos de mi formación.*

*Y por tercera ocasión, mi agradecimiento a mi asesor el Dr. Horacio González Rodríguez, gracias por ser nuevamente mi guía para la realización de un trabajo de esta naturaleza, el cual con su ayuda y valiosas observaciones he podido concluir satisfactoriamente. Gracias por toda su paciencia, enseñanzas, valiosos consejos, búsqueda de medios económicos para desarrollar el proyecto y muy en especial, por todo su apoyo incondicional que siempre me ha brindado desde la tesis de licenciatura pasando por la de maestría hasta esta de doctorado. Le agradezco la confianza que siempre me tuvo para trabajar en este proyecto y el impulso que me dio para que aprendiera a ser independiente en este proceso de enseñanza.*

*Al Dr. Juan Francisco Pérez Robles del CINVESTAV Unidad-Querétaro asesor también de este trabajo. El “jefe” como de cariño lo llamamos en el CINVESTAV, mil gracias por abrirme las puertas de este Centro de Investigación, por su apoyo económico, por aceptarme para trabajar en este gran proyecto e impulsarme en el área de la investigación. Le agradezco todos sus valiosos consejos, además de bromas y palabras de aliento que hicieron muy agradable mi paso por el CINVESTAV. Su colaboración, vinculación con otros investigadores y aporte a este trabajo además de su apoyo económico a través de becas ha sido muy importante para su culminación. Jefe, de nuevo muchas gracias.*

*Al Dr. Manuel Quevedo López de la Universidad de Texas en Dallas, una guía en este trabajo, muchas gracias por sumarse a este esfuerzo a través de su asesoría que ayudó a concluir la última parte de este proyecto, muchas gracias por aceptarme y brindarme en todo momento su ayuda durante mi estancia en esta Universidad. Trabajar con su equipo de trabajo fue una grata experiencia a través de la cual pude relacionarme con otros proyectos y conocer trabajos de otros compañeros y profesores, usar nuevos equipos y ser parte de una nueva forma de trabajo, todo ello se ha sumado a mi formación además de enriquecer mi trabajo de Doctorado. Le agradezco su apoyo a través de su proyecto de CONACYT.*

*A todos los miembros de la mesa sinodal Dres: Horacio González Rodríguez, Juan Francisco Pérez Robles, Javier Lara Romero, Jaime Espino*

*Valencia y Mariana Ramos Estrada, por todas las observaciones y aportaciones realizadas a este trabajo las cuales han sido muy importantes para enriquecerlo.*

*A todos mis maestros de la Facultad de Ingeniería Química de la UMSNH, así como de la División de Estudios de Posgrado de esta Facultad. Gracias por ser una parte esencial en mi formación tanto de índole académica como personal.*

*A la Coordinación de la Investigación Científica (CIC) de la UMSNH- proyecto 20.3 por el apoyo económico otorgado, que facilito el desarrollo de este trabajo.*

*Al Centro de Investigación y de Estudios Superiores del Politécnico Nacional (CINVESTAV)-Unidad Querétaro, por brindarme la oportunidad de llevar a cabo gran parte de este proyecto así como por el apoyo económico brindado a través del Dr. Juan Francisco Pérez Robles.*

*Al equipo del Dr. Pérez del CINVESTAV encabezado por: Luzma, Adriana, Sara, Nayibe, Vladimir, Ildelfonso, Carlitos y Andrés, quienes siempre me echaron porras, compartieron muchos momentos y charlas agradables durante mi estancia en este Centro de Investigación.*

*A todos los amigos y compañeros de UT Dallas, Ana, Marcela, Rocío, Martha, Maribel, Angy, Erika, Juan Carlos, Jesús Alberto, Victor, Gerardo, Jesús Javier (Harry), Martín (Batito), Rodolfo y demás compañeros que se sumaron para que fuera muy agradable mi estancia en esta Universidad. Muchas gracias por sus comentarios, amistad y ayuda.*

*Al Dr. Santos Jesús Castillo y M.C. Roberto Mora Monroy del Departamento de Investigación en Física (DIFUS) de la Unidad Regional Centro de la Universidad de Sonora, por su ayuda para llevar a cabo la caracterización de la mayoría de mis materiales a través de la técnica de XPS.*

*A los auxiliares de investigación del CINVESTAV Unidad-Querétaro M.C. Luz María Reyna Avilés Arellano, I.Q. María del Carmen Delgado Cruz, Agustín Galindo Sifuentes, Ing. Eleazar Urbina Álvarez, M.C. Reina Araceli Mauricio Sánchez, Ing. Alfredo Muñoz Salas, Ing. Fco. Rodríguez Melgarejo, M.T. Rivelino Flores Farías, Q.A. Martín Adelaido Hernández Landaverde por todo el apoyo técnico otorgado para la caracterización de mis materiales.*

*Al Dr. Yevgen Prokhorov Federovitch del CINVESTAV Unidad-Querétaro por su ayuda para llevar a cabo las mediciones eléctricas por la técnica de impedancia.*

*A los Doctores: Carlos Velasco Santos y Ana Laura Martínez Hernández del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la UNAM campus Juriquilla, muchas gracias por la aportación de los nanotubos de carbono.*

*Al Dr. Bartolo Pascual Pérez, profesor del CINVESTAV-Mérida por aceptarme en este Centro de Investigación en una pequeña estancia. Su ayuda y experiencia en los análisis de XPS han soportado significativamente este trabajo de tesis.*

*A la M.C. Silvia Torres Rincón y Dra. Silvia Guadalupe Solís Rosales de CIQA-Salttillo por su valiosa ayuda para llevar a cabo la medición de los pesos moleculares de mis películas.*

*A todos mis amigos y compañeros del Posgrado en Ingeniería Química por compartir momentos y experiencias gratas e inolvidables en esta nueva etapa de formación.*

*Una vez más a todas aquellas personas que han aportado algo en mi vida y en la realización de esta tesis.*

*A todos ustedes muchas gracias*

*Tengamos un ideal. Amémoslo,  
cultivémoslo. Preparémonos para obtenerlo  
y tarde o temprano, si tenemos constancia,  
y un corazón entusiasta DIOS suscitará una  
circunstancia tal vez imprevista y que parecía  
poco probable, que hará explotar la chispa de la  
gran ocasión. Y obtendremos nuestro ideal.*

*S. Juan Bosco*

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

En este capítulo se plantean las generalidades del proyecto, los objetivos que se persiguen, la justificación, el alcance así como la hipótesis de la cual parte el presente trabajo.

### 1.1 Generalidades

Actualmente uno de los campos de gran impacto en el avance tecnológico, se encuentra vinculado al estudio de materiales que impulsan el desarrollo de dispositivos electrónicos como son las pantallas delgadas, diodos, baterías, transistores, chips, celdas solares, detectores, entre otros (Thambidurai y col., 2010; Bansal y col., 2012; Yan y col., 2012; Ramos y col., 2013).

Desde hace un par de años, los dispositivos electrónicos se han fabricado con base en el silicio y compuestos de los grupos III-VI de la tabla periódica como son los sulfuros, seleniuros y algunos óxidos. Sin embargo, ha ido en aumento la búsqueda por diseñar materiales con compuestos de bajo costo, donde además se mejoren las propiedades ópticas, eléctricas, morfológicas y estructurales para aplicaciones que hasta hace algunos años no eran tan convencionales, como por ejemplo el desarrollo de películas y pantallas ultra delgadas, semitransparentes y flexibles (Yu y col., 2010, Biryukov y col., 2011).

Dentro de estos materiales semiconductores se encuentran los nanotubos de carbono y el sulfuro de cadmio, los cuales presentan propiedades eléctricas y fotoeléctricas interesantes desde la forma en la que la corriente eléctrica puede fluir a través de estos compuestos (Yubin y col., 2011; Hongbian y col., 2012; Zarubanov y col., 2012).

La naturaleza conductora de los nanotubos de carbono se encuentra asociada al movimiento de carga eléctrica a través de sus estructuras, pudiendo ser ésta continua al contar con nanotubos enlazados entre sí o muy próximos, mientras que en el caso del CdS, aparte de ser un material conductor, esta propiedad se incrementa con la incidencia de un haz de luz, el cual promueve la generación de pares hueco a través de los cuales los

electrones puedan pasar de la banda de valencia a la banda de conducción (Dumbrava y col., 2010; Biryukov y col., 2011; Zarubanov y col., 2012).

En algunos trabajos como los reportados por Feng y col., 2010 y Kim y col., 2011, se señala que la formación de partículas híbridas de nanotubos de carbono y CdS resulta interesante ya que favorece el proceso de conducción al ser posible la conexión de los nanotubos de carbono entre sí con las partículas de CdS o bien que éstos queden muy próximos, creando canales continuos por donde pueda fluir la corriente eléctrica donde además, la incidencia de un haz de luz sobre estos materiales aporta un incremento en la conductividad derivado de la generación y recombinación de pares huecos en el sulfuro de cadmio.

Existen algunos trabajos basados en la síntesis de materiales de nanotubos con partículas semiconductoras como CdS. En el área de la medicina, se ha buscado sintetizar nanopartículas de CdS funcionalizadas para poder anclarlas a los nanotubos e inhibir células cancerosas (Madani y col., 2013). En el caso de aplicaciones electrónicas, estos materiales han sido obtenidos al adicionar nanotubos funcionalizados u oxidados a los precursores de CdS o bien decorando nanotubos con partículas de CdS funcionalizadas (Feng y col., 2010; Kim y col., 2011).

En la mayoría de los estudios de síntesis de CdS con nanotubos, no se tienen películas continuas, sólo forman polvos o soluciones debido a que se tiene un problema importante que radica en que estos compuestos tienden a formar aglomerados, superficies heterogéneas o separaciones de fases cuando se trata de formar películas o realizar depósitos sobre algún sustrato.

Debido a lo anterior, resulta interesante estudiar el efecto de adicionar nanotubos y partículas de sulfuro de cadmio a una matriz de PMMA que permita formar una película continua con una superficie uniforme, en donde además sea posible dispersar a los nanotubos y al sulfuro de cadmio con futuras aplicaciones en el área de la electrónica.

En la síntesis de estos materiales, se ha planteado encontrar una ruta que involucre el uso de sonoquímica y polimerización *in situ* a través de los cuales sea posible dispersar homogéneamente a los NTsC y CdS en el PMMA, generando principalmente una mayor respuesta de corriente eléctrica en comparación con compuestos que solo tienen NTsC (PMMA-NTsC) o solo CdS (PMMA-CdS).

Finalmente, una vez obtenidos los materiales de PMMA-CdS-NTsC y analizados por espectroscopía de Infrarrojo, Raman y UV-visible así como microscopía óptica y electrónica, difracción de Rayos X, se diseñará un dispositivo eléctrico que permita obtener como es el perfil de corriente eléctrica comprado con el resultado obtenido en materiales de PMMA-CdS y PMMA-NTsC.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo general

Desarrollar una nueva ruta de síntesis que combine el proceso de sonoquímica y polimerización *in situ* que permita dispersar homogéneamente NTsC y CdS en el PMMA, otorgando características conductoras a una matriz dieléctrica debido a las propiedades eléctricas y fotoeléctricas provenientes de los NTsC y CdS.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Determinar el umbral de percolación de composites de PMMA-NTsC y analizar sus propiedades a través de FT-IR, Raman, XRD y SEM.
- Fabricar un dispositivo semiconductor aplicando películas uniformes de PMMA-NTsC, PMMA-CdS y PMMA-CdS-NTsC utilizando contactos de aluminio para realizar pruebas eléctricas.
- Analizar y caracterizar materiales de PMMA-CdS y PMMA-CdS-NTsC a partir FT-IR, Raman, SEM y pruebas eléctricas, que permitan comparar como se comportan estos materiales con y sin la presencia de NTsC.
- Proponer un esquema de unión en los materiales de PMMA-NTsC y PMMA-CdS-NTsC a través del cual se pueda explicar el comportamiento eléctrico observado.

### 1.3 Justificación

En el desarrollo de materiales con aplicaciones fotoelectrónicas (materiales conductores y fotodetectores), se busca contar con materiales que tengan una fase continua sin partículas aglomeradas y que además las propiedades eléctricas sean homogéneas para poder tener aplicación en el área de la electrónica.

Entre los nanomateriales que pueden ser usados como fotoconductores, se encuentra el sulfuro de cadmio (CdS) y los nanotubos de carbono (NTsC). Ambos compuestos presentan la desventaja de crear cúmulos cuando son depositados sobre algún sustrato, lo anterior ocasiona la formación de zonas ricas y pobres de estos compuestos en el sustrato, condición que afecta negativamente sus propiedades eléctricas (conductividad y flujo de corriente) al no contar con un medio continuo por donde pueda fluir la corriente eléctrica sin obstáculo.

La incorporación de sulfuro de cadmio y nanotubos de carbono en una matriz como el poli(metil metacrilato) (PMMA), a partir de una ruta propuesta que combina la polimerización *in situ* y la sonoquímica, permitirá aprovechar las propiedades eléctricas de estos nanocompuestos al generar un material con nanotubos y sulfuro de cadmio homogéneamente dispersos en la matriz, creando además con la ayuda del PMMA películas delgadas con superficies continuas y de baja rugosidad, de tal forma que estos materiales dispersados en esta matriz presenten un potencial uso como materiales fotoconductores.

#### 1.4 Hipótesis

La incorporación de compuestos semiconductores como el CdS y NTsC en una matriz de PMMA, permitirá incrementar la conductividad en este polímero. Estos materiales serán obtenidos a partir de una ruta propuesta que involucre el proceso de sonoquímica y la polimerización *in situ*, que favorecerá una dispersión homogénea del CdS y NTsC en el PMMA. Lo anterior puede ser posible a partir de una apertura de los enlaces  $\pi$  a través de los cuales se pueden unir los NTsC y el PMMA, en el caso del CdS se espera que durante el movimiento constante generando durante el proceso de sonoquímica se inhiba la aglomeración de este compuesto facilitando su dispersión en el polímero.

### **1.5 Alcance**

En este proyecto se estudia el efecto de la adición de partículas de CdS y NTsC en el PMMA para sintetizar un material de PMMA-CdS-NTsC con superficie continua a partir de una ruta propuesta con la que será posible dispersar homogéneamente a las partículas de CdS y NTsC en este polímero. Estos materiales serán obtenidos usando tres matrices diferentes de PMMA-CdS (80-20, 50-50 y 20-80% en peso) manteniendo un porcentaje constante del 0.5% en peso de NTsC en cada una de ellas, así mismo se obtendrán materiales de PMMA-CdS y PMMA-NTs usando las mismas relaciones en peso. Una vez obtenidos estos materiales, se estudiará y comparará sus grupos funcionales, patrón de difracción de rayos X, morfología y flujo de corriente eléctrica a partir de espectroscopía de infrarrojo, Raman, difracción de rayos X, ultravioleta-visible (UV-Vis), microscopía óptica y de barrido así como curvas de corriente-voltaje respectivamente.

## CAPÍTULO 2

### MARCO TEÓRICO

En este capítulo se hace una breve descripción de los semiconductores y principales aplicaciones, películas semiconductoras y tipos que incluyen materiales de poli(metil metacrilato (PMMA), sulfuro de cadmio (CdS) y nanotubos de carbono (NTsC). Finalmente se indican las técnicas de caracterización empleadas.

#### 2.1 Semiconductores

En la naturaleza existen diferentes tipos de materiales, cada uno de ellos con propiedades, estructura y características propias. A partir de estas diferencias es posible encontrar materiales que se comportan como aislantes, conductores y semiconductores.

Los materiales aislantes o dieléctricos, no permiten el paso de la corriente eléctrica tal como lo es la madera, el vidrio, algunos polímeros, etc. Mientras que los conductores (algunos metales) presentan el efecto contrario, ofrecen poca resistencia al paso de la misma. Por otro lado, los materiales semiconductores presentan la particularidad de conducir o no conducir la corriente dependiendo del medio o bajo circunstancias específicas, por ejemplo, incidencia de una fuente de luz, temperatura, campo eléctrico, etc.

Debido a lo anterior todos los materiales clasificados como semiconductores han cobrado una gran importancia en el área de la electrónica (Britt y col., 1993; Schulmeyer y col., 2004).

#### 2.2 Clasificación de semiconductores usados en la electrónica

Los semiconductores se pueden clasificar de acuerdo a los elementos que lo componen o mediante la presencia de impurezas en el material. Es así como se tienen dos tipos, semiconductores simples, formados por un solo elemento, como son el silicio y el

germanio. El otro tipo son los semiconductores compuestos, que como su nombre lo dice se forma de varios elementos, llegando a presentarse como binarios ( $\text{CdS}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{ZnS}$  etc.), ternarios ( $\text{CdInTe}$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ , etc) o cuaternarios ( $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ ).

Otra manera de clasificar los semiconductores radica en el tipo de conducción, llegando a ser semiconductores de tipo intrínseco y extrínseco. Los primeros de ellos poseen una banda de energía prohibida lo suficientemente pequeña para que fuentes de energía externas como el calor o la luz provoquen la transición de sus electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC).

Los semiconductores extrínsecos son aquellos que poseen impurezas con un número de valencia distinto al material que los contiene, esto da como resultado que se clasifiquen a su vez como tipo “n” y tipo “p”. Los denominados tipo n, son aquellos donde las impurezas presentan una valencia mayor que provoca la existencia de un exceso de electrones los cuales no forman parte de un enlace, por lo tanto estos electrones requerirán una menor cantidad de energía para pasar a la banda de conducción. Los semiconductores de tipo n, recibe el nombre debido a que a temperatura ambiente el número de electrones es mayor que el número de huecos y la conducción se produce principalmente por medio de estos huecos.

En cambio en los semiconductores tipo p, a temperatura ambiente existen más huecos que electrones y la conducción se produce principalmente por medio de electrones.

Otra clasificación de estos materiales radica en el hecho de que pueden presentar una estructura cristalina o amorfa, que da como resultado diferentes tipos de empaquetamiento y fuerzas entre los átomos. En las capas que se encuentran cercanas al núcleo en un átomo, los electrones están fuertemente ligados a éste, presentando una fuerza de atracción importante. Mientras que en las capas alejadas ocurre lo contrario, los electrones se encuentran débilmente ligados siendo propensos a presentar intercambios electrónicos (transiciones electrónicas) entre las últimas capas que da lugar a la formación de diferentes niveles o bandas de energía como a continuación se explica.

### **2.2.1 Teoría de bandas**

La teoría de bandas representa una explicación del comportamiento de los materiales aislantes, conductores y semiconductores, en donde generalmente el interés se

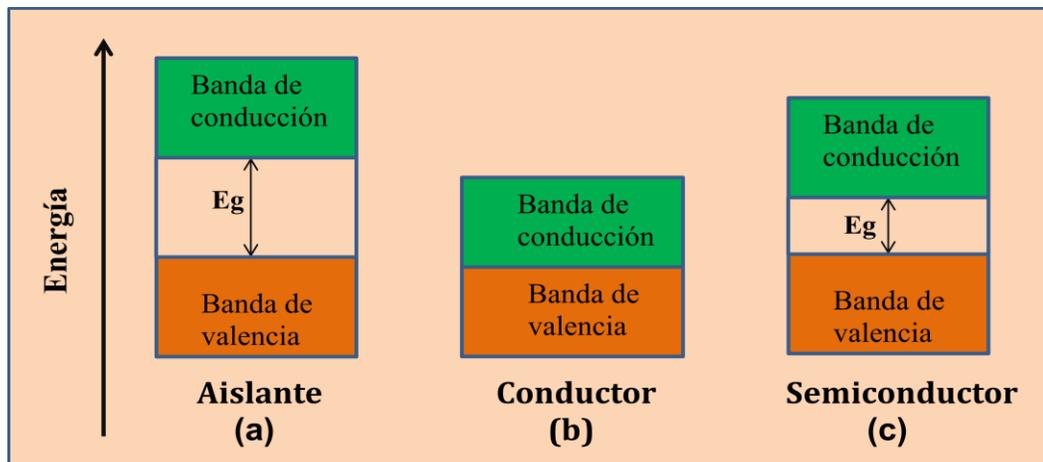
centra en tres bandas: la banda de valencia, la banda de conducción y una banda vacía.

En la banda de valencia los electrones situados en ella, se pueden transferir sin dificultad de un átomo a otro formando iones que se atraen debido a la diferente carga que poseen, o bien estos electrones pueden llegar a ser compartidos por varios átomos llegando a formar moléculas.

En contra parte, en la banda de conducción, los electrones están desligados del núcleo, de tal forma que se podría considerar que todos los electrones en esta banda están compartidos por todos los átomos del sólido por donde pueden desplazarse sin dificultad (Britt y col., 2001; Schulmeyer y col., 2004).

En la Figura 2.1 se muestran los diagramas de bandas, como ya se menciono anteriormente, las bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y según su grado de ocupación contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos.

En el semiconductor puede ocurrir que se tengan bandas parcialmente llenas que contienen electrones y niveles de energía desocupados, y al momento de aplicar un campo eléctrico los portadores (electrones) ganan energía por la presencia de este campo contribuyendo a la conductividad eléctrica del material. Así mismo, se tiene que la magnitud de la brecha de energía (gap) que separa al nivel de energía de banda ocupado más alto (o valencia) y al nivel desocupado más bajo de banda (o conducción) es lo que diferencia a un semiconductor de un aislante y se le conoce como banda de energía prohibida ( $E_g$ ).



**Figura 2.1** Bandas de energía en los materiales.

## **2.3 Aplicaciones de materiales semiconductores**

Actualmente no hay materiales que hayan cobrado tanta importancia en nuestra vida diaria como los semiconductores, esto se debe a la capacidad de controlar su conductividad, usándose en la elaboración de dispositivos (diodos, transistores, termistores, etc.) los cuales son parte esencial como componentes de aparatos electrónicos que se usan en la vida cotidiana (celulares, computadoras, tabletas, televisores, calculadoras etc).

### **2.3.1 Fotoconductores**

El funcionamiento de un fotoconductor o fotodetector se encuentra basado en la conversión de la luz que se hace incidir sobre una muestra en una señal eléctrica, o recoger los fotones incidentes en el detector con la menor reflexión posible extrayendo de un modo eficiente los electrones libres resultantes.

Cuando se añade suficiente energía por cualquier medio a un material, los electrones de valencia pueden llegar salir de ésta y estar como electrones libres circulando por todo el material. Por definición, un hueco es la ausencia de un electrón; por lo tanto, por cada electrón libre que se forma, se crea también un hueco libre por donde pueden saltar los electrones libres.

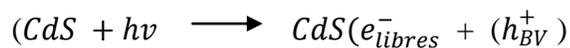
Existen dos tipos principales de detectores de luz, los térmicos y los fotónicos. El primer tipo de fotodetectores absorben (detectan) la energía de los fotones incidentes en forma de calor, con lo que se produce un incremento en la temperatura del elemento sensor que implica también un cambio en sus propiedades eléctricas como por ejemplo la resistencia. El cambio en esta propiedad eléctrica en función del flujo radiante recibido es lo que permite su medida a través de un circuito exterior.

La mayoría de los fotodetectores térmicos, resultan ser ineficientes y relativamente lentos como resultado de tiempo requerido para cambiar su temperatura, lo que los hace inadecuados para la mayor parte de las aplicaciones fotónicas.

Por otro lado, los detectores de tipo fotónico, no utilizan la energía del fotón en forma de calor, su funcionamiento está basado en el incremento de la energía de sus portadores de carga cuando se les hace incidir un haz de luz.

Dentro de los compuestos que se pueden utilizar como fotodetectores fotónicos se encuentra al sulfuro de cadmio, en donde la absorción de la luz por parte de estas partículas

causa la generación de electrones ( $e_{libres}^-$ ) en la banda de conducción y pares-huecos ( $h_{BV}^+$ ) en la banda de valencia, estos dos portadores contribuyen al aumento de la conductividad del material:



En un proceso de fotoconducción se encuentran involucrados varios pasos importantes:

- I. Absorción de radiación, el primer paso para la generación de carga es la absorción de una luz incidente.
- II. Generación de portadores de carga. Los grupos activos absorben la luz y son excitados formando pares electrón-hueco estrechamente unidos y estables.
- III. Inyección de portadores de carga. Es posible agregar portadores de carga (huecos producidos por falta de electrones) a los materiales por ejemplo colorantes, nanotubos de carbono los cuales ayudan a incrementar el flujo de corriente eléctrica.
- IV. Transporte de portadores de carga. Los portadores de carga se mueven a través del sistema bajo la influencia de un campo eléctrico. El transporte de portadores se puede entender entonces como un proceso de saltos por donde un hueco localizado en una zona salta a otra en presencia del campo eléctrico.
- V. Recombinación. Las fuerzas coulómbicas causan eventualmente la recombinación de los electrones libres y los huecos en sitios en el circuito formado.
- VI. Proceso de captura. Durante el tránsito, los portadores no se mueven a una velocidad uniforme sino que residen la mayor parte del tiempo en estados localizados (trampas) y sólo ocasionalmente son liberados de estas trampas para moverse en la dirección del campo aplicado. Estas trampas pueden describirse como superficiales o profundas. Las trampas superficiales son aquellas en las que los portadores de carga son liberados en el tiempo que dura un experimento, el proceso de captura es responsable de la movilidad extremadamente baja de los portadores de carga en la mayoría de los polímeros.

Principalmente, durante el transporte de portadores de carga se tiene que una mayor migración de energía contribuye a aumentar la eficiencia del proceso global de

fotoconducción. Una forma de aumentar esta capacidad fotoconductor, es con el incremento del contenido de partículas de sulfuro de cadmio, sin embargo, al tratar de depositar CdS sobre un sustrato para formar películas delgadas, este compuesto tiende a aglomerarse además de que no llega a formar una fase continua ya que se forman grietas o fisuras que no promueven un tránsito constante de corriente eléctrica.

## **2.4 Materiales semiconductores**

Existe una diversidad de materiales usados como semiconductores como el cadmio, germanio, silicio, zinc y sus derivados. También es posible encontrar algunos polímeros conductores como poliacetilenos, polianilina, polipirroles, politiofenos, polifluorenos, entre otros.

El tipo de semiconductor a usar depende de la aplicación electrónica, método y condiciones de síntesis, toxicidad y precio de precursores así como la forma de depósito de las películas que permita fabricar el dispositivo electrónico y medir su funcionamiento.

### **2.4.1 Películas y materiales semiconductores de polímeros-nanotubos de carbono**

Los nanotubos de carbono de naturaleza semiconductor, pueden llegar a incrementar las propiedades eléctricas (conductividad y flujo de corriente) de una matriz polimérica que no lo es. Lo anterior es debido a la conexión o proximidad entre los nanotubos en el interior del polímero una vez que estos han sido dispersados.

Dentro de los polímeros más utilizados como matriz de nanotubos se encuentran, PMMA (Jia y col., 1999), poli(estireno) (Kim y col., 2007), resinas epoxi (Gong y col., 2000), quitosano (Carson y col., 2012), derivados fluorados (Sekini y col., 2008), polímeros conductores (Huijuan y col., 2013) entre otros.

Sin embargo, en algunos casos la segregación de nanotubos de carbono en la matriz polimérica toma lugar inevitablemente durante o posterior a su síntesis. Lo anterior es debido a que la interacción entre la superficie de los nanotubos y las cadenas poliméricas es débil conduciendo a una baja dispersión que afecta las propiedades del material (Shang y col., 2009; Grady, 2010).

Algunos estudios muestran rutas alternas que mejoran la interacción entre los polímeros y los nanotubos de carbono, entre ellas se encuentran:

- a) Dopaje, funcionalización o mezclado de surfactantes con nanotubos (Barraza y col., 2002; Gong y col., 2000; Huang y col., 2011)
- b) Electrohilado (Bibekanda y col., 2006)
- c) Coagulación (Du y col., 2003)
- d) Técnicas de extrusión (Haggenmueller y col., 2003; Goh y col., 2003; Kim y col., 2011; Mc Glory y col., 2010)
- e) Polimerización *ex situ* (Yuen y col., 2008)
- f) Polimerización *in situ* (Pande y col., 2009; Park y col., 2005)

De todos estos métodos de síntesis, en el caso de algunos polímeros como el PMMA, la combinación de la polimerización *in situ*, iniciador y el uso de ultrasonido permiten una alta dispersión de los nanotubos en la matriz, ya que se modifican las paredes de los nanotubos a través de la apertura de los enlaces  $\pi$  promoviendo la dispersión de éstos en el polímero, dando como resultado una adición de tipo covalente y la formación de una fuerte interface entre ambos compuestos (Jia y col., 1999).

Dentro de las aplicaciones de composites de PMMA-NTsC se encuentran su uso como películas delgadas para la detección de vapores orgánicos como acetona, diclorometano y cloroformo, transistores orgánicos y películas transparentes conductoras (Philip y col., 2003).

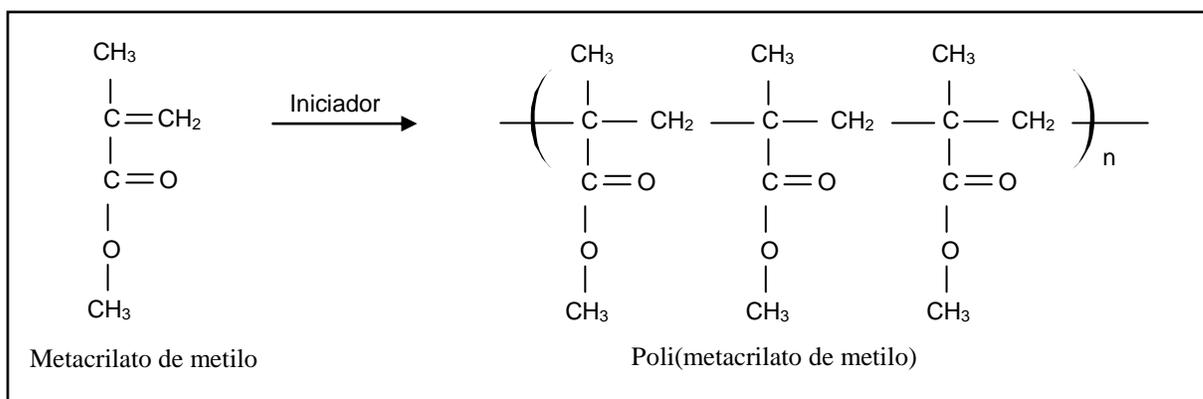
#### 2.4.2 PMMA

El PMMA es un importante termoplástico usado debido a su alta transparencia en la región visible, propiedades mecánicas importantes además de que presenta un bajo costo de procesamiento, resistencia química a medios alcalinos, ácidos así como a muchos reactivos inorgánicos, hidrocarburos alifáticos y solventes no polares (Wang y col., 2006; García y col., 2009). Es un polímero altamente resistente a los procesos de fotodegradación presentando gran estabilidad cuando se encuentra bajo la exposición del sol (Wang y col., 2006).

De acuerdo a las propiedades mecánicas que presenta el PMMA, se han encontrado valores medios de resistencia a la tracción de 55 MPa y compresión de 76 MPa, además de una resistencia a la abrasión considerada como moderada (Wang y col., 2006).

Dentro de las aplicaciones más usuales se pueden destacar como sustituto del vidrio por razones ópticas, lentes, elementos de luminotecnía, artículos de drenaje, sanitarios, decoración así como aparatos de laboratorio y medicina (Chaplin y col., 2006).

Una de las formas más comunes de sintetizar este polímero, es a través del mecanismo de adición que ocurre cuando los monómeros pueden unirse entre sí sin producir ningún producto intermedio. Este tipo de polimerización se encuentra basada en la producción de radicales libres a partir de la apertura de dobles enlaces de los grupos vinilo (C=C) debido a la participación del iniciador como se puede observar en la Figura 2.2.



**Figura 2.2 Síntesis del PMMA.**

### 2.4.3 Nanotubos de carbono

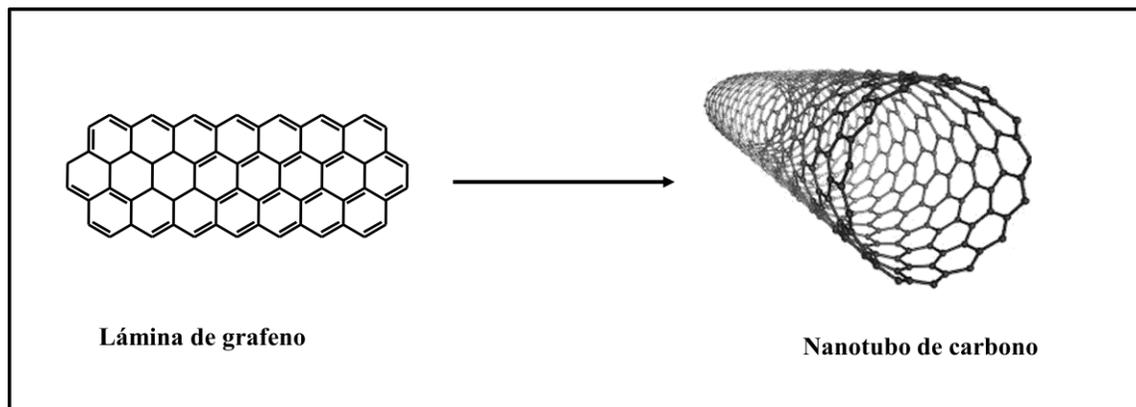
El carbono es uno de los elementos químicos presente en la mayoría de las compuestos y productos con los que nos relacionados cotidianamente. Este compuesto es capaz de enlazarse con la mayoría de los elementos más conocidos debido a su electronegatividad y afinidad electrónica. Lo anterior da lugar a una diversidad de enlaces y geometrías que originan la formación de diferentes isómeros estructurales, isómeros geométricos, enantiómeros, etc.

Las propiedades y la geometría de los compuestos en los que el átomo de carbono está presente, son debidas a la forma en la que el carbono puede enlazarse propiciando la

formación de dos tipos de enlaces, enlaces tipo sigma ( $\sigma$ ) y enlaces tipos pi ( $\pi$ ) (O'Connell y col., 2006).

Así mismo, la distribución electrónica en el átomo de carbono da lugar a diferentes tipos de hibridación. Actualmente se conocen cuatro de ellas: el diamante con una hibridación  $sp^3$  (arreglo tetrahedral), el grafito con una hibridación  $sp^2$  (arreglo hexagonal), los *fullerenos*  $sp^2$  (formas esferoidales) y los nanotubos de carbono con una hibridación  $sp^3$  y  $sp^2$  (formas cilíndricas).

Los nanotubos de carbono (NTsC) descubiertos por Sumio Iijima en 1991, se definieron hipotéticamente como el enrollamiento de una o varias láminas de grafito envueltas sobre sí mismas, tal como se muestra en la Figura 2.3.



**Figura 2.3 Representación esquemática del enrollamiento de una placa de grafeno para formar un nanotubo de carbono.**

Con el descubrimiento de los nanotubos de carbono, se dio un gran avance en la nanotecnología debido a que es posible contar con nanotubos de una, dos o una gran variedad de capas (nanotubos multicapa) y por las propiedades que presentan las cuales dependen en gran medida del número de capas al interior de éste, defectos en su estructura, la forma en la que el nanotubo se encuentra enrollado, el diámetro y su longitud.

Los nanotubos de carbono pueden presentar un modulo de Young axial entre 200 y 4000 GPa, resistencia a la flexión de 14 GPa y una resistencia a la compresion axial de 100 GPa (Lu y col., 1997; Wong y col., 1997; Salvetat y col., 1999).

Este tipo de compuestos pueden llegar a presentar propiedades electrónicas interesantes de naturaleza metálica o como semiconductores, haciendo posible crear dispositivos nanoelectrónicos, circuitos, sensores, etc (O'Connell y col., 2006).

Los nanotubos de carbono pueden tener propiedades magnéticas, comportándose como paramagnéticos (propiedad de alinearse los spines paralelamente a un campo magnético) o diamagnéticos (propiedad que consiste en repeler los campos magnéticos), dependiendo de la clase de quiralidad que éstos presenten. Estas características están directamente relacionadas con las técnicas de síntesis de estos materiales.

Dentro de las técnicas más utilizadas para producir nanotubos se pueden encontrar: descarga por arco eléctrico, ablación láser, pirólisis y deposición química en fase vapor.

a) Método de descarga por arco eléctrico

Esta técnica consiste en conectar dos barras de grafito a una fuente que es operada con un voltaje entre 20 y 50 volts bajo una presión de 400 Torr. Al producirse una chispa de corriente directa de 50 a 120 amperes entre estas dos barras, el carbono se evapora, condensándose una parte del mismo dando lugar a la formación de los nanotubos de carbono. Una de las desventajas de esta técnica es que no hay un control uniforme de la longitud de los nanotubos depositándose en formas y tamaños aleatorios.

b) Ablación láser

El proceso de ablación láser, fue desarrollada por investigadores de la universidad de Rice en Estados Unidos, al bombardear barras de grafito con pulsos intensos de láser usando como catalizadores: hierro, níquel, cobalto. Lo anterior les produjo nanotubos de pared sencilla.

Usando esta técnica se obtiene un rendimiento de hasta un 70% en peso de nanotubos generando además un buen control del diámetro y longitud de los nanotubos, sin embargo esta técnica es muy costosa debido al tipo de láser que se emplea.

c) Método de deposición química en fase vapor (CVD)

En este método se coloca en un horno tubular de cuarzo, un sustrato y sobre éste se deposita hierro, níquel, cobalto, etc (catalizador) para posteriormente hacer pasar precursores de carbono junto con un gas de arrastre (nitrógeno, helio, etc.) empleando temperaturas próximas a 600 grados centígrados. Bajo estas condiciones, los átomos de carbono provenientes del material usado como precursor, se pueden liberar y recombinar

dando lugar a la formación de los nanotubos. Las partículas del catalizador sirven como centro de crecimiento de los mismos nanotubos.

Una vez que los nanotubos han sido obtenidos, éstos pueden ser sometidos a diferentes procesos de limpieza como: tratamientos con ácidos, tratamientos térmicos, ultrasonido, purificación magnética, microfiltración, oxidación, etc. Estos procesos permiten remover impurezas o restos de catalizador además de separar a los nanotubos de otras formas indeseables (fulerenos o carbón amorfo).

#### d) Spray Pirolisis

Este método es una variante del método de CVD, ya que involucra la pirólisis de carbón alimentado así como la deposición de los nanotubos de carbono en el mismo horno una vez concluida la reacción. El método de pirólisis involucra la nebulización y rocío de una solución hidrocarburo/catalizador en un horno bajo temperaturas aproximadas a 600 °C, usando nitrógeno o argón principalmente como gas de arrastre y catalizadores de tipo metálico (hierro, níquel, cobre, etc).

El uso de cada una de estas técnicas, depende de las condiciones de síntesis, precursores, precio, uso de gases de arrastre, catalizador, cantidad y calidad de nanotubos producidos, impurezas, defectos en las paredes, entre otros factores.

### **2.5 Películas semiconductoras de polímeros-sulfuro de cadmio**

El sulfuro de cadmio es uno de los semiconductores que desde hace un par de décadas ha estado bajo estudio por su síntesis, los precursores y condiciones que se usan, la forma de depósito, el tipo de dispositivo eléctrico que se puede construir y su aplicación.

Derivado de la síntesis del CdS se tiene el problema de la dispersión en una matriz debido a la inestabilidad que presenta este compuesto al ser depositado en solución, ya que tiende a formar aglomerados.

Dentro de las matrices empleadas para dispersar al CdS, se pueden encontrar al SiO<sub>2</sub>, polímeros, partículas metálicas, bacterias, gotas, etc. En el caso de los polímeros, se ha observado que la incorporación homogénea de nanopartículas de sulfuro de cadmio en éstos, incrementa la conductividad del polímero debido a las propiedades fotoeléctricas que presenta el sulfuro de cadmio (Hullavarad y col., 2008; Biryukov y col., 2011; Sun y col., 2013).

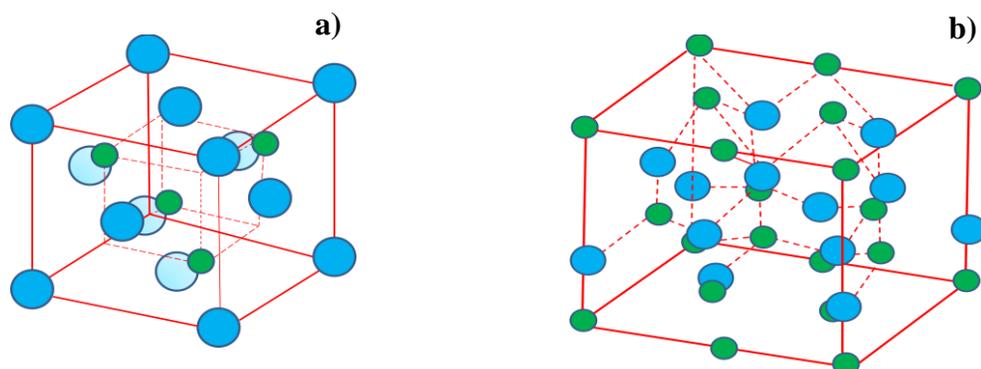
### 2.5.1 Sulfuro de Cadmio

El sulfuro de cadmio es un compuesto de color amarillo que presenta un punto de fusión relativamente alto (1750 °C), desde hace un par de décadas es considerado como un importante semiconductor tipo “n”. Se encuentra dentro del grupo II y VI de la tabla periódica presentando un ancho de banda prohibido de 2.42 electrón-volt, valor que corresponde con la región visible del espectro electromagnético, además de su coeficiente de absorción y alta fotosensibilidad (su conductividad aumenta cuando se incide una luz).

Estas características lo convierten en un candidato muy utilizado para aplicaciones fotoelectrónicas como detectores para láseres e infrarrojos, materiales ópticos, diodos emisores, equipos luminiscentes, catálisis fotoquímica, sensores de gases, celdas solares, materiales piezoeléctricos y como pigmento (Wang y col., 2005; Morales y col., 2006, Dumbrava y col., 2010).

El interés en el estudio del CdS, es debido a que este compuesto se puede sintetizar por diferentes métodos como hidrotérmicos/solvotérmicos, descomposición térmica, sol-gel, serigrafía, depósito por laser, spray pirólisis, depósito por laser pulsado, microondas, síntesis *in situ*, entre otros. Cada uno de ellos da como resultado nanopartículas, nanoesferas, nanocintillas o nanovarillas de diferentes espesores así como diferentes capas de material depositado (Wang y col., 2005; Morales y col., 2006; Hullavarad y col., 2008; Dumbrava y col., 2010). Dentro de esta clasificación, el método de síntesis *in situ* presenta ventajas respecto a los demás métodos en que es económico, simple de realizar, se lleva a cabo bajo condiciones de reacción ambientales y por el uso de solventes de baja toxicidad.

Por otro lado, a partir de algunas de estas rutas síntesis es posible obtener dos tipos de arreglos cristalinos en el CdS, uno de ellos es la fase cubica tipo blenda de zinc mientras que la otra es una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita. En la Figura 2.4 se muestran estas dos estructuras. Martínez y col., en el 2007 señalan que el buen funcionamiento de un semiconductor se encuentra ligado a propiedades importantes como su cristalinidad, estabilidad y tamaño homogéneo de las nanopartículas.



**Figura 2.4 Estructuras cristalinas del sulfuro de cadmio (las esferas azules representan al azufre y las verdes al cadmio). Estructura tipo blenda de zinc (a) Estructura tipo wurtzita (b)**

## 2.6 Síntesis de CdS con nanotubos de carbono

Se tienen reportados algunos trabajos relativos a la síntesis de partículas de sulfuro de cadmio con nanotubos de carbono, dentro de los métodos seguidos se tienen la descomposición térmica, deposición atómica, crecimiento de nanotubos decorados con partículas de CdS, modificación de superficies, plasma, síntesis *in situ*, entre otros (Shi y col., 2007; Paul y col., 2010; Kim y col., 2011) con aplicaciones tanto en la medicina como en la electrónica (Kim y col., 2011; Madani y col., 2013).

Paul y col., en el 2010 y Yubin y col., en el 2011 demuestran a partir de HRTEM que es posible decorar nanotubos con partículas de CdS, quedando éstas adheridas a las estructuras de los nanotubos y mejorando las propiedades ópticas y eléctricas en el híbrido formado. A partir de este estudio, encontraron por espectroscopía Raman algunos desplazamientos comparados con el espectro Raman que presentan los nanotubos puros y que fueron asociados a la transferencia de carga de las partículas de CdS con los nanotubos (Nath y col., 2003; Paul y col., 2010; Kim y col., 2011; Yubin y col., 2011).

En cada uno de los trabajos reportados de CdS con nanotubos de carbono, obtienen partículas compuestas, sin embargo no logran formar una película continua con estos elementos, debido a esta condición se ha buscado introducirlos a una matriz o bien formar una capa discontinua con estos materiales en un sustrato y luego adicionar diferentes capas

de otros materiales para poder formar dispositivos electrónicos (Feng y col., 2010; Okan y col., 2010).

## **2.7 Técnicas de caracterización**

Existen muchas técnicas de caracterización de materiales compuestos, el uso de cada una de ellas depende del tipo de compuesto que se tenga así como de la información que se requiere obtener del material a analizar, dando a conocer información importante acerca de las propiedades, estructura, morfología, composición y grupos funcionales presentes en los materiales analizados.

### **2.7.1 Difracción de Rayos X**

Esta técnica es conocida por sus siglas en inglés como XRD y permite obtener información sobre la estructura cristalina de un material, se fundamenta en la incidencia de un haz monocromático (de una sola longitud de onda) que al golpear la muestra a analizar, da como resultado que los Rayos X se dispersan en todas las direcciones. La mayor parte de la radiación dispersa por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, a veces ocurre que los Rayos golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos, condición que los refuerza y que es conocido como difracción.

La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido se encuentra en función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción.

### **2.7.2 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)**

La espectroscopía de infrarrojo (IR), es uno de los métodos más empleados para la investigación de la estructura de las moléculas así como el análisis de los grupos funcionales.

Cuando la radiación infrarroja penetra en un material puede ser absorbida por éste y estimular la vibración de los enlaces químicos presentes. Existe una correlación entre la frecuencia a la que una molécula absorbe radiación infrarroja y su estructura química. Esta correlación permite identificar la estructura de moléculas desconocidas a partir de su espectro de infrarrojo. Debido a lo anterior, esta técnica es ampliamente usada en

investigación y en la industria como una técnica simple y confiable para analizar compuestos en forma rápida.

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente  $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopía rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano ( $14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.

### 2.7.3 Espectroscopía Raman

Aunque tanto la espectroscopía Raman como la infrarroja estudian las vibraciones moleculares y en general los espectros obtenidos son similares, las dos técnicas son generalmente complementarias.

Las reglas de selección para ambas técnicas son diferentes; las reglas de selección para el infrarrojo requieren que la variación del momento dipolar no sea cero, mientras que la regla de selección para Raman nos dice que la polarizabilidad debe ser distinta de cero. De este modo aquellas vibraciones que sean activas en infrarrojo no lo serán en Raman, aunque lo contrario no siempre es cierto ya que puede ocurrir que la intensidad de una banda en Raman sea inapreciable y por tanto no se distinga, y tampoco se verá en espectroscopía de infrarrojo.

La espectroscopía *micro-Raman* es una técnica que sirve para estudiar modos vibratorios, rotatorios y otros de baja frecuencia de los compuestos químicos, es ampliamente utilizada para el análisis físico y químico de materiales, ya que permite el estudio no destructivo de las muestras.

La espectroscopía Raman se basa en la dispersión inelástica o la dispersión de Raman de la luz monocromática, generalmente de un láser en la región del visible cerca de infrarrojo o cerca de la gama ultravioleta.

El análisis mediante esta técnica se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$ . Una pequeña porción de la luz, es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de

frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia.

La luz que mantiene la misma frecuencia  $\nu_0$  que la luz incidente, se conoce como dispersión Rayleigh, y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. Mientras que la luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman.

#### **2.7.4 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X**

Es una técnica espectroscópica cuantitativa de superficies por medio de la cual se puede medir la composición elemental, fórmula empírica, estado químico y estado electrónico de los elementos existentes en un material. Los espectros XPS se obtienen irradiando al material con un haz de rayos-X.

Cuando un fotón de energía  $h\nu$  interacciona con un electrón en un nivel con cierta energía de ligadura, la energía del fotón se transfiere completamente al electrón con el resultado de la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética. El electrón emitido puede proceder de un nivel interno, o de una parte ocupada de la banda de valencia, pero en XPS la mayor atención se centra en los electrones de los niveles internos. Como no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de ligadura electrónica, la medida de las energías cinéticas suministra un análisis elemental, entonces el XPS mide simultáneamente la energía cinética y el número de electrones que escapan en los primeros 10 nm del material analizado. Para llevar a cabo esta técnica se requieren condiciones de ultra alto vacío (UHV).

#### **2.7.5 Microscopía óptica**

Los diversos elementos que existen en la naturaleza presentan tamaños, formas y composiciones distintas, la mayoría de ellos pueden verse a simple vista, mientras que otros

requieren de instrumentos especializados, ya que son materiales de dimensiones inferiores en los que no es posible observarlos directamente.

Este dispositivo ha sido de gran utilidad, sobre todo en los campos de la ciencia en donde la estructura y la organización microscópica es importante, incorporándose con éxito en investigaciones dentro del área de la química en el estudio de los cristales, en la física en la investigación de las propiedades físicas de los materiales, en la geología en el análisis de la composición mineralógica de algunas rocas, y por supuesto, en el campo de la biología, en el estudio de estructuras microscópicas de la materia viva, por citar algunas disciplinas de la ciencia.

Las propiedades que presenta un microscopio y que lo hacen un elemento valioso para caracterizar compuestos son: Poder de resolución, de ampliación, de penetración y capacidad para proporcionar imágenes de contornos de algunos nanómetros ya que presenta un límite de resolución de cerca de 200 nm (0.2  $\mu\text{m}$ ), límite que se debe a la longitud de onda de la luz (0.4-0.7  $\mu\text{m}$ ).

#### **2.7.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

El microscopio electrónico de barrido conocido como SEM por sus siglas en inglés "*Scanning Electron Microscopy*", es un dispositivo que emplea un haz delgado de electrones que barre la superficie de una muestra y forma la correspondiente imagen con los electrones retrodispersados o electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos por la muestra los cuales son colectados por detectores convirtiéndolos en señales que son enviados a una pantalla, produciendo la imagen correspondiente de la muestra. La resolución nominal de esta técnica es de 50, 000 x, es decir 50, 000 veces el tamaño de la muestra.

Cuando la muestra no es conductora, por ejemplo, cuando se trata de un material orgánico, la muestra debe ser metalizada con una pequeña capa de un metal conductor para facilitar esta emisión de electrones, lo anterior puede ser realizado con oro o con algún otro metal conductor.

### **2.7.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)**

El uso de la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), facilita el estudio a escala subnanométrica de cambios superficiales, daños, número de capas (por ejemplo en los nanotubos), longitud y diámetro que pueden llegar a presentar algunos materiales.

Esta técnica se basa en la iluminación de la muestra mediante un haz paralelo de electrones que pueden llegar a hacer difractados por el arreglo periódico de los átomos que forman parte del arreglo cristalográfico de la muestra. Estos haces son propagados en diferentes direcciones.

### **2.7.8 Análisis de energía por dispersión de rayos X**

Este tipo de análisis comúnmente conocido como EDAX por sus siglas en inglés (*energy dispersive x-ray analysis*), es usado para identificar la composición elemental de las muestras en una zona de interés. Esta técnica se encuentra generalmente integrada a un microscopio electrónico de barrido.

Durante los análisis EDAX, la muestra es bombardeada por un haz de electrones que al chocar con los átomos de la muestra, llegan a expulsar algunos electrones durante todo el proceso. El electrón expulsado de una capa interna, deja una posición vacante que puede ser ocupada por un electrón proveniente de una capa externa. La cantidad de energía liberada por el electrón transferido depende de la capa de la cual proviene, así como de la capa a la cual se va a transferir. Los átomos de cada elemento liberan una cantidad única de energía durante este proceso de transferencia, al cuantificar la cantidad de energía presente en los rayos X liberada por la muestra durante el proceso de bombardeo es posible establecer de que elemento son emitidos los rayos X.

### **2.7.9 Espectroscopía de impedancia eléctrica**

La técnica de espectroscopía de impedancia eléctrica es frecuentemente aprovechada en la caracterización de propiedades eléctricas de materiales amorfos, monocristalinos y policristalinos. Se emplea para evaluar las propiedades eléctricas de la

mayoría de sistemas en estado sólido, tales como electrolitos sólidos, algunas clases de cerámicos y materiales magnéticos (O'Connell, 2006).

También puede ser usada para investigar las dinámicas de la carga móvil, ambas en todo el material y en las regiones interfaciales de algunos materiales sólidos o líquidos con conductividad electrónica, iónica, semiconductor, o bien una mezcla de conductividad electrónica-iónica o con propiedades dieléctricas.

Las mediciones de impedancia son llevadas a cabo aplicando estímulos eléctricos sobre la muestra los cuales pueden ser corriente o voltaje en un intervalo de frecuencia, y por lo tanto la respuesta de la frecuencia del sistema es medida incluyendo las propiedades de almacenamiento y disipación. La impedancia eléctrica ( $Z$ ) es generalmente definida como la oposición total que un equipo o circuito ofrece al flujo de una corriente alterna (AC) a una frecuencia dada, y es representada como una cantidad compleja la cual es graficada mostrada sobre un vector plano (68).

Usualmente en el método estándar es aplicada una corriente sinusoidal como un voltaje de pequeña amplitud (desde 1 a 200 mV) y una sola frecuencia. Los datos obtenidos son expresados gráficamente en una gráfica conocida como diagrama de Bode o Nyquist

#### **2.7.10 Curvas corriente-voltaje (I-V)**

Una curva corriente tensión representa la salida eléctrica de un dispositivo fotoconductor, la cual se mantiene prácticamente constante dentro del intervalo de tensión de operación y, por lo tanto el dispositivo se puede considerar como una fuente de corriente constante en este intervalo.

La corriente y tensión a la cual opera el dispositivo fotovoltaico están determinadas por la radiación solar incidente así como por las características de la carga conectadas al mismo.

La conductividad en películas delgadas con fines eléctricos, es uno de los parámetros importantes a analizar en el estudio de las mismas. A través de éste es posible conocer su desempeño eléctrico y compararlo con algunos materiales estudiados con anterioridad o con compuestos estándar. Este análisis es sencillo de obtener siempre y cuando se tengan un estudio de corriente- voltaje (I-V).

Para generar este estudio, se debe depositar sobre estas películas una serie de contactos con tamaños definidos. En estos contactos se colocan las terminales o puntas de prueba de un equipo de caracterización eléctrica. El equipo se encuentra automatizado de tal manera que hacen circular barridos de voltajes a través de los contactos y al mismo tiempo se registra la corriente que pasa a través de los mismos. Con los datos recolectados se crea una gráfica del voltaje aplicado contra la corriente medida.

## CAPÍTULO 3

# METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

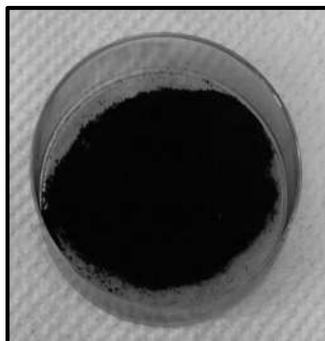
En este capítulo se describen los reactivos y solventes utilizados, la síntesis de los compuestos PMMA y CdS, así como de los materiales: PMMA-NTsC, PMMA-CdS y PMMA-CdS-NTsC. Así mismo, se presentan las técnicas y equipos de caracterización empleados en este trabajo.

### 3.1 Solventes y reactivos

Los solventes utilizados fueron: etanol, isopropanol, acetona, tolueno, N,N-dimetilformamida (DMF), agua destilada y agua desionizada. Los reactivos empleados fueron: nanotubos de carbono multicapa, metil metacrilato (MMA), 2,2'-azo-bis-isobutirilnitrilo (AIBN), peróxido de benzoilo (BPO), acetato de cadmio, sulfuro de amonio y ácido 3-mercaptopropionico.

### 3.2 Nanotubos de carbono multicapa (NTsC)

Los NTsC (Figura 3.1) fueron comprados de la empresa sunnano® y fueron utilizados tal y como se recibieron.



**Figura 3.1. Nanotubos de carbono en polvo.**

### **3.3 Purificación del iniciador (AIBN)**

El AIBN es uno de los iniciadores más usados para reacciones de polimerización de diversos monómeros entre ellos se encuentran los acrílicos. Este iniciador fue purificado al adicionar a un matraz 300 ml de metanol y 20 gramos de AIBN. Una vez que se disolvió el AIBN (sólido blanco) en el metanol, se sometió a un proceso de reflujo a una temperatura de 45 °C por 3 horas empleando agitación magnética a 30 rpm.

Al finalizar la etapa de reflujo queda una solución translúcida que se deja enfriar a temperatura ambiente para posteriormente promover la formación de cristales. Lo anterior se obtiene al poner esta solución en un baño de agua fría agitándola ligeramente con una varilla de vidrio para favorecer el crecimiento de los cristales.

Una vez que se han sedimentado la mayor cantidad de cristales, se filtran empleando un papel filtro de aproximadamente 5 micras de diámetro. Los cristales filtrados se sometieron a un proceso de secado en una estufa hasta obtener peso constante a una temperatura de 50 °C. Una vez que el material ha sido secado, se protege de la humedad y se guarda en un frasco de color ámbar para evitar su descomposición por la luz.

### **3.4 Preparación de muestras para analizar el efecto del AIBN en los NTsC**

100 mg de NTsC fueron mezclados con AIBN usando la siguiente proporción 1:1, 1:3 y 1:5 NTsC:AIBN en 10 mL de acetona, se utilizó ultrasonido al 95% de frecuencia por 5 minutos. Posteriormente las soluciones fueron secadas a 50 °C para eliminar el solvente.

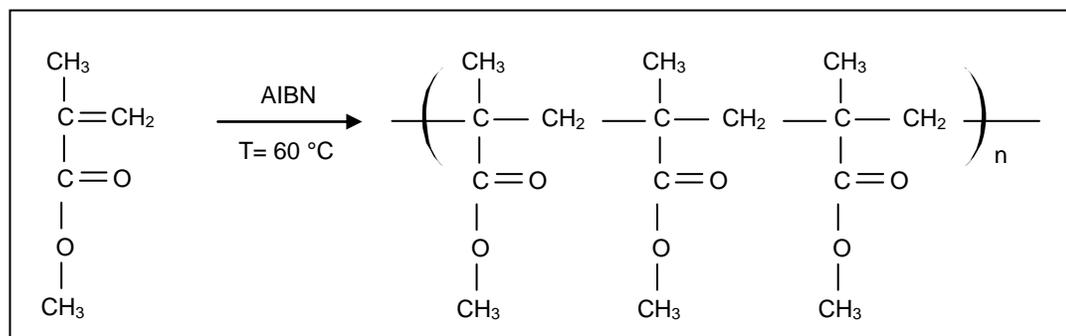
Los residuos de AIBN, que se pueden observar a simple vista debido a su color blanco fueron removidos al dispersar las muestras en metanol. Finalmente las soluciones

fueron decantadas y secadas a 50 °C hasta peso constante.

### 3.5 Síntesis del poli(metil metacrilato) (PMMA)

La síntesis para obtener el poli(metacrilato de metilo) (Figura 3.2), fue llevada a cabo en un reactor de vidrio de 100 ml, en donde se realizó una polimerización en masa a partir del monómero metacrilato de metilo (MMA), empleando como iniciador AIBN (PMMA:AIBN 99.5:0.5 % peso). Estos compuestos fueron adicionados al reactor junto con una barra magnética, posteriormente el reactor fue cerrado herméticamente.

Una vez sellado el frasco de reacción, fue colocado en un baño de aceite sobre una parrilla a una temperatura de 60 °C bajo una velocidad de agitación de 300 rpm durante 30 minutos.



**Figura 3.2. Esquema de reacción para obtener el PMMA.**

### 3.6 Síntesis del material PMMA-NTsC

Empleando dispersión mecánica y ultrasonido al 95% de frecuencia, se llevó a cabo la dispersión de los nanotubos en la matriz de PMMA. Este material fue sintetizado mezclando previamente el AIBN con los NTsC para posteriormente adicionar el MMA muy lentamente. Esta nueva solución fue sometida a ultrasonido por 5 minutos y calentada a 60 °C por una hora. Usando esta metodología se obtuvieron materiales de PMMA-NTsC al 0.1, 0.3 y 0.5 % en peso de nanotubos. Las condiciones de síntesis empleadas en esta sección fueron obtenidas a partir de las variables y condiciones que se muestran en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1 Variables analizadas y su efecto en la síntesis de materiales de PMMA-NTsC.**

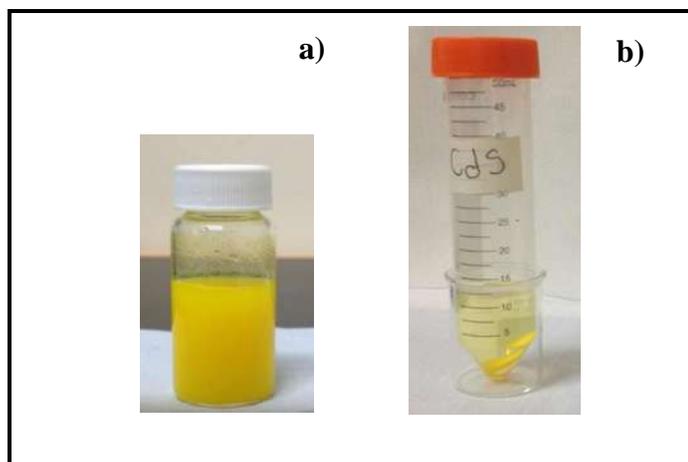
<b>Variables</b>	<b>Condiciones</b>	<b>Efecto</b>
Temperatura de polimerización (°C)	50	Disminuye la velocidad de polimerización.
	60	Buena integración.
	85	Polimeriza muy rápido.
Iniciador	BPO	Baja dispersión de NTsC en el PMMA.
	V-52	Baja dispersión de NTsC en el PMMA.
	AIBN	Buena dispersión de NTsC en el PMMA.
Solvente	Tolueno	Dispersa homogéneamente los NTsC (no fue usado debido a su toxicidad).
	DMF	Dispersa homogéneamente los NTsC (no fue usado debido a que su temperatura de ebullición afecta lo homogeneidad de la superficie de las películas).
	Acetona	Dispersa homogéneamente los NTsC. Solvente medianamente tóxico. Se obtienen películas con superficies de baja rugosidad.

### 3.7 Síntesis del CdS

Para la obtención de las partículas de CdS se prepararon soluciones 1 M de acetato de cadmio, 1 M de sulfuro de amonio y 0.1 M de ácido 3-mercaptopropionico, estas soluciones fueron adicionadas a un reactor y se mantuvieron en agitación constante por 1 hora a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución resultante fue centrifugada por 10 minutos a 10, 000 rpm. En las Figuras 3.3a y 3.3b se muestra una solución de CdS previa a

centrifugar y el sólido que queda una vez que ha concluido el proceso de centrifugado (el color amarillo fuerte es muy característico de este compuesto).

Una vez centrifugado el CdS, se decanta la solución (residuos de agua y material sin reaccionar) y la torta húmeda de partículas de CdS fue disuelta en acetona empleando ultrasonido de alta frecuencia por 5 minutos.



**Figura 3.3. Solución de CdS una vez finalizada la síntesis (a) sin centrifugar (b) centrifugada.**

### 3.8 Síntesis de CdS

En la síntesis de materiales de PMMA-CdS se analizaron diferentes rutas que favorecen la estabilidad y dispersión homogénea de las partículas de CdS en el PMMA. En la Tabla 3.2 se muestran las variables analizadas. A partir de este análisis se muestra la metodología seguida que conduce a una mejor estabilidad y dispersión del CdS en el PMMA.

Una vez sintetizadas y dispersadas las partículas de CdS en acetona a partir de la ruta mostrada en la sección 3.7, fueron adicionadas al monómero de MMA y posteriormente se adicionó el iniciador (AIBN). Esta reacción se mantuvo en agitación constante a 60 °C por una hora. Trascurrido este tiempo la solución de MMA-CdS fue sometida a ultrasonido por 5 minutos. Empleando esta metodología se obtuvieron materiales de PMMA-CdS al 80-20, 50-50 y 20-80% en peso.

A partir de cada una de estas soluciones se hicieron depósitos en sustratos de vidrio y silicio.

**Tabla 3.2 Variables analizadas y su efecto en la síntesis de materiales de PMMA-CdS\*.**

<b>Precusores de Cd/S/agente acoplante</b>	<b>Efecto</b>
Acetato de cadmio/tiourea/---	Pobre estabilidad de las partículas de CdS en el monómero (MMA).
Cloruro de cadmio/tiourea/citrato de sodio	Las partículas de CdS sedimentan rápidamente.
Acetato de cadmio/sulfuro de sodio/---	Las partículas de CdS sedimentan lentamente.
Acetato de cadmio/sulfuro de amonio/ácido 3-mercaptopropionico	La estabilidad de las partículas se mantiene por un largo periodo de tiempo.

\*Se utilizaron condiciones de síntesis de partículas de CdS estudiadas y obtenidas por otros estudiantes de la Universidad de Texas en Dallas.

### 3.9 Síntesis de materiales de PMMA-NTsC-CdS

En la síntesis de estos materiales se analizó el efecto de incorporar el CdS y NTsC en este material a fin de obtener una mejor estabilidad entre estos compuestos y generar materiales con CdS y NTsC distribuidos homogéneamente en el PMMA.

A partir de la síntesis que mostró una mejor estabilidad entre los NTsC y el CdS, se obtuvieron materiales de PMMA-CdS-NTsC empleando una matriz de PMMA-CdS de 80-20, 50-50 y 20-80% en peso, empleando sólo un 0.5% en peso de NTsC para cada matriz de PMMA-CdS ya que en los materiales de PMMA-NTsC, se encontró que el umbral de percolación en este material se encuentra alrededor del 0.5% en peso de NTsC.

De acuerdo al volumen total requerido de PMMA para generar cada una de las matrices de PMMA-CdS, se adicionó la mitad de MMA a un reactor y posteriormente se le adicionaron partículas de CdS disueltas en acetona obtenidas previamente tal como se detalla en la sección 3.7. La nueva solución se mantuvo en agitación magnética a 60 °C por

1 hora. Posteriormente se adicionó el iniciador y se mantuvo la reacción en agitación por una hora a la misma temperatura. Transcurrido este tiempo, se llevó la solución a ultrasonido al 95% de frecuencia, donde se le adicionó lentamente una solución de NTsC con AIBN (relación en peso de 1:2 NTsC:AIBN) en acetona.

### 3.10 Limpieza y depósito en los sustratos

Las soluciones sintetizadas fueron depositadas sobre vidrio (*conrning®*) y silicio. Previo a cada uno de los depósitos, cada sustrato fue lavado usando baño ultrasónico por 10 minutos sumergiendo cada sustrato en tres solventes diferentes en el siguiente orden: acetona, isopropanol y agua desionizada. Finalmente cada sustrato fue secado con nitrógeno. Posteriormente a la etapa de lavado-secado del sustrato, se depositó la solución sintetizada por las técnicas descritas en la Tabla 3.3. Las condiciones que muestran una mejor uniformidad del material depositado (sin burbujas) en estos sustratos, fueron por la técnica del goteo sin dilución y secadas a una temperatura de 45 °C por 4 horas.

**Tabla 3.3 Variables analizadas y su efecto en el depósito de las soluciones de PMMA-CdS y PMMA-CdS-NTsC.**

Tipo de depósito	Temperatura de secado (°C)	rpm/tiempo de giro (s)	Defectos en la película
Depósito por giro	30	4000/30	Se cubren sólo algunas aéreas del sustrato
	30	4000/60	Se cubren sólo algunas aéreas del sustrato
	45	4000/30	La película no queda uniformemente distribuida
	45	4000/60	La película queda parcialmente distribuida
	55	4000/30	Se forman burbujas en

			las películas
	55	4000/60	Se forman burbujas en las películas
Goteo	30		Se forman pequeñas grietas en la película
	45	...	La película queda uniformemente distribuida
	55	...	Se forman pequeñas burbujas en la película
Goteo y dilución 1:3 (solución:solvente) con una capa	45	...	Se forman muchas grietas en la película
Goteo y dilución 1:3 (solución:solvente) con tres capas	45	...	Se forman algunas grietas en la película

\* En todos los casos se utilizó acetona como solvente.

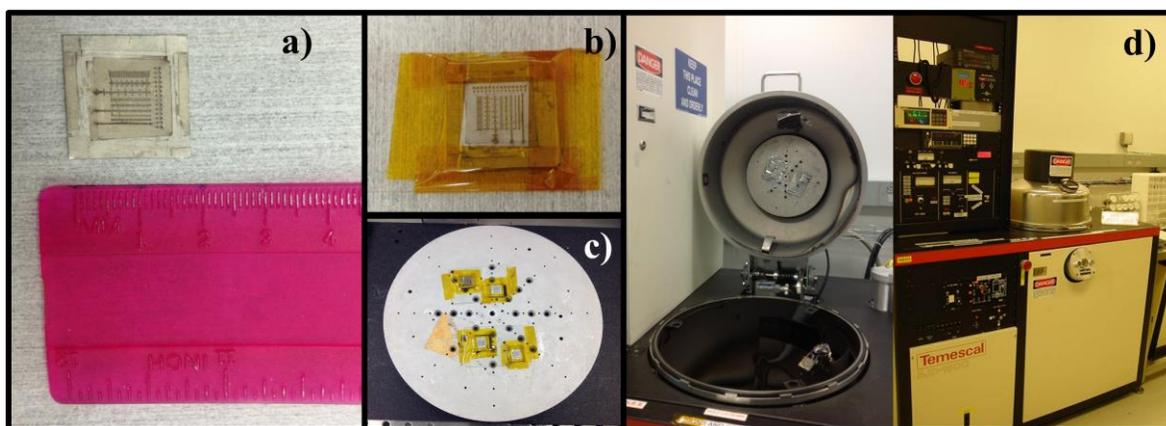
### 3.11 Depósito de contactos de aluminio para pruebas eléctricas

Una vez que los sustratos de vidrio fueron cubiertos por las soluciones sintetizadas y luego secados, se procedió a depositar contactos de aluminio usando una máscara de sombras de dimensiones de 2x2 cm tal como se aprecia en la Figura 3.4.a. Esta máscara es pegada con cinta kapton® (cinta resistente a altas temperaturas y excelente aislante eléctrico) al sustrato que contiene el material depositado, y este arreglo es pegado a su vez con esta cinta al plato (Figura 3.4.b y 3.4.c) del equipo de evaporación de metales por haz de electrones, el cual es mostrado en la Figura 3.4d (tapa abierta y cerrada).

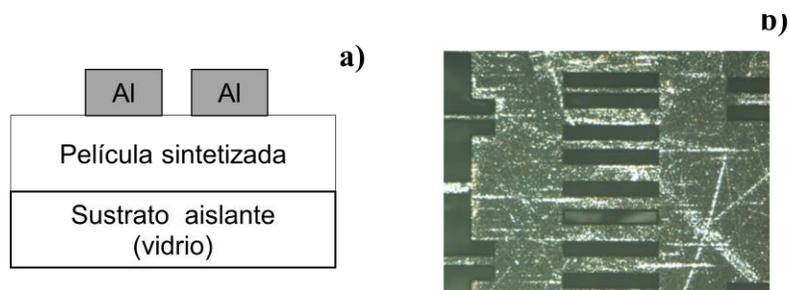
El equipo de depósito por haz de electrones, fue usado para depositar los contactos de aluminio, generalmente el espesor de los contactos depositados se encuentra alrededor de 200 nanómetros.

En la Figura 3.5.a se muestra un ejemplo general de un corte transversal de una muestra una vez que los contactos de aluminio han sido depositados. La máscara de sombras contiene muchas estructuras, cada una de ellas es utilizada para realizar diferentes tipos de mediciones eléctricas.

Para llevar a cabo las pruebas eléctricas en los materiales obtenidos en este trabajo, se emplearon los contactos de aluminio creados con la máscara que corresponde a las barras paralelas alineadas tal como se puede ver en la Figura 3.5.b obtenidas a partir de una micrografía óptica a 20x tomada a la máscara de sombras.



**Figura 3.4.** Máscara de sombras (a), pegado de una máscara de sombras sobre una película depositada en vidrio (b), montaje de las mascararas en el plato del equipo (c), equipo usado para llevar a cabo el depósito de contactos por la técnica de evaporación de metales por haz de electrones (d)



**Figura 3.5.** Esquema general de una sección transversal de una muestra con contactos de aluminio (a). Microscopía óptica a 10x de la máscara de sombras utilizada, cada una de las barras paralelas corresponde a cada contacto de aluminio que se puede formar sobre una película (b).

### **3.12 Técnicas de caracterización empleadas**

#### **3.12.1 Pruebas de impedancia para determinar conductividad eléctrica**

La medición de impedancia se realizó con un analizador de impedancia marca Solartron modelo 1260. Se usó una amplitud en corriente alterna de 20 mV para medir impedancia en un intervalo de frecuencia de 1 Hz a 1 MHz.

Para realizar estas mediciones se depositó oro como contacto en las películas de PMMA y PMMA con NTsC para mejorar la unión entre el metal conductor (oro) y la muestra. Esta condición sirve para restarle resistencia eléctrica ya que el equipo toma la resistencia total y si no hay buena unión entonces es mayor la resistencia en todo el material.

La conductividad del material se obtiene a partir de los resultados de la impedancia total obtenida a través de un modelo de un circuito equivalente, con el cual se obtiene valores de capacitancia constante de fase 1, capacitancia constante de fase 2, capacitancia en paralelo y resistencia en paralelo. Esta última medición junto con las dimensiones de la muestra (ancho, largo y espesor) permite calcular su conductividad.

#### **3.12.2 Espectroscopía infrarroja (IR)**

Los espectros de IR fueron realizados en un equipo Nicolet 5ZDA con una lámpara de tungsteno y un detector de PbSe, en un intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde al infrarrojo medio. Estas caracterizaciones se hicieron empleando pastillas de KBr con una relación en peso 97:3% KBr:muestra. Se empleó KBr ya que este compuesto no absorbe en la longitud de onda estudiada. También se hicieron análisis de infrarrojo directamente sobre las películas depositadas en el sustrato.

#### **3.12.3 Espectroscopía Raman**

Los análisis obtenidos mediante espectroscopía Raman fueron realizados en un Micro-Raman marca Dilor, el cual permite seleccionar pequeñas áreas de la superficie de la muestra para su estudio. Un haz láser de HeNe ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) es la fuente de excitación. El haz se enfoca sobre la muestra mediante un microscopio óptico. La luz dispersada por la muestra se recoge por las lentes del objetivo del microscopio y pasa a través de un filtro

que suprime la luz de excitación del láser. La luz filtrada es difractada por una rejilla y colectada por un arreglo lineal de sensores. Finalmente, de la información capturada se gráfica la intensidad de la señal de luz dispersada como función del número de onda en unidades de  $\text{cm}^{-1}$ . La región de medición se selecciona con el microscopio enfocando el haz de láser en una pequeña región de la superficie de la muestra.

#### **3.12.4 Microscopía óptica (MO)**

La MO fue realizada en un microscopio óptico modelo Leica INM 200 adaptado con una video cámara para tomar imágenes. Se realizaron diferentes acercamientos, específicamente se presentan resultados de las fotografías obtenidas a 10X.

#### **3.12.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La morfología de las películas híbridas que se sintetizaron fueron analizadas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido, para lo cual las muestras a analizar fueron previamente recubiertas por un material conductor, en este caso se utilizó oro con un espesor de 80 nm. El equipo empleado fue un modelo Zeiss Supra-40 con un voltaje de aceleración de 5 kV.

#### **3.12.6 Microscopía electrónica de transmisión alta resolución (HRTEM)**

La caracterización morfológica de los nanotubos de carbono fue realizada mediante un microscopio HRTEM modelo FEI-Titán ( $C_s = 1.25 \text{ mm}$ ), el cual fue operado a 300 kV.

#### **3.12.7 Difracción de rayos X (XRD)**

La cristalinidad de las partículas en las películas sintetizadas fue medida en un equipo de difracción de rayos X usando radiación  $\text{Co K}\alpha$  en un equipo modelo Rigaku D/max-2100.

#### **3.12.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

Los análisis de XPS fueron llevados a cabo con un equipo *Perkin-Elmer PHI 560 & ESCA-SAM system*, el cual se encuentra equipado con un analizador de espejo cilíndrico de

doble paso, se utilizó una presión de  $1.3 \times 10^{-7}$  Pa. Las muestras fueron excitadas con un haz de Al Ka X-ray a 1486.6 eV. La energía de enlace de calibración fue basada en el C 1s a 284.6 eV.

### **3.12.9 Curvas corriente-voltaje (I-V)**

Las mediciones de corriente-voltaje (I-V) fueron llevadas a cabo usando un analizador de parámetros 4200 *Keithley* a temperatura ambiente en una estación de pruebas (*Cascade Microtech*) empleando un voltaje de -10 a 10 volts.

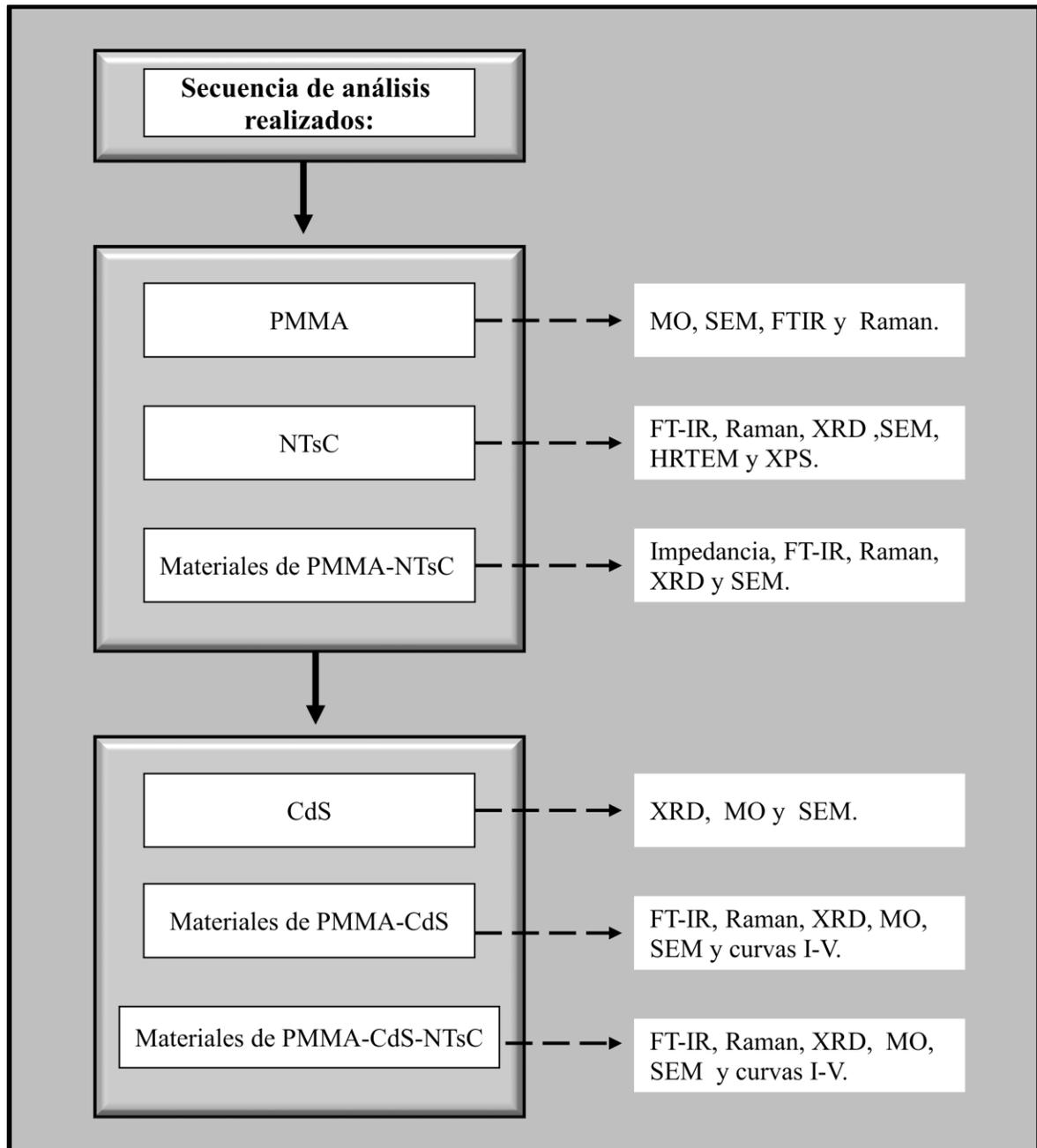
## CAPÍTULO 4

# ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados de la investigación de acuerdo a la metodología experimental establecida, haciéndose un estudio comparativo, estructural (FT-IR, Raman y DRX), morfológico (microscopía óptica y de barrido) y eléctrico (curvas I-V) llevado a cabo para analizar y estudiar la compatibilidad química de los materiales de PMMA-NTsC, PMMA-CdS y PMMA-CdS-NTsC. El estudio de los dos primeros materiales (PMMA-NTsC y PMMA-CdS) permite comprender y explicar las características físicas, químicas, ópticas y eléctricas del material PMMA-CdS-NTsC, el cual en este trabajo se ha propuesto que tenga aplicación como material fotoconductor.

### 4.1 Secuencia de la investigación desarrollada

En la Figura 4.1 se muestra el diagrama de flujo de la secuencia de síntesis y caracterización realizada. El análisis y discusión de resultados se ha realizado a partir de los materiales sintetizados: PMMA, NTsC y PMMA-NTsC (con 0.1, 0.3 y 0.5% en peso de NTsC), CdS, PMMA-CdS (20, 50 y 80% en peso de CdS) así como PMMA-CdS-NTsC (20, 50 y 80% en peso de CdS), en estas últimas muestras se adicionó un 0.5% en peso de NTsC.



**Figura 4.1** Secuencia de síntesis y caracterización de los materiales.

## 4.2 Caracterización del PMMA

### 4.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo

En la Figura 4.2 se presenta el espectro de infrarrojo del PMMA, en donde se puede observar una banda muy pequeña ubicada entre 3371 y 3709  $\text{cm}^{-1}$  la cual corresponde a la vibración de estiramiento del grupo OH de humedad fisisorbida. Mientras que a 2994 y 2952  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra la vibración del grupo  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}_3$  respectivamente. La banda a 1,731  $\text{cm}^{-1}$  muestra las presencia del grupo carboxílico del acrilato, mientras que las bandas próximas a 1445 y 1485  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de flexión de los enlaces C-H del grupo  $-\text{CH}_3$  respectivamente.

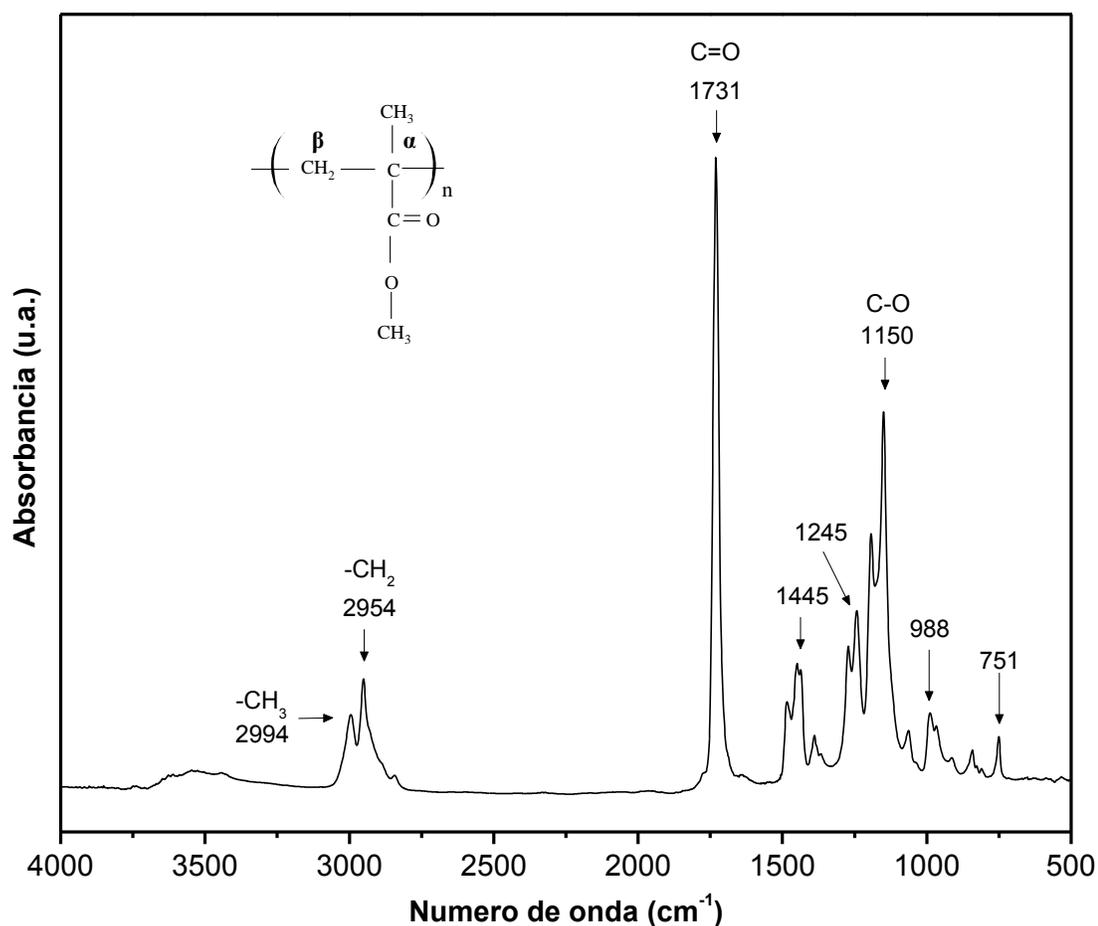


Figura 4.2 Espectro de Infrarrojo del PMMA.

Por otra parte, a partir de estos análisis es posible localizar dos bandas a  $1,389$  y  $751\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a la vibración del grupo  $\alpha$ -metil (ubicado en la estructura del PMMA en la Figura 4.2). A  $1150$  y  $1243\text{ cm}^{-1}$  se aprecian dos picos que corresponden a la vibración de tensión del grupo C–O–C mientras que una banda centrada a  $988\text{ cm}^{-1}$  representa la vibración característica de absorción del PMMA junto con dos bandas localizadas a  $1,063$  y  $842\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.2.2 Espectroscopía Raman

Los análisis de infrarrojo del PMMA han sido complementados con análisis Raman (Figura 4.3), en donde se presentan las bandas características de este polímero. La banda más prominente en un espectro Raman de PMMA es localizada en el intervalo de  $2800$  a  $3100\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde a las vibraciones de estiramiento del enlace C-H.

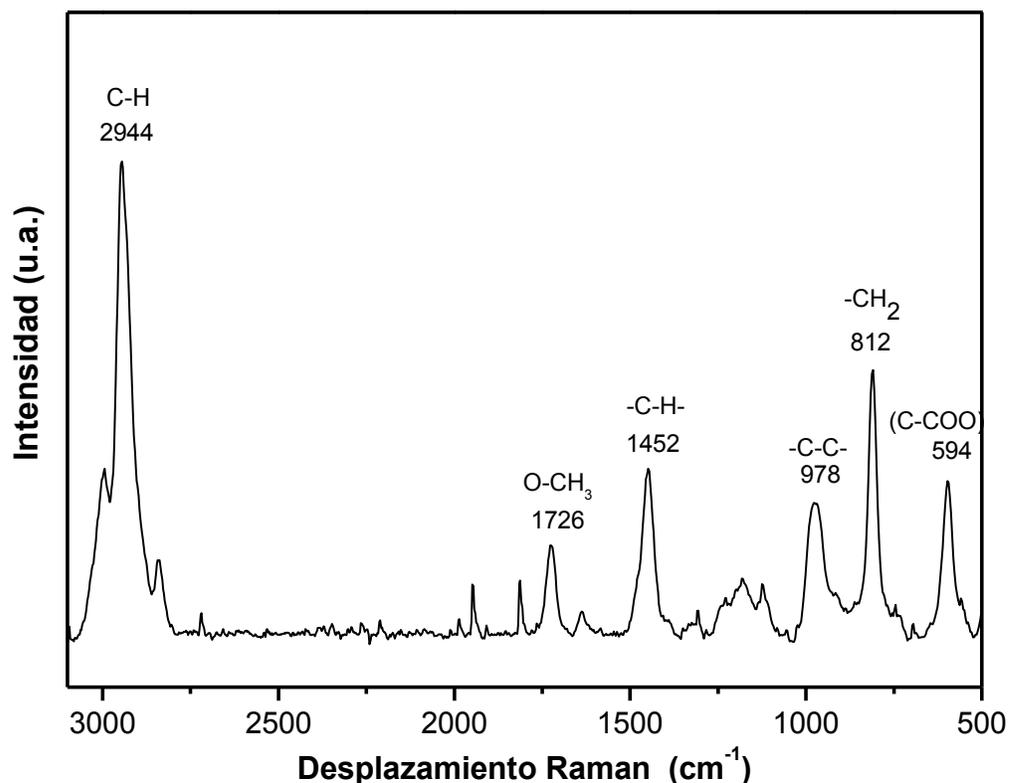


Figura 4.3 Espectro Raman del PMMA.

En la Figura 4.3 también es posible encontrar un pico a  $594\text{ cm}^{-1}$  asignado al grupo  $\nu(\text{C-COO})$ , mientras que la banda localizada en  $812\text{ cm}^{-1}$  es debida a la tensión del  $\nu(\text{CH}_2)$ . También es posible apreciar una banda ubicada en  $978\text{ cm}^{-1}$  debida a  $\nu(\text{C-C})$  mientras que a  $1452\text{ cm}^{-1}$  se muestra la señal característica del grupo C-H en modo de flexión. En  $1726\text{ cm}^{-1}$  se forma una banda que corresponde a las vibraciones del grupo O-CH<sub>3</sub>. Todas estas bandas muestran la estructura de enlace característica del PMMA (Thomas y col. 2008; Gupta y col., 2012).

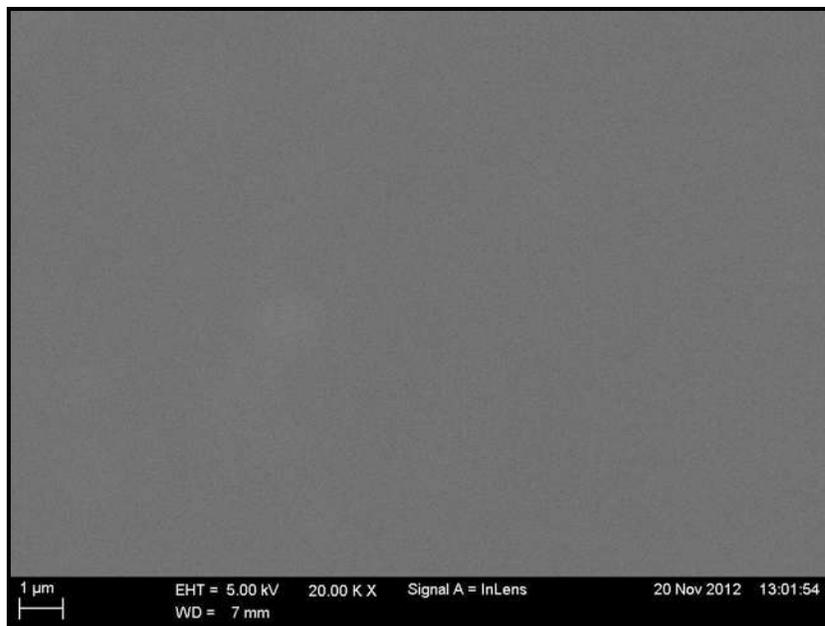
#### **4.2.3 Microscopía óptica y de barrido**

En la Figura 4.4 se presenta una fotografía de la superficie del PMMA tomada con la lente auxiliar del microscopio óptico usando un objetivo de 10x. Como se puede observar a partir de este análisis, el PMMA presenta superficies homogéneas sin agregados o cúmulos.

El PMMA es un material blanco y cristalino, sin embargo en la figura anterior se aprecia de color café claro ya que se tomó con poca luz, debido a que al incidir la luz del microscopio sobre el PMMA con mediana o alta intensidad, el PMMA deja pasar mucha luz (material transparente), condición que sólo deja ver la base del microscopio y no la del polímero. Mientras que con luz de baja intensidad se puede apreciar una superficie homogénea, la cual también fue observada a través de microscopía electrónica de barrido (Figura 4.5).



**Figura 4.4 MO a 10x de PMMA.**



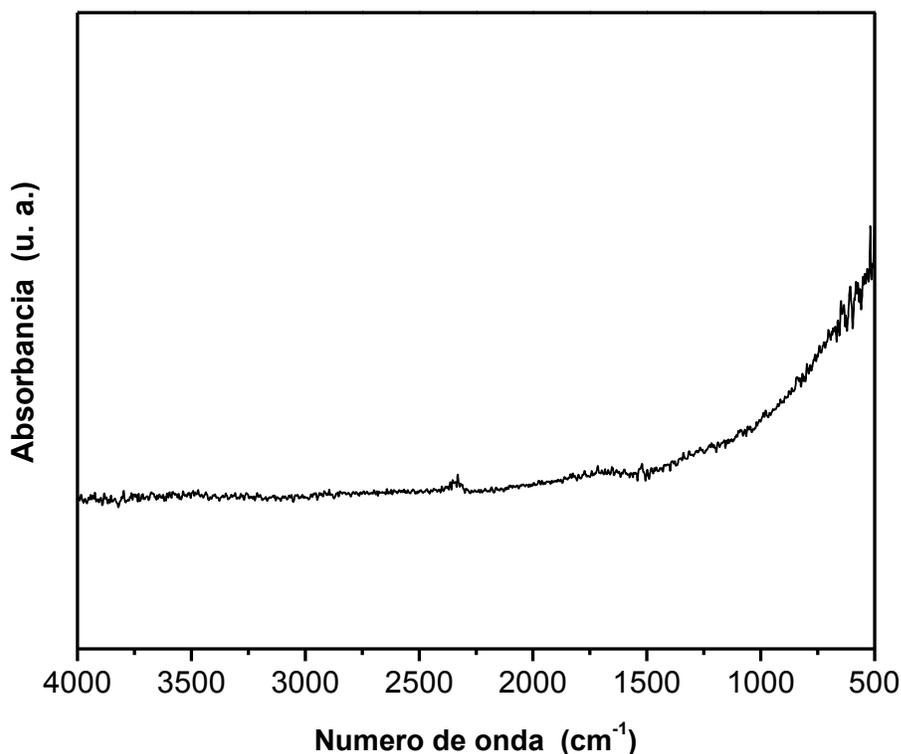
**Figura 4.5 SEM de PMMA a 20 000x.**

### 4.3 Caracterización de los NTsC

#### 4.3.1 Espectroscopía de infrarrojo

A partir de análisis de infrarrojo (Figura 4.6) se pudo observar que los nanotubos usados en este trabajo, no presentan ninguna señal de grupos funcionales adheridos a las paredes de éstos.

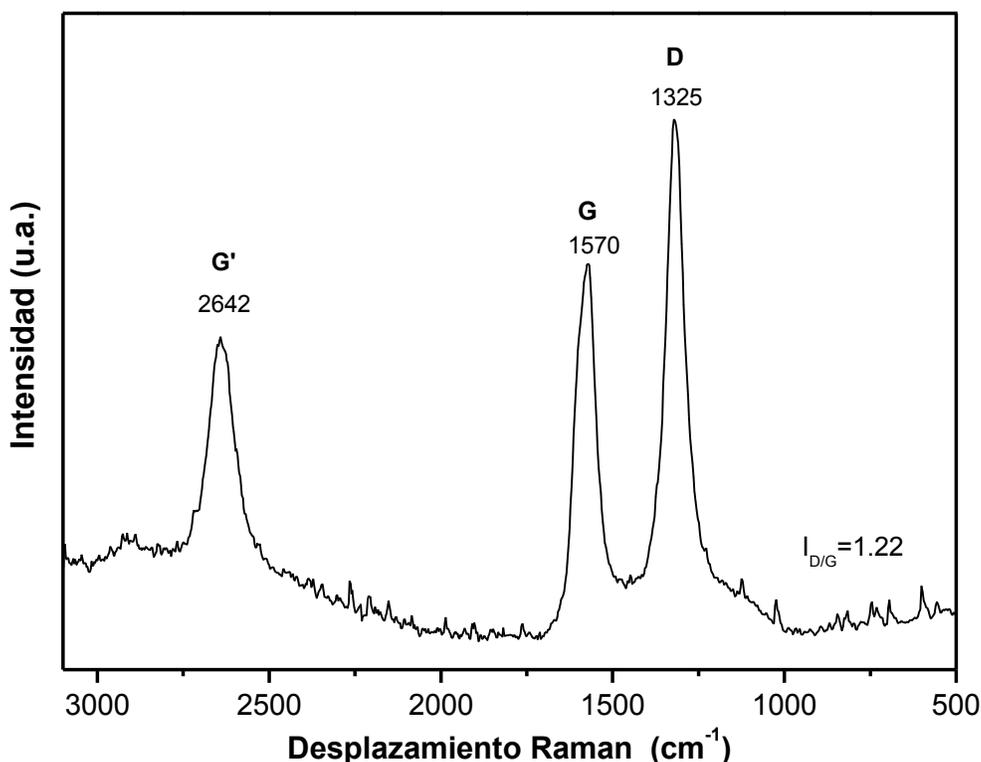
Cabe señalar que los NTsC puros sin tratamientos previos (funcionalización, tratados con ácidos, dopados) no muestran ninguna señal importante en los espectros de infrarrojo. Sin embargo, su estudio a través esta técnica permite corroborar que no hay sitios con defectos en la superficie, como resultado por ejemplo de las vibraciones simétricas o antisimétricas de grupos metilenos, carbonilos provenientes de grupos funcionales adheridos a la superficie del nanotubo o bien debido a impurezas.



**Figura 4.6** Espectro de Infrarrojo de los nanotubos de carbono puros.

### 4.3.2 Espectroscopía Raman

El espectro Raman de los nanotubos (Figura 4.7) presenta tres bandas típicas y bien definidas. La primera de ellas se encuentra asociada con el modo óptico longitudinal del fonón y es llamada banda G (del grafito) y aparece en  $1570\text{ cm}^{-1}$ , recientes trabajos señalan que esta banda es originada de un doble mecanismo de resonancia (Saito y col., 2002). La banda G tiene especialmente una segunda banda llamada G' o banda 2D ( $2642\text{ cm}^{-1}$ ), la cual es un sobretono de la banda D (su frecuencia depende de la energía del laser excitado) (Dresselhaus y col., 2010).



**Figura 4.7** Espectro Raman de los nanotubos de carbono puros.

La segunda señal importante que aparece en el espectro Raman de los nanotubos es la banda D (desorden) centrada en  $1325\text{ cm}^{-1}$ , derivada por la presencia de heteroátomos en el plano substitucional, vacancias, frontera de grano o bien es debida a otros defectos (Brown y col., 2001). Durante muchos años se ha usado la relación entre la intensidad de la

banda D y G como indicador para determinar la cristalinidad de los nanotubos o bien para indicar el desorden en éstos (Dresselhaus y col., 2010).

#### 4.3.3. Difracción de Rayos X (XRD)

La Figura 4.8 muestra el patrón de difracción de rayos X de los nanotubos de carbono, en el cual se observa un pico intenso a  $30.3^\circ$  correspondiente al plano (002) del grafito y que indica un alto orden entre sus capas (Haipeng y col., 2008). En este espectro es posible observar un pico menor a  $49.96^\circ$  correspondiente al índice (100) también del grafito.

En este patrón no aparecen señales significativas de metales lo que indica que se trata de NTsC con poco catalizador e impurezas. Esto último se puede corroborar con los resultados de análisis químico (Tabla 4.1) que muestra un gran contenido de carbono y un bajo contenido de metales (0.59-1.3 % en peso) provenientes del catalizador.

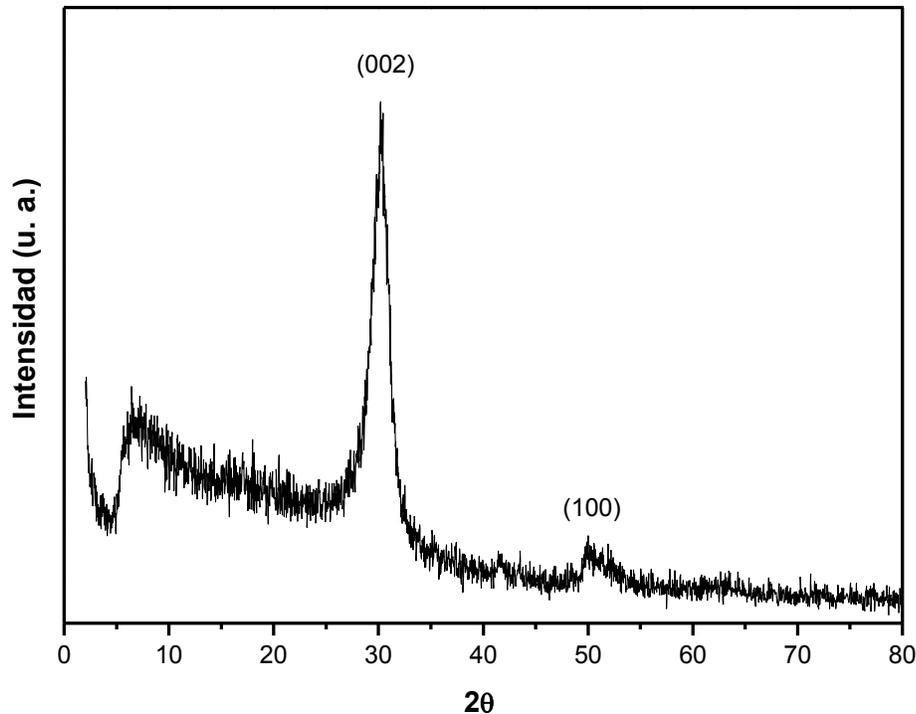


Figura 4.8 Patrón de difracción de rayos X de nanotubos.

#### 4.3.4. Microscopía electrónica de barrido y transmisión de alta resolución

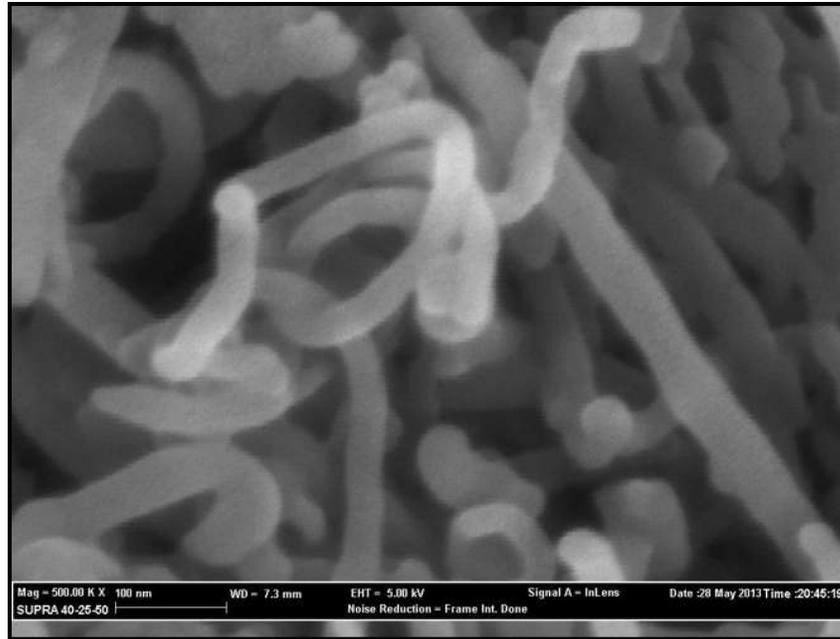
En Tabla 4.1 se muestra un análisis químico obtenido a través de análisis químico en donde se puede encontrar que el mayor contenido de elementos en este compuesto es el carbono con algunas trazas de catalizador.

**Tabla 4.1** Análisis químico de NTsC.

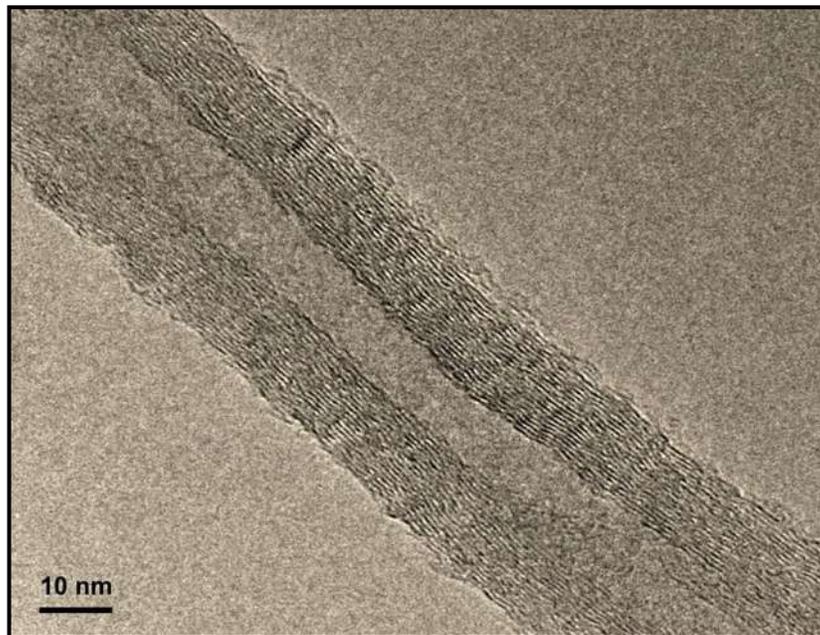
Elemento	Cuantificación del elemento normalizado					
	% peso	% At	Relación K	Z	A	F
C K	90.81	93.87	0.7677	1.0040	0.8425	1.001
O K	7.10	5.51	0.0136	0.9852	0.1940	1.001
Al K	0.59	0.27	0.0047	0.9099	0.8865	1.001
Si K	0.21	0.09	0.0019	0.9284	0.9453	1.001
Fe K	1.29	0.02	0.0106	0.8113	1.0146	1.001
Total	100	100	-----	-----		-----

En las Figuras 4.9 y 4.9 se puede apreciar la caracterización por SEM y HRTEM de los nanotubos de carbono los cuales presentan las características del proveedor como son:

- a) 15 a 35 capas
- b) diámetro interno de 10 a 22 nm y externo de 40 a 55 nm
- c) longitud de 13 a 19  $\mu\text{m}$



**Figura 4.9 SEM de los nanotubos a 500 000x**



**Figura 4.10 HRTEM de los nanotubos**

#### **4.4 Caracterización del material de PMMA-NTsC**

##### **4.4.1 Caracterización eléctrica**

Se determinó la conductividad de las películas de PMMA-nanotubos de carbono (Figura 4.12) para estudiar cómo se comportan los nanotubos en una matriz dieléctrica (PMMA). Para realizar estos análisis y obtener un perfil de conductividad, fue necesario realizar la síntesis de compositos de PMMA-NTsC con diferentes contenidos de NTsC. El porcentaje en peso de nanotubos empleado para realizar estos análisis fueron: 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.85, 1 y 3% en peso de NTsC.

Los resultados de estas pruebas indican que se llega al umbral de percolación (valor en el que se produce una transición importante en la conductividad con un ligero aumento del contenido de la carga de nanotubos) cuando se tiene un contenido próximo al 0.5% en peso de nanotubos en el polímero. Lo anterior es debido a que se está llevando a cabo una alineación de nanotubos en la matriz de PMMA, favoreciendo el flujo de corriente, tal como se observa en los perfiles de impedancia obtenidos para cada material, y a partir de los cuales se obtuvieron los datos de conductividad (Figura 4.12).

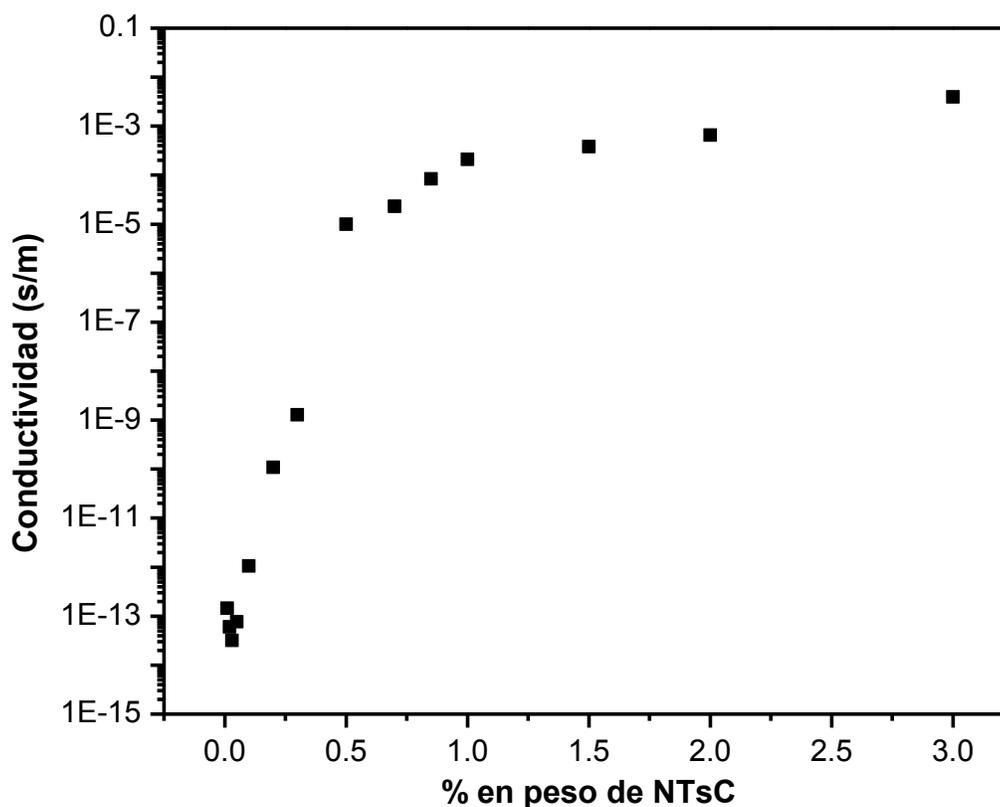


Figura 4.11. Perfil de conductividad de películas de PMMA-NTsC.

A partir de los resultados de conductividad (Figura 4.11), se analizaron por espectroscopía de infrarrojo, Raman, XRD, MO y SEM películas de PMMA-NTsC con concentraciones de nanotubos próximos al umbral de percolación: 0.1, 0.3 y 0.5% en peso de nanotubos. A continuación se presentan dichos análisis.

#### 4.4.2 Espectroscopía de Infrarrojo

En la Figura 4.13 se muestran los espectros de infrarrojo de películas de PMMA y de PMMA-NTsC al 0.1, 0.3 y 0.5% en peso de NTsC. Estos análisis permiten apreciar los principales grupos funcionales presentes en el PMMA, en el cual se destacan dos picos importantes en la región comprendida entre  $3000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  originados por la vibración de tensión simétrica de los grupos  $\text{-CH}_2$  y  $\text{-CH}_3$ . Hacia números de onda menores, es posible encontrar dos picos muy intensos a  $1730$  y  $1150\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a la vibración de tensión de los enlaces carbonilo  $\text{C=O}$  y  $\text{C-O}$  respectivamente.

Los espectros de PMMA-NTsC comparados con el PMMA muestran algunas diferencias entre  $200$  y  $900\text{ cm}^{-1}$ . En la Figura 4.14 se hace una ampliación de las bandas de los grupos carbonilo para observar a mayor detalle estas variaciones: el grupo carbonilo ( $\text{C=O}$ ) presenta un desplazamiento de  $8\text{ cm}^{-1}$  mientras que el modo simétrico del  $\text{C-O-C}$  ( $\text{C-O}$ ) lo presenta de  $6\text{ cm}^{-1}$ . Estos picos han sido asociados con la interacción entre el polímero y los nanotubos (Huang y col., 2011). También los compositos muestran un decrecimiento en una banda a  $1449\text{ cm}^{-1}$  asignado a los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{C-CH}_3$  (fuera del plano), mientras que a  $966\text{ cm}^{-1}$  aparece un hombro bien definido relacionado al modo de tensión  $\text{C-CH}_3$  (estas dos bandas han sido señaladas en el espectro de las películas de PMMA-NTsC con flechas).

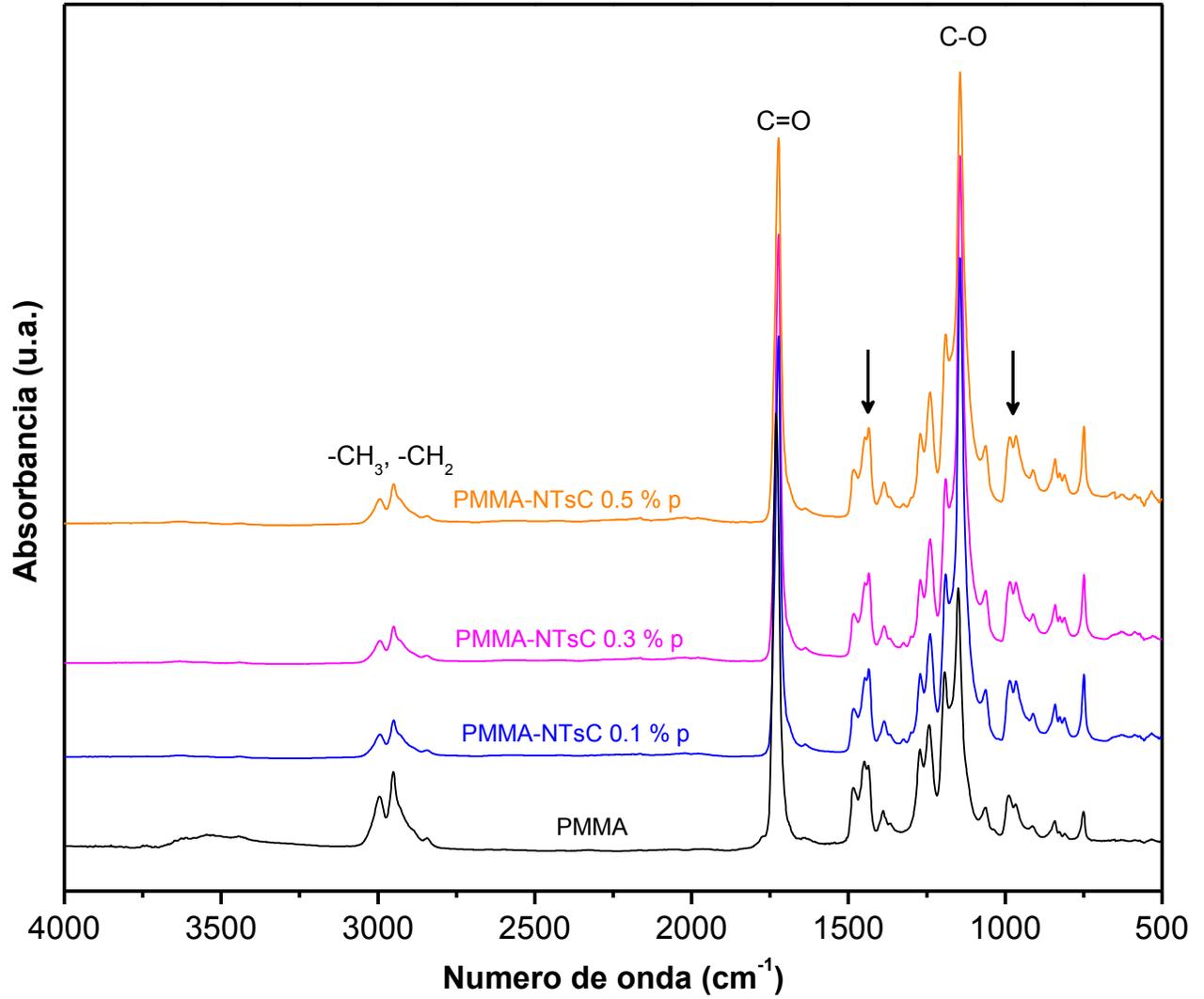
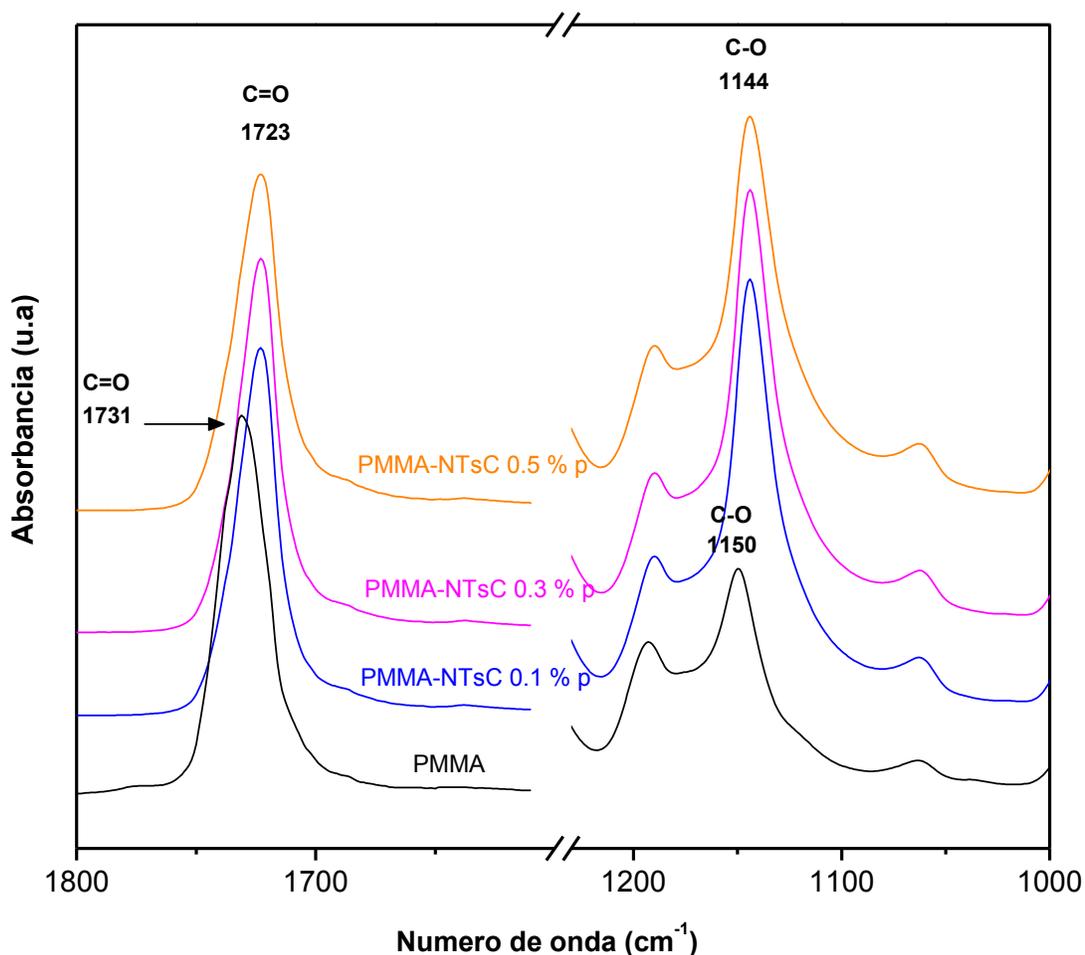


Figura 4.12. Espectro de Infrarrojo de compositos de PMMA-NTsC.



**Figura 4.13. Desplazamiento de grupos carbonilo en el espectro de Infrarrojo de películas de PMMA-NTsC.**

#### 4.4.3 Espectroscopía Raman

La Figura 4.15 muestra el espectro Raman de las películas de PMMA-NTsC que presenta los picos característicos del PMMA y de los nanotubos. Las bandas G, G' y D en las tres películas presentan un corrimiento de aproximadamente 13, 18 y 7  $\text{cm}^{-1}$  respecto a las mismas posiciones de los nanotubos. Estos desplazamientos se encuentran asociados a la modificación de las paredes de los nanotubos al encontrarse enlazados con el PMMA como se analizó mediante espectroscopía infrarroja con el corrimiento de las bandas de los grupos carbonilos (Stéphan y col., 2000; Sundaray y col., 2006).

En la Tabla 4.2 se muestran las posiciones en las que se encuentran los picos característicos de los nanotubos en estos composites.

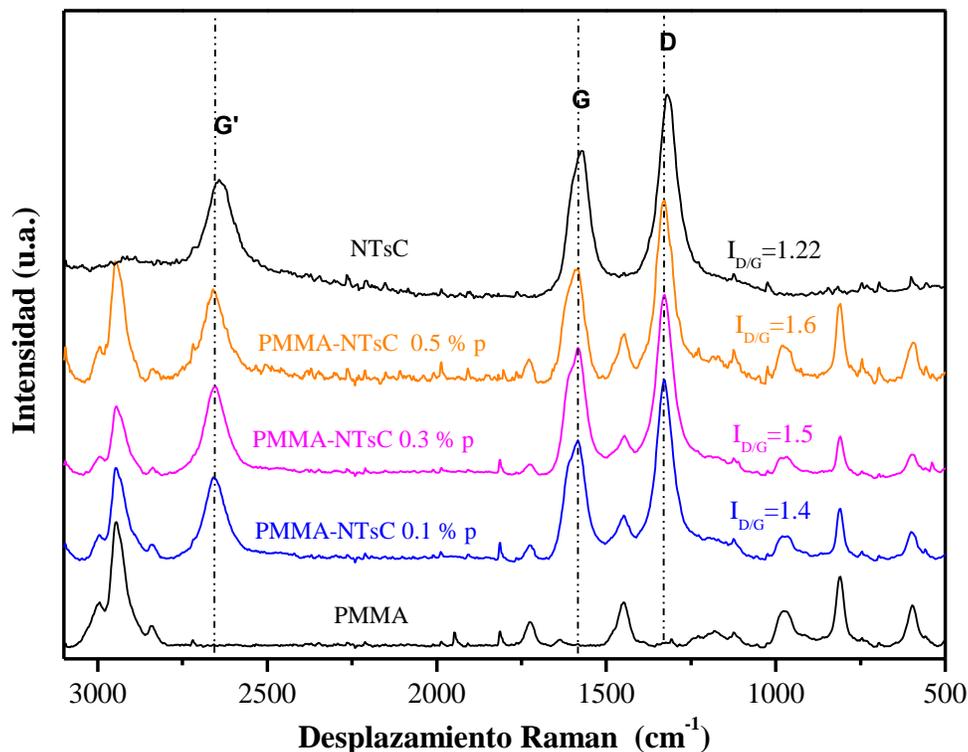


Figura 4.14. Espectro Raman de PMMA-NTsC.

Tabla 4.2 Posiciones Raman de muestras de PMMA-NTsC.

Muestra	Posición del pico (cm <sup>-1</sup> )		
	Banda D	Banda G	Banda G'
NTsC	1321	1571	2641
PMMA-NTsC0.1	1328	1584	2659
PMMA-NTsC 0.3	1328	1586	2658
PMMA-NTsC 0.5	1328	1586	2659

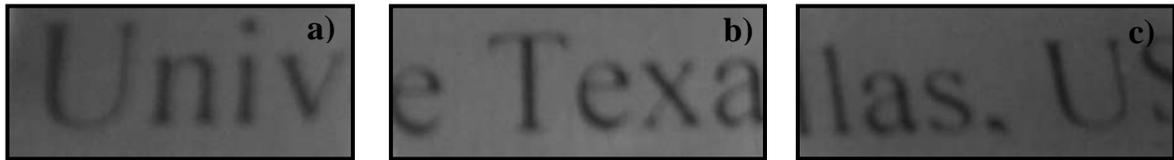
#### 4.4.4 Análisis por MO y SEM de películas de PMMA-NTsC

Uno de los principales problemas al momento de incorporar los nanotubos en una matriz, es la aglomeración de éstos y la separación de fases. Lo anterior representa un

inconveniente ya que no es posible aprovechar en su totalidad las propiedades de los nanotubos y estas no son las mismas en toda la matriz.

En los materiales sintetizados en este trabajo se puede observar que los NTsC se encuentran dispersos en todo el PMMA con ausencia de aglomeraciones para las tres composiciones bajo estudio, tal como se puede apreciar en las fotografías de la Figura 4.17.

Para apreciar la transparencia de estas películas (espesor de una micra) se puso debajo de ellas un texto y tal como se aprecia en la Figura 4.17, aún es posible leerlo.

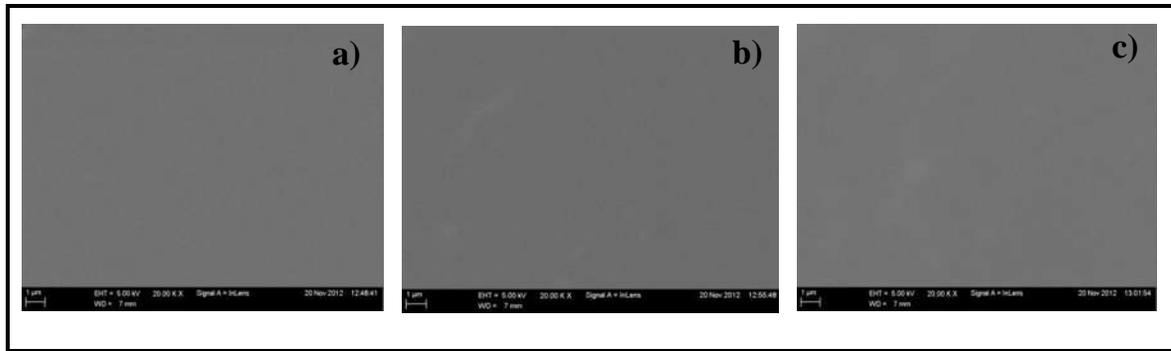


**Figura 4.15. Composito de PMMA-NTsC al 0.1 (a), 0.3 (b) y 0.5 % en peso de NTsC (c).**

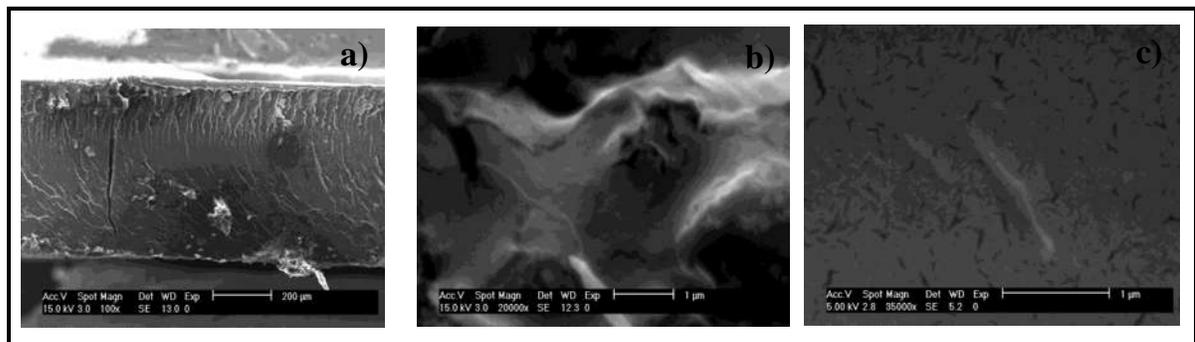
Estos compositos fueron analizados por SEM a 20 000x, las tres composiciones estudiadas de NTsC (0.1, 0.3 y 0.5% en peso) presentan superficies homogéneas sin evidencia de aglomeraciones de nanotubos.

Adicionalmente a estos estudios, se llevó a cabo un análisis de SEM de un corte transversal realizado con nitrógeno líquido al composito de PMMA-NTsC al 0.5 % en peso de NTsC (Figuras 4.20).

La muestra fue observada a 100, 2000 y 35 000x. En la grieta que se aprecia en la Figura 4.20a se llevó a cabo un acercamiento a 2000x (Figura 4.20b) para buscar la presencia de nanotubos y sobre esta misma imagen se realizó otro acercamiento a 35 000x (Figura 4.20c). Con la última resolución se logra apreciar con más detalle estructuras de nanotubos que emergen de la matriz y que se ven alineadas paralelamente rodeados de polímero, el cual para la potencia de laser utilizado se observa que se empieza a degradar.



**Figura 4.16. Composito de PMMA-NTsC al 0.1 (a), 0.3 (b) y 0.5% en peso de NTsC (c).**



**Figura 4.17. SEM (corte transversal) de PMMA-NTsC al 0.5% en peso de NTsC.**

#### 4.4.5 Esquema de reacción de interacción propuesto

En la Figura 4.21 se presenta un posible esquema de reacción de interacción entre los nanotubos y el PMMA, en donde se presenta como actúa el AIBN y el proceso de sonoquímica en la dispersión y enlazamiento de los NTsC con el PMMA.

De acuerdo con esta figura, el proceso inicia con la ruptura inicial del AIBN (iniciador, paso a). Los radicales de AIBN formados son capaces de atacar y abrir los enlaces  $\pi$  en las paredes externas de los nanotubos o bien en las paredes con defectos (paso b). Este proceso incluye al proceso de sonoquímica en donde se lleva a cabo la formación y colapso de miles de pequeñas burbujas que permite la vibración de las moléculas propiciando un contacto entre el AIBN y las paredes de los nanotubos tal como es indicado en esta figura.

Posteriormente, algunas cadenas monoméricas que se encuentran en crecimiento (con radicales libres en sus cabeza o colas) se mantienen moviendo debido al proceso de sonoquímica pueden llegar a unirse con los nanotubos a través de la deslocalización de los electrones (paso b, parte derecha) ya que el proceso de ultrasonido puede abrir enlaces  $\pi$  justo cuando ocurre la explosión de burbujas en la interface burbuja-nanotubo (Fan y col., 2002).

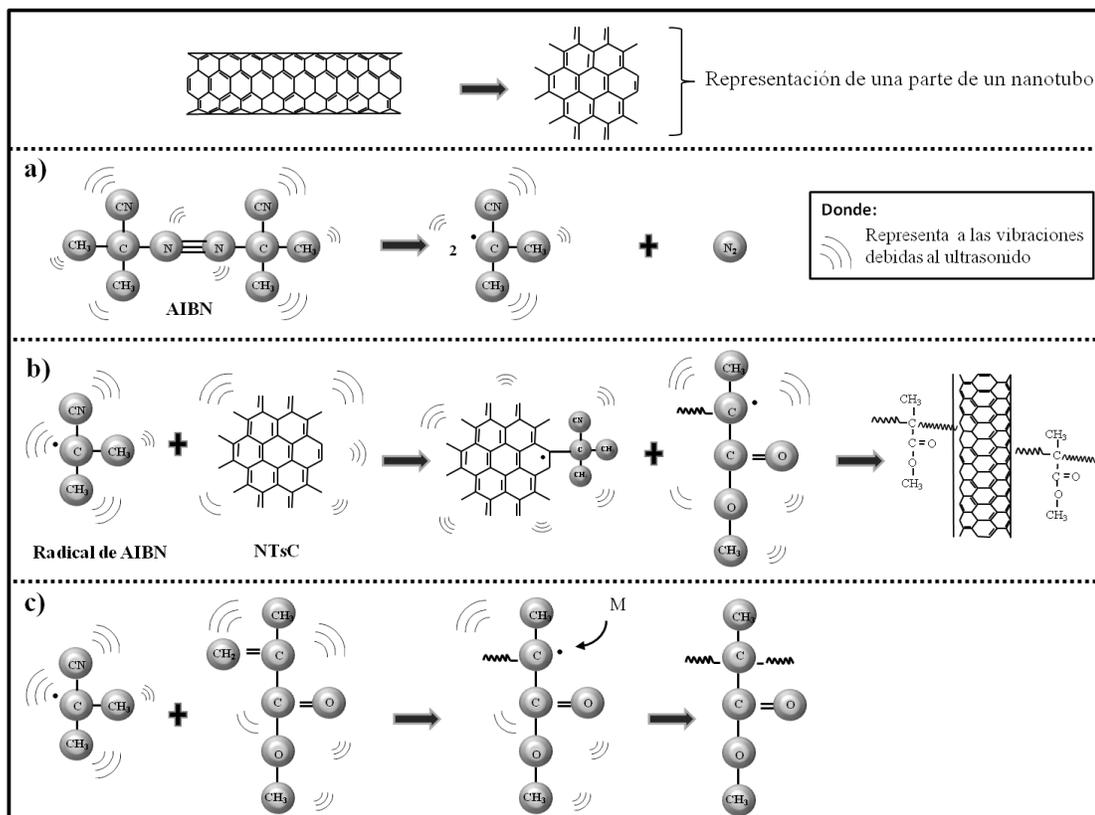


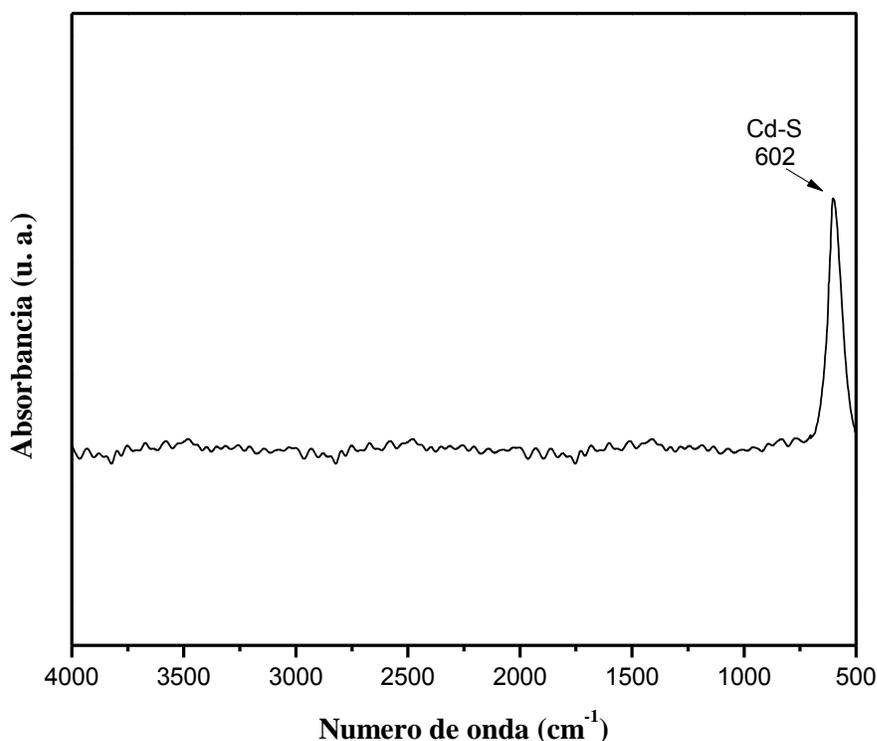
Figura 4.18 Posible esquema de reacción de enlace entre el PMMA y los nanotubos.

A continuación se presentan los resultados de caracterización y discusión de materiales de CdS, PMMA-CdS y PMMA-CdS-NTsC.

## 4.5 Caracterización del CdS

### 4.5.1 Espectroscopía de Infrarrojo

Este compuesto fue caracterizado también por espectroscopia infrarroja, su espectro es mostrado en la Figura 4.19 en donde sólo se encontró a  $602\text{ cm}^{-1}$ , una banda pequeña que hace referencia al enlace del cadmio (Cd) y azufre (S) (Thambidurai y col., 2010). Este compuesto no muestra ningún tipo de vibración importante en la región media del infrarrojo que comprende aproximadamente de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, su análisis por esta técnica permite apreciar que no hay grupos funcionales debidos a residuos propios de la síntesis del CdS o que estén adheridos a este compuesto tal como es reportado por Thambidurai y col., en el 2010.



**Figura 4.19. Análisis de infrarrojo del CdS.**

#### 4.5.2 Difracción de rayos x

A partir de difracción de rayos x (Figura 4.20), se estudió las cristalinidad del CdS, en este difractograma es posible encontrar los tres picos característicos de este compuesto a  $26.45$ ,  $43.85$  y  $51.9^\circ$  que corresponden a los planos 111, 220, 311 de la fase cúbica (Jang y col., 2007; Dumbrava y col., 2010). No se observó ningún pico relativo a la fase hexagonal,

la cual también puede llegar a formarse, aunque su crecimiento depende de las condiciones de síntesis además de precursores de cadmio y azufre, tal como lo muestran los trabajos de Kanemitsu y col., 2002; Nagai y col., 2002; Yuen y col., en el 2008. Sin embargo, para aplicaciones optoelectrónicas la fase cúbica presenta mejores propiedades ópticas y eléctricas comparadas con la fase hexagonal (Kim y col., 2008; Yuen y col., 2008).

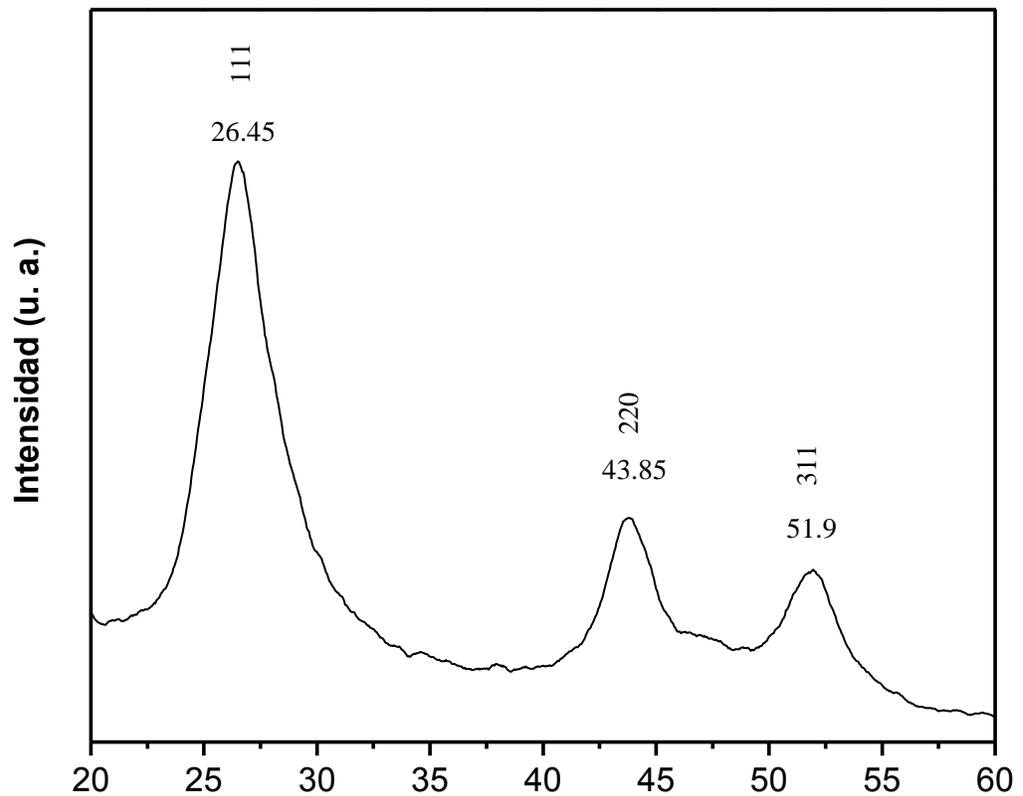
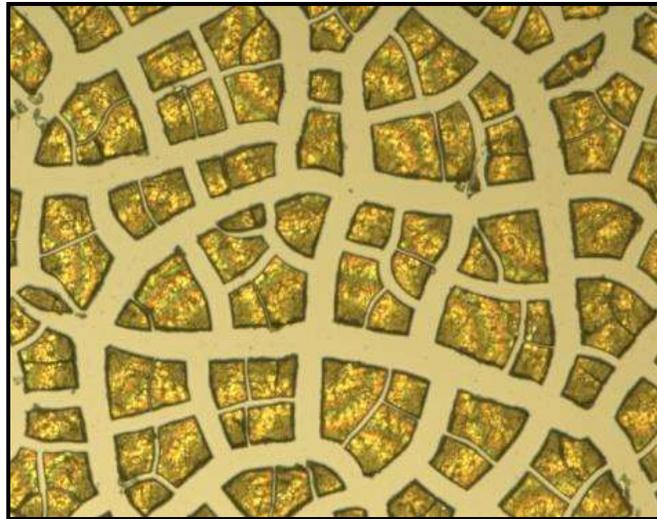


Figura 4.20 Difractograma del sulfuro de cadmio.

#### 4.5.3 Microscopía óptica y electrónica de barrido

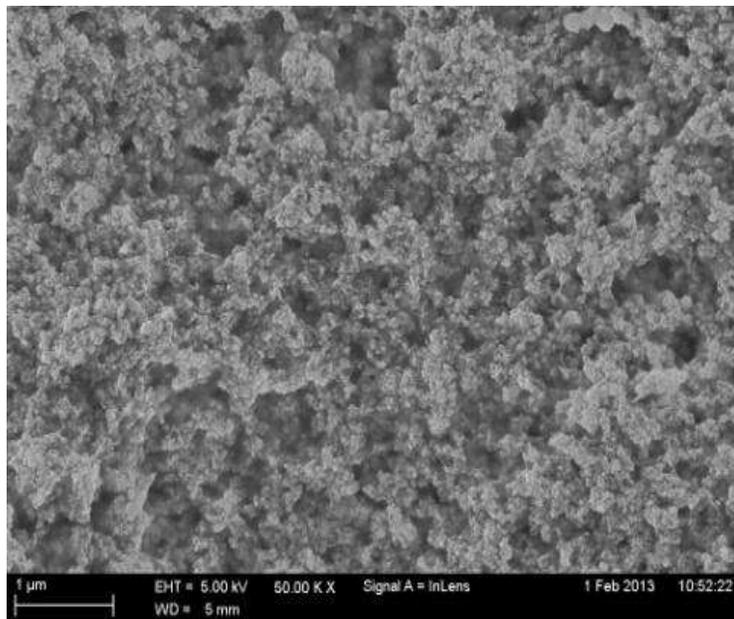
En la Figura 4.21 se muestra una foto de la microscopía óptica tomada a 10x del CdS depositado en vidrio, en donde se puede observar grandes islotes de sulfuro de cadmio que a simple vista se ven como grandes fracturas.



**Figura 4.21** Microscopía óptica de CdS a 10x.

Esta segregación del CdS es debida a que sus partículas en solución son inestables y tienden a aglomerarse un vez que son depositadas. Debido a lo anterior es necesario incorporarlas a una matriz que evite esta condición, la cual sea capaz de formar una película continua de tal forma que se puedan aprovechar mejor las propiedades del sulfuro de cadmio.

A través de microscopía electrónica de barrido (Figura 4.22) se analizó la morfología que presentan estas partículas, se pudo observar que éstas se encuentran agregadas formando una fase semi-continua dejando algunos espacios huecos. Estas partículas son pequeñas y de tamaño uniforme del orden de los 15 nanómetros, una característica del CdS.



**Figura 4.22 Microscopía electrónica de barrido del CdS a 50 000x.**

#### **4.6 Caracterización del material PMMA-CdS**

Se sintetizaron materiales de PMMA-CdS para analizar como se comportan las partículas de CdS en el PMMA. Se estudiaron tres composiciones diferentes de CdS. Los materiales obtenidos se identificaron como: PMMA-CdS al 80-20 %peso, PNpA; PMMA-CdS al 50-50 %peso, PNpB y PMMA-CdS al 20-80 %peso, PNpC.

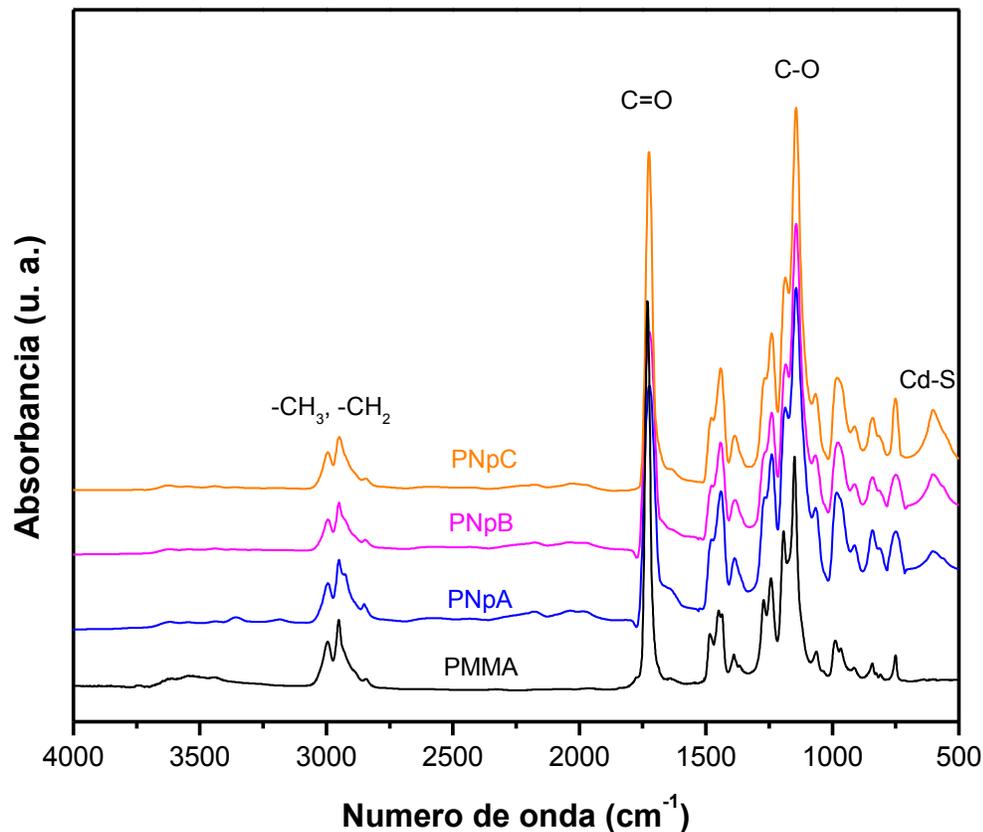
En el 2011, fue demostrado por Biryukov y col., que macromoléculas de polímeros altamente transparentes como el PMMA pueden estabilizar partículas de sulfuro de cadmio. Por otra parte, las moléculas de PMMA con cadenas cortas, tienen una alta capacidad para estabilizar estas partículas. Lo anterior es debido a que a medida que el polímero completa su reacción de polimerización, el CdS puede quedar entre sus cadenas ya que existe una fuerte afinidad entre el cadmio y el grupo carboxílico del PMMA (Lin y col., 2002; Biryukov, 2011; Mthethwa y col., 2011).

Por otra parte, ha sido estudiado que partículas de sulfuro de cadmio pueden actuar como iniciadores de monómeros vinílicos bajo irradiación (luz ultravioleta, microondas, ultrasonido). Los mecanismos de polimerización incluye la interacción de electrones y huecos formados durante la irradiación en las partículas de CdS con moléculas de

monómero, resultando en la formación de radicales y iones-radicales que pueden iniciar la polimerización (Henglein, 1989; Biryukov y col., 2011).

#### **4.6.1 Espectroscopía de Infrarrojo**

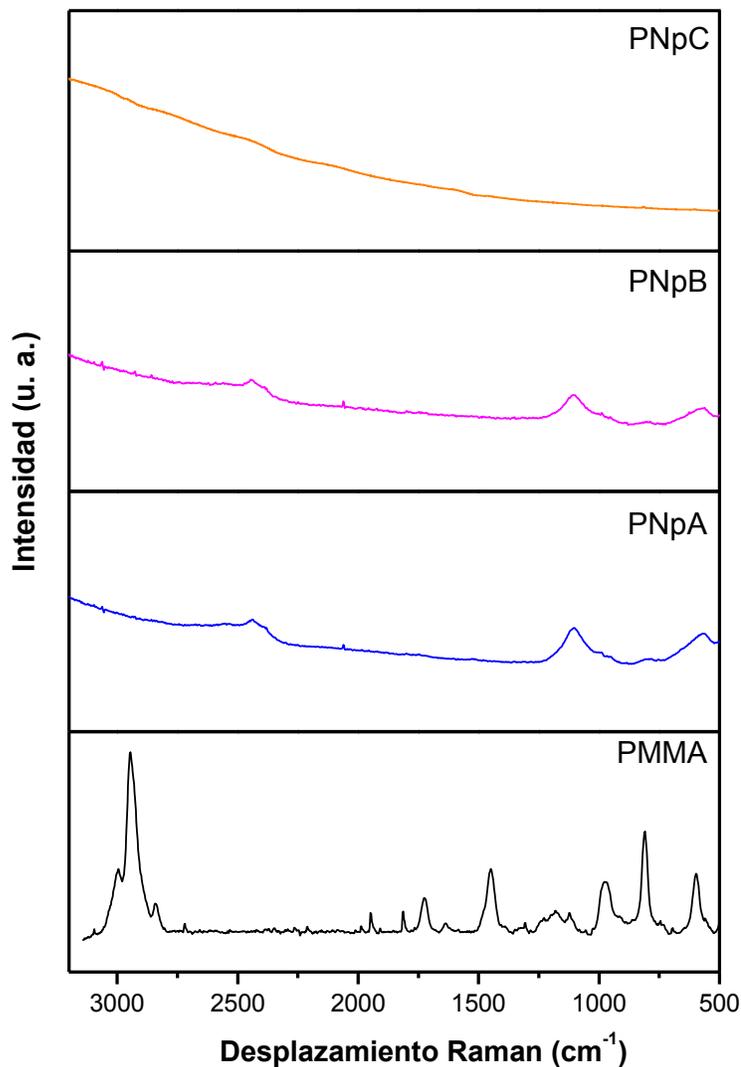
Los materiales de PMMA-CdS fueron caracterizados por FT-IR para determinar si ocurría algún cambio en los grupos funcionales debido a la interacción entre el polímero y el CdS. De forma general en el FT-IR de la Figura 4.23, se puede apreciar que los espectros de PNpA, PNpB, y PNpC presentan casi las mismas características que el espectro del PMMA. Sin embargo, alrededor de  $603\text{ cm}^{-1}$  se logra apreciar un nuevo pico en los materiales de PMMA-CdS, confirmando que las partículas de CdS se encuentran presentes en la superficie del polímero.



**Figura 4.23.** FTIR de películas de PMMA con CdS. Las relaciones en peso para cada muestra de PMMA-CdS fueron de PNpA (80-20 %peso), PNpB (50-50 %peso) y PNpC (80-20 %peso).

#### 4.6.2 Espectroscopía Raman

Estas películas fueron estudiadas por microscopía Raman (Figura 4.24), en cada uno de los espectros de PMMA-CdS se observa un efecto de fluorescencia debido al CdS que no permite analizar estas muestras. Esta condición es más notable a medida que disminuye el contenido de PMMA al 20% en peso y no permite apreciar los picos principales derivados del PMMA.

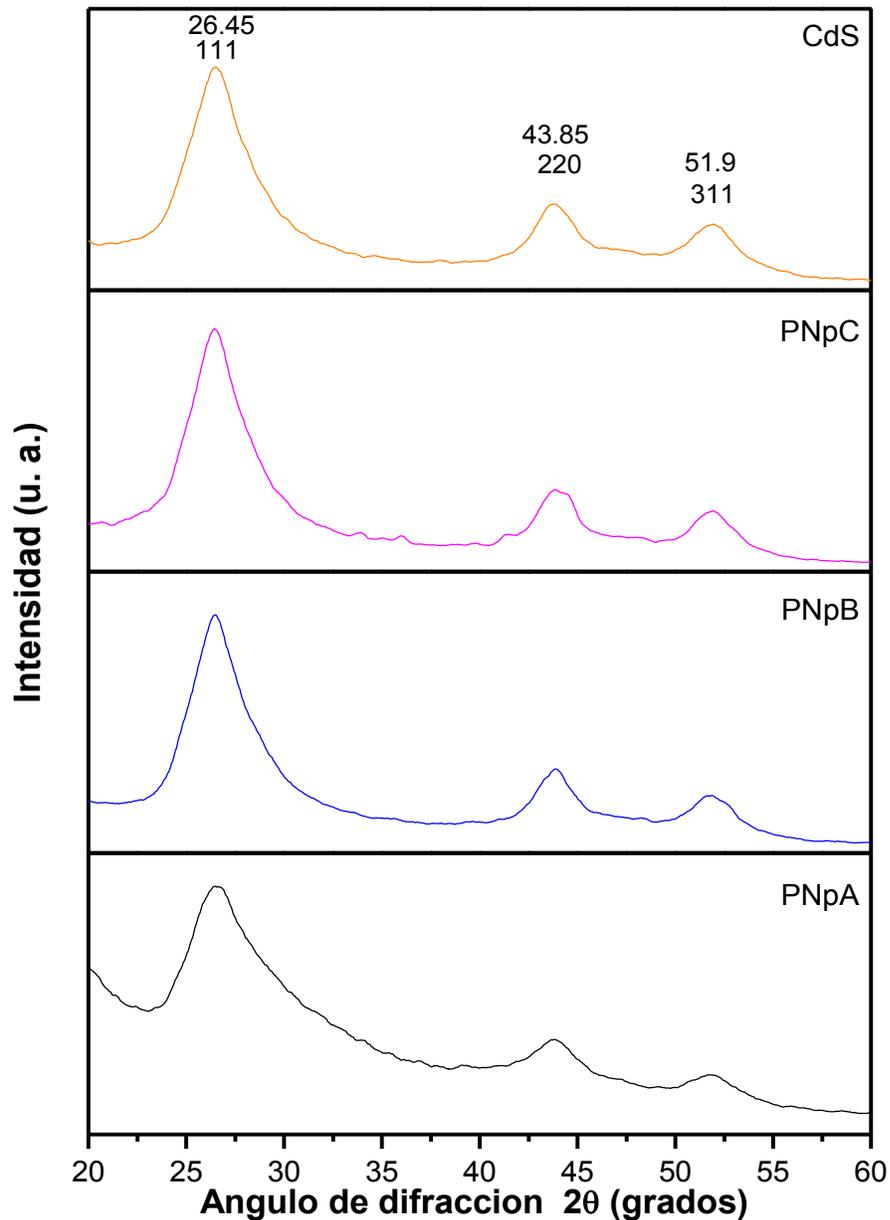


**Figura 4.24** Raman de películas de PMMA con CdS. Las relaciones en peso para cada muestra de PMMA-CdS fueron de PNpA (80-20 %peso), PNpB (50-50 %peso) y PNpC (80-20 %peso).

#### 4.6.3 Difracción de Rayos X (XRD)

Se llevó a cabo un estudio por difracción de rayos X a las muestras PNpA, PNpB y PNpC para analizar como cambia la cristalinidad del CdS en cada una de ellas, y para observar si con bajas concentraciones de CdS (20% en peso) aún se puede encontrar a este compuesto. Los resultados de estos análisis se muestran en la Figura 4.25 los cuales son

comparados con el CdS puro. Como se puede observar en esta figura, en todas las muestras PNpA, PNpB y PNpC aparecen los picos del CdS en las mismas posiciones que en el difractograma de este compuesto puro.

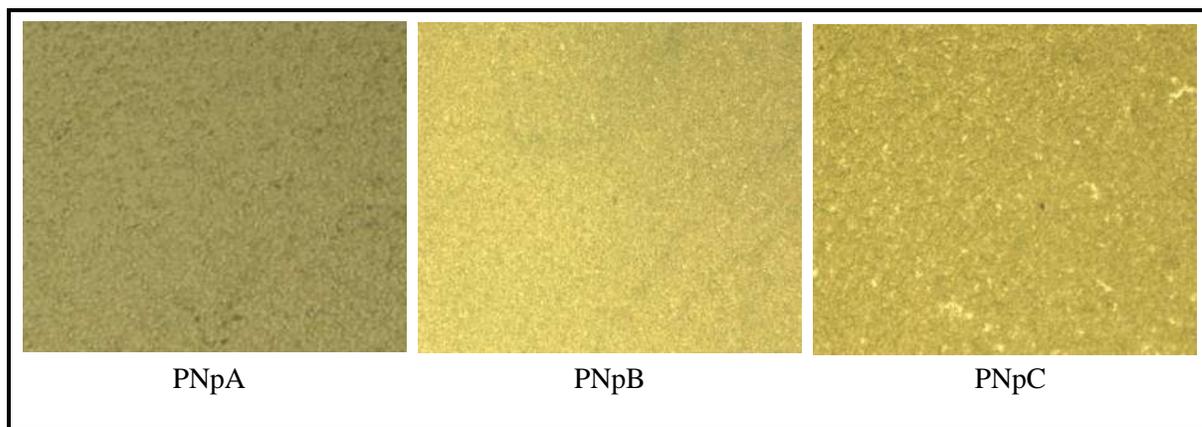


**Figura 4.25.** Difractograma de películas de PMMA con CdS. Las relaciones en peso para cada muestra de PMMA-CdS fueron de PNpA (80-20 %peso), PNpB (50-50 %peso) y PNpC (80-20 %peso).

En la muestra que contiene el 20 % en peso de CdS (PNpA), decrecen ligeramente los picos del CdS y la banda del pico más pronunciado localizado a  $26.45^\circ$  es ligeramente más ancho derivado de la influencia del PMMA, el cual es un compuesto amorfo que en este tipo de análisis sólo se aprecia como una banda ancha y pequeña tal como lo muestran los resultados de Jang y col., en el 2007.

#### 4.6.4 Microscopía óptica

En la Figura 4.26 se muestra la micrografía a 20x realizada a películas de PNpA, PNpB y PNpC. En estas figuras se puede apreciar que la incorporación del 20% de CdS en el PMMA (muestra PNpA), modifica ligeramente la superficie del polímero, aunque se sigue obteniendo una película continua. Sin embargo, a medida que el CdS aumenta al 50 % en peso (muestra PNpB) se empiezan a notar pequeños espacios de sustrato sin cubrir derivado del CdS que no se encuentra unido completamente al PMMA.



**Figura 4.26. MO de muestras de PMMA-CdS, donde PNpA es PMMA-CdS (80-20 %peso); PNpB es PMMA-CdS (50-50 %peso) y PNpC es PMMA-CdS (50-50 %peso).**

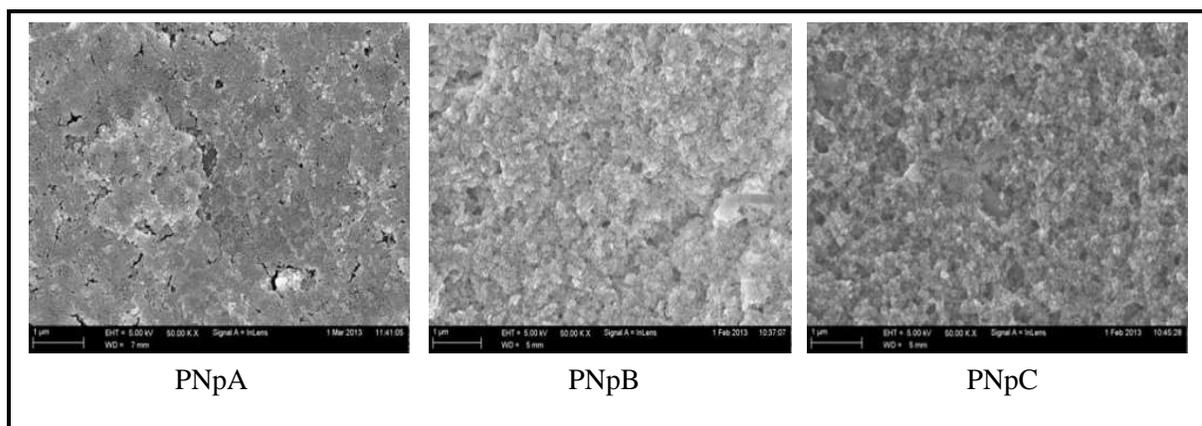
Esta condición se hace más notable al aumentar la concentración de CdS al 80 % en peso (muestra PNpC), ya que se generan algunos islotes pequeños. En el caso de aplicaciones eléctricas y fotoelectrónicas contar con zonas descubiertas, fisuras o islotes en el sustrato, representa una desventaja ya que se necesitan materiales con mínimos defectos superficiales (fisuras o huecos por debajo de los 50 nanómetros), y con zonas que estén

cubiertas por toda la película para que no ocurra una disminución o interrupción en el flujo de corriente eléctrica.

Por otra parte, existe la teoría de que una alta concentración de CdS mejora las propiedades fotoeléctricas en estos materiales, en donde el polímero actúa como un medio de unión entre las partículas de CdS, ya que como se vio anteriormente, por sí solas en solución tienden a formar islotes cuando son depositadas en un sustrato. Sin embargo, como ya se observó en este trabajo, un incremento tan alto de CdS en estos materiales, conlleva a la formación de películas no uniformes.

#### 4.6.5 Microscopía electrónica de barrido

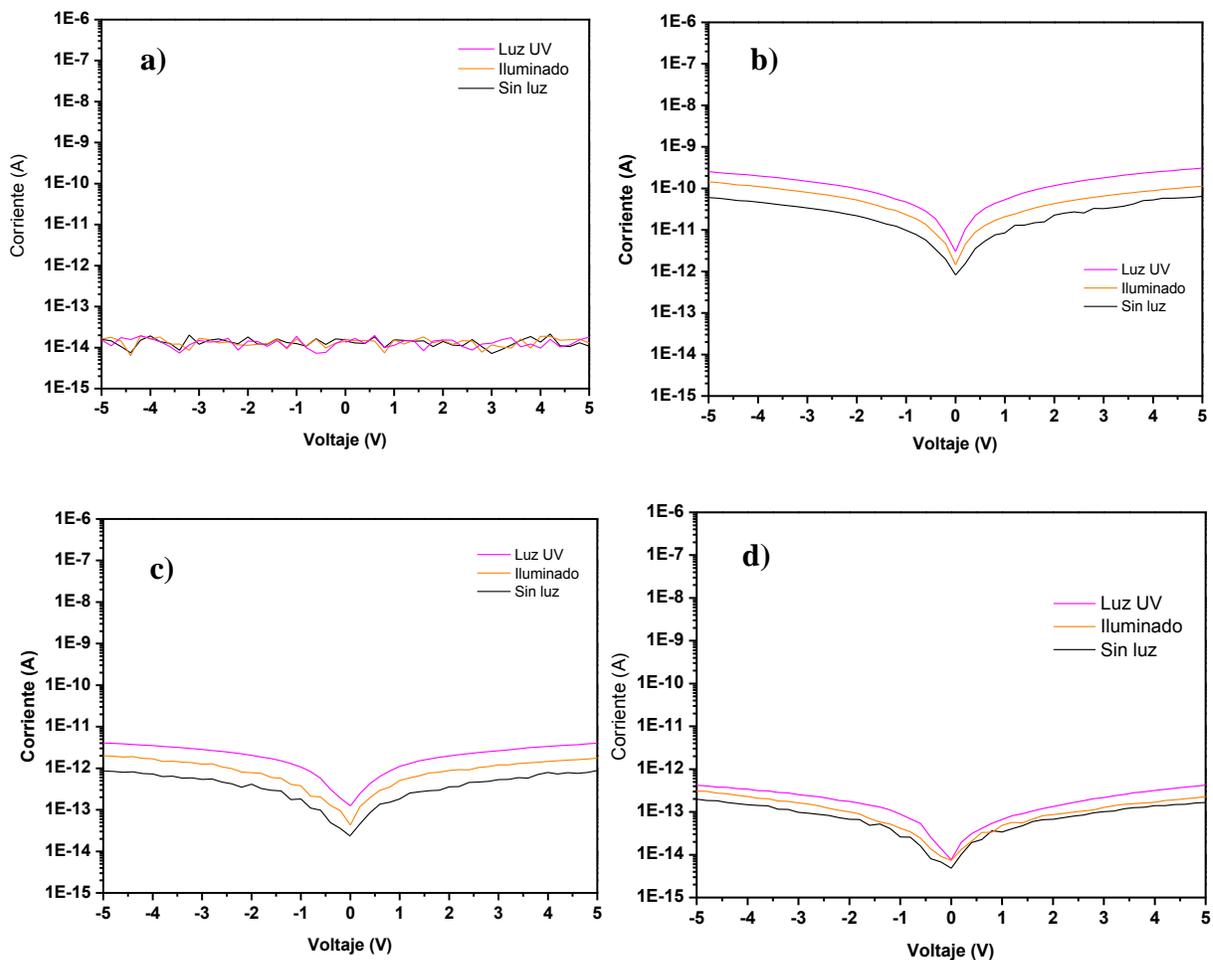
Los análisis de microscopía óptica fueron corroborados por SEM (Figuras 4.27), donde la muestra PNpA a una magnificación de 50 000x presenta una superficie ligeramente irregular la cual fue fracturada con el haz de electrones del equipo del SEM ya que este polímero es muy sensible a la potencia del haz. Por otra parte, a medida que se incrementa la concentración de CdS en el PMMA (50% en peso) la presencia de CdS es más notable, haciéndose más evidente cuando este compuesto esta presenta al 80% en peso ya que se tienen huecos entre 200 y 500 nm y su superficie es similar a la que presenta el CdS puro. Adicionalmente se llevó a cabo un análisis químico elemental realizado únicamente a la muestra PMMA-CdS (90-20 % peso) para corroborar la presencia de CdS en este material aún cuando éste se encuentra a bajas concentraciones (Apéndice C).



**Figura 4.27. SEM de muestras de PMMA-CdS, donde PNpA es PMMA-CdS (80-20 %peso); PNpA es PMMA-CdS (50-50 %peso) y PNpA es PMMA-CdS (50-50 %peso).**

#### 4.6.6 Curvas I-V y fotorespuesta

En la Figura 4.28 se presentan los resultados de las pruebas eléctricas realizadas a dispositivos fabricados en películas de PMMA y PMMA-CdS a diferentes concentraciones de CdS (20, 50 y 80% en peso). Estos experimentos fueron realizados en la oscuridad (sin luz), iluminado con luz natural (iluminado) e iluminado con luz ultravioleta (luz UV). La respuesta eléctrica (conductividad) que presenta cada dispositivo fabricado es representada por un color diferente tal como es mostrado en esta Figura.



**Figura 4.28** Curvas I-V de PMMA-CdS. Las relaciones en peso para cada muestra de PMMA-CdS se muestran a continuación, (a) PMMA, (b) PNpA (80-20 % peso), (c) PNpB (50-50 % peso) y (d) PNpC (80-20 % peso).

Como se puede apreciar en estos resultados, el PMMA (Figura 4.28a) al ser un material dieléctrico no conduce la electricidad, mientras que al adicionar partículas de sulfuro de cadmio al 20% en peso la conductividad se ve favorecida ya que aumenta 4 órdenes de magnitud aproximadamente (Figura 4.28b), y esta respuesta aumenta significativamente al incidir luz visible y luz ultravioleta derivado a que con esta última se generan más electrones huecos debido a la presencia de las partículas de CdS que permiten que se obtenga un incremento en la intensidad de la corriente

La incidencia de luz de diferente frecuencia sobre las películas de PMMA-CdS, permite corroborar que la luz ultravioleta se absorbe a baja energía muy próxima al band gap que presenta el CdS tal como fue analizado por Biryukov y col., en el 2011. Lo anterior favorece la excitación de los electrones y promueve que ocurra un mayor paso de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

Por otra parte, al aumentar la concentración de CdS al 50 (Figura 4.28c) y (Figura 4.28d) 80% en peso en estos materiales, se esperaría aumentar la respuesta eléctrica así como la fotorespuesta, sin embargo, se observa el efecto opuesto ya que como se menciona en las pruebas de SEM, estos materiales presentan superficies con pequeñas grietas que afectan la conductividad del material tal como se aprecia en estas graficas, y estas fisuras son responsables de la disminución de la intensidad de corriente.

## **4.7 Caracterización del material PMMA-CdS-NTsC**

### **4.7.1 Espectroscopía de Infrarrojo**

Estas muestras se trataron de analizar por espectroscopía Raman, sin embargo estas presentan fluorescencia debido a la presencia del CdS, tal como se observó en los análisis Raman de las muestras que sólo contienen PMMA y CdS (Figura 4.24). En el apéndice D se presenta un análisis Raman realizado a la muestra PNpA5 que es la que contiene nanotubos y la concentración más pequeña de CdS analizada. Esta muestra aun con baja concentración de CdS presenta una alta fluorescencia, debido a lo anterior estas muestras no fueron analizadas por esta técnica.

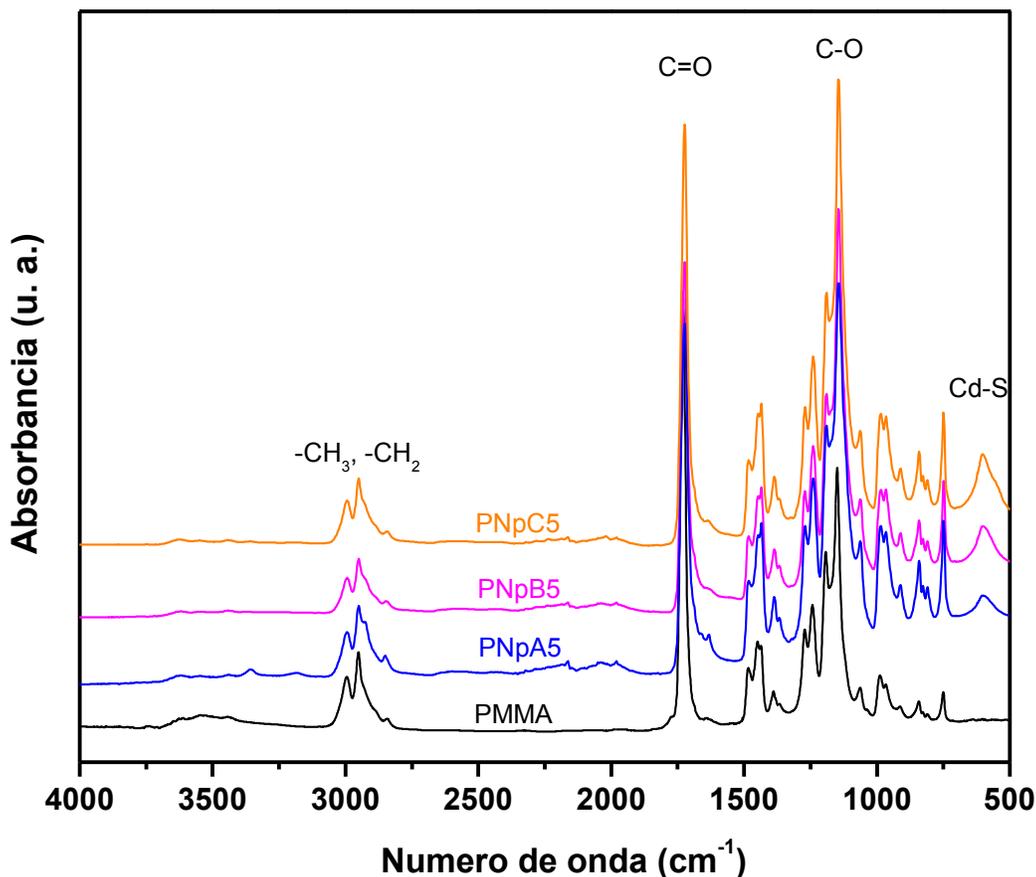
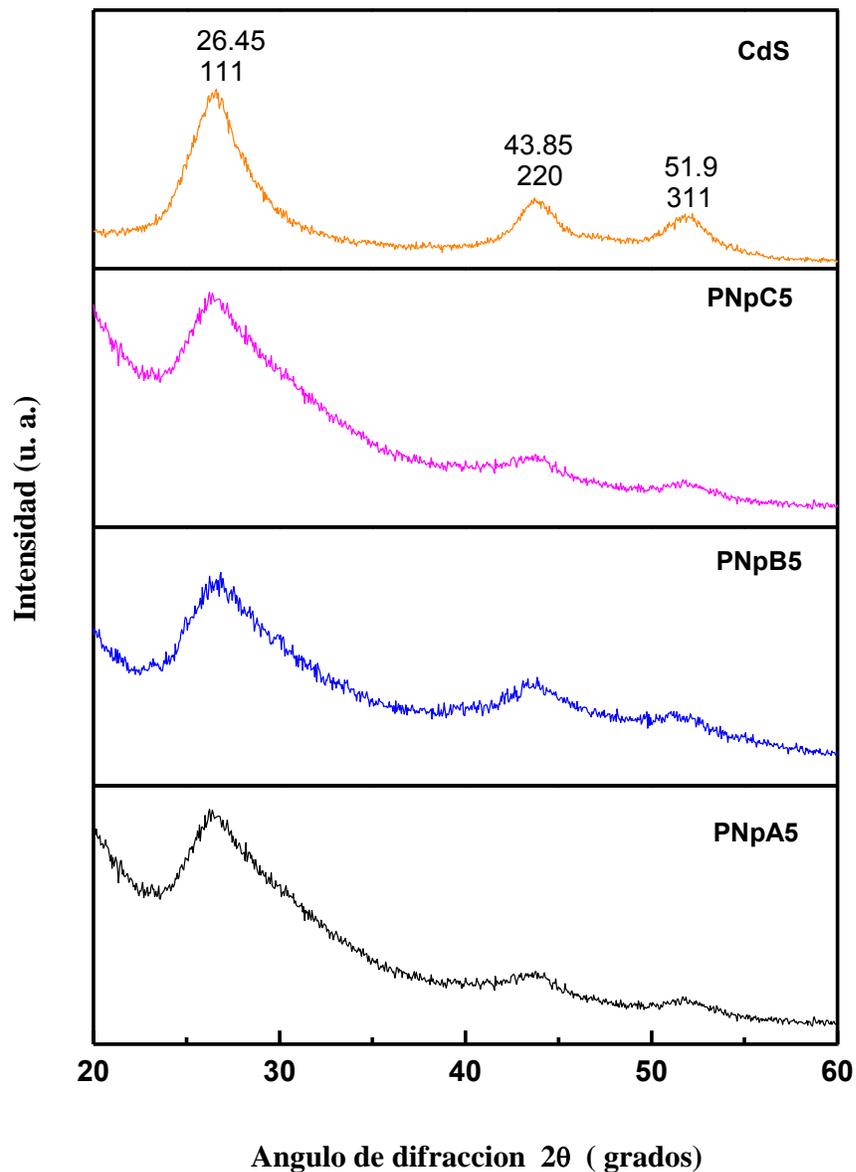


Figura 4.29. FTIR de PMMA-CdS-NTSC, donde todas las muestras contienen 0.5% en peso de NTsC y la matriz es PMMA-CdS al 80-20 %peso (PNpA5); 50-50 %peso (PNpB5) y 20-80 %peso (PNpC5).

#### 4.7.2 Difracción de Rayos X (XRD)

La Figura 4.30 presenta los difractogramas de las películas de PMMA-CdS-NTSC, los cuales son comparados con el CdS puro. Estos materiales muestran principalmente la estructura del CdS en las mismas posiciones que en el difractograma del CdS puro.



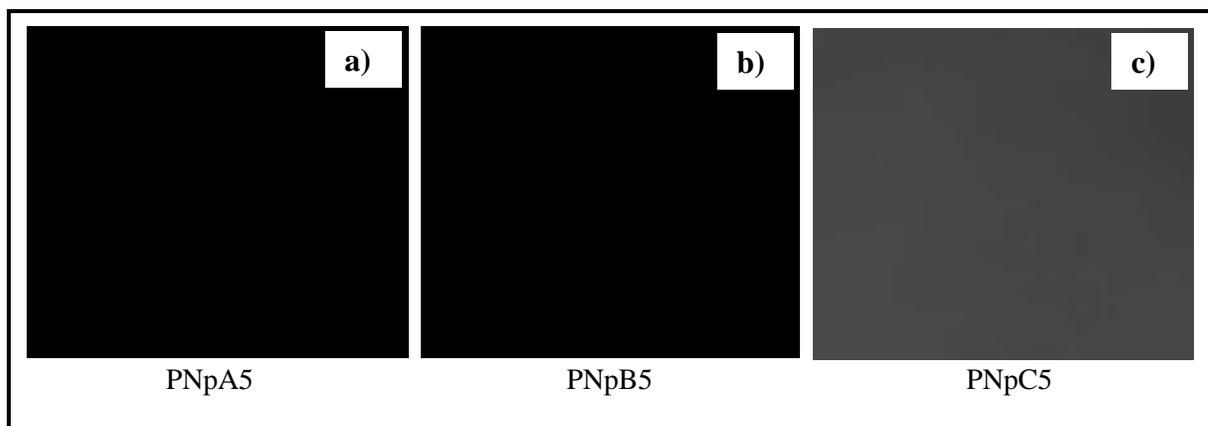
**Figura 4.30.** Difracción de Rayos X de PMMA-CdS-NTSC, donde todas las muestras contienen 0.5% en peso de NTsC y la matriz es PMMA-CdS al 80-20 %peso (PNpA5); 50-50 %peso (PNpB5) y 20-80 %peso (PNpC5).

En el difractograma anterior, el pico principal de este compuesto en las muestras PNpA5, PNpB5 y PNpC5 presenta un ligero ensanchamiento a medida que disminuye la concentración de CdS y aumenta la concentración del PMMA (material amorfo) y su

influencia se ve más directa comparado con el difractograma de las muestras de PMMA-CdS sin nanotubos. Por otra parte, aún cuando estas muestras contienen nanotubos, no fue posible observar ningún pico relativo al grafito.

#### 4.7.3 Microscopía óptica

Se llevaron a cabo análisis de microscopía óptica de las muestras PNpA5, PNpB5 y PNpC5, en cada una de estas muestras se logran apreciar superficies

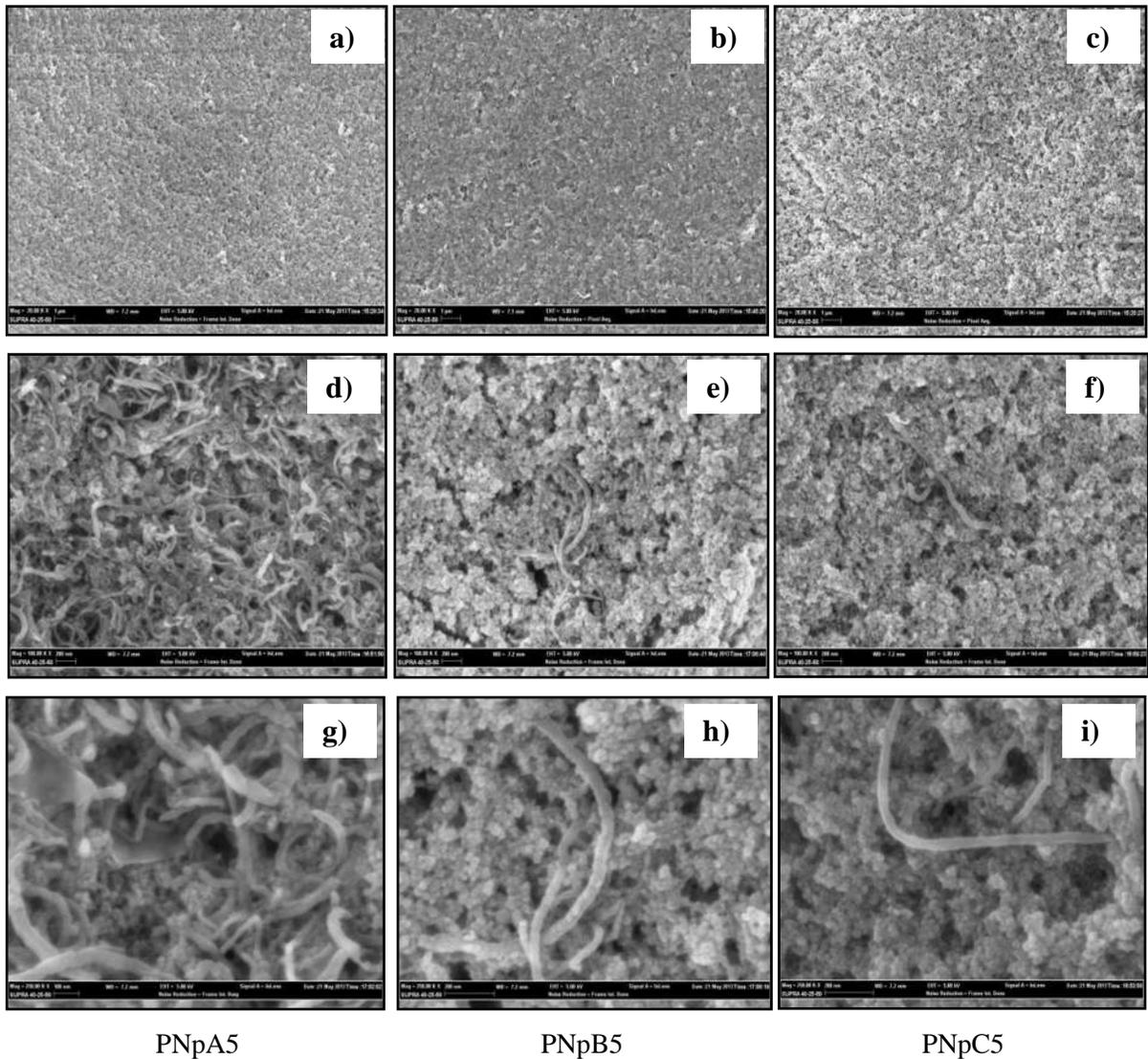


**Figura 4.31** MO de PMMA-CdS-NTSC, donde todas las muestras contienen 0.5% en peso de NTsC y la matriz es PMMA-CdS al 80-20 %peso (a); 50-50 %peso (b) y 20-80 %peso (c).

#### 4.7.4 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 4.32 se presentan microscopias de SEM realizadas a películas de PMMA-CdS-NTsC las cuales permiten estudiar su morfología. Como fue observado con anterioridad por microscopía óptica a medida que se incrementa el contenido de CdS se forman zonas más rugosas y con fracturas.

En cada una de estas muestras se llevaron a cabo análisis de SEM a mayores resoluciones pudiéndose encontrar un mayor contenido de nanotubos en las muestras que tienen el 80% de PMMA. Esta condición puede ser la que favorece que exista una mayor cantidad de nanotubos conectados entre sí y a su vez éstos conecten a las partículas de CdS.



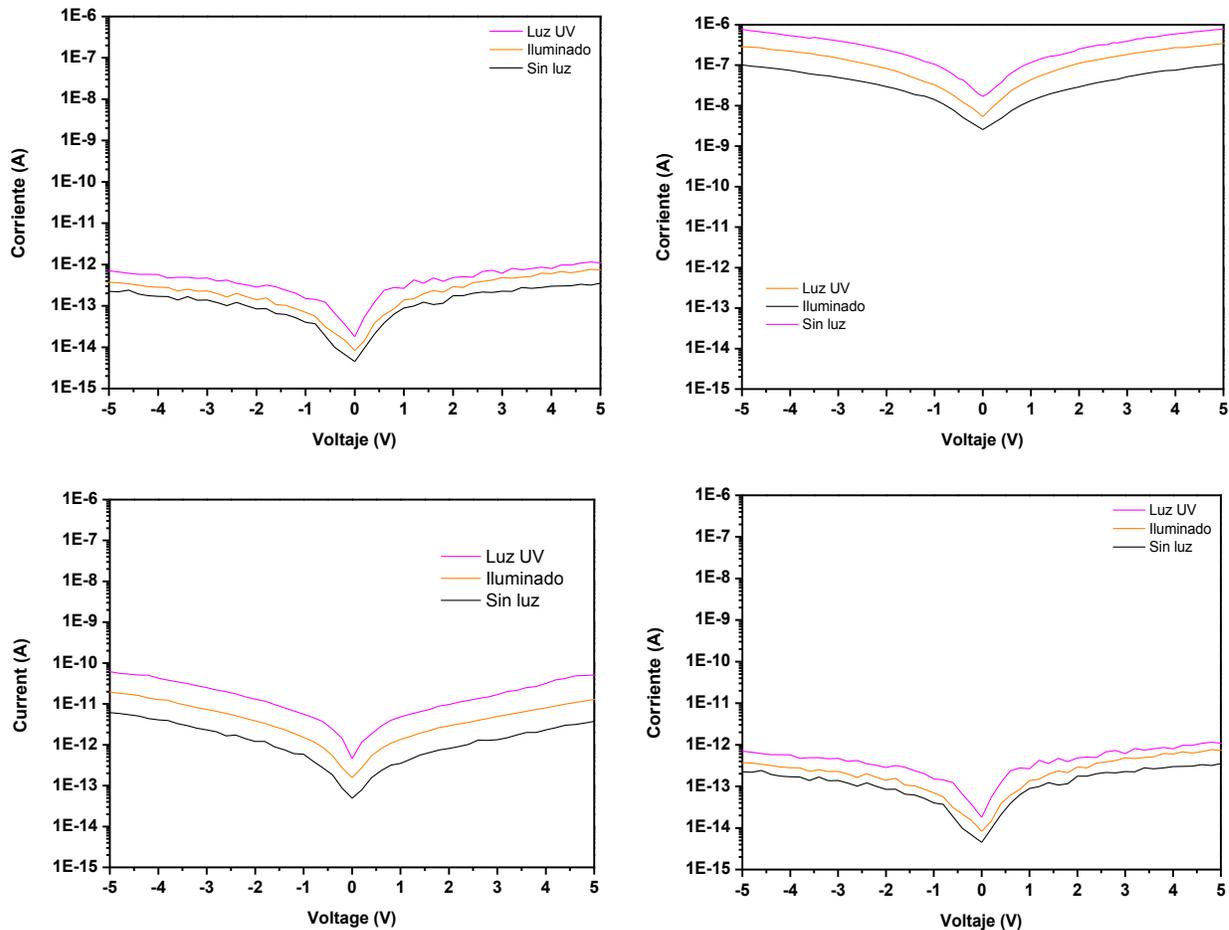
**Figura 4.32 SEM de PMMA-CdS-NTSC, donde todas las muestras contienen 0.5% en peso de NTsC y la matriz es PMMA-CdS al 80-20 %peso (a, d y g); 50-50 %peso (b, e y h) y 20-80 %peso (c, f e i).**

#### 4.7.5 Curvas I-V

Se llevaron a cabo pruebas eléctricas (curvas I-V) a las muestras de PMMA-CdS-NTsC. Los resultados que muestran estas películas fueron comparadas con el que presenta el PMMA puro.

Estas pruebas fueron realizadas en la oscuridad (sin luz), iluminado con luz natural (iluminado) e iluminado con luz ultravioleta (luz UV). La respuesta eléctrica

(conductividad) que presenta cada dispositivo fabricado es representada por un color diferente tal como es mostrado en la Figura 4.33.



**Figura 4.33** Curvas I-V de PMMA-CdS-NTsC, donde todas las muestras contienen **0.5%** en peso de NTsC y la matriz es PMMA-CdS al **80-20%** en peso (PNpA5); **50-50%** en peso (PNpB5) y **20-80%** en peso (PNpC5).

Como ya se comento antes, en las pruebas electricas de los materiales que contienen solo PMMA-CdS, se observó que la adición de partículas de CdS al PMMA (20 % en peso de CdS) la conductividad aumenta 4 ordenes de magnitud respecto al PMMA puro, en películas de PMMA-CdS-NTsC (matriz 80-20 % en peso PMMA-CdS) se encpntró que la adición de NTsC en un 0.5% en epso (Figura 4.33 b) la conductividad aumenta 7 ordenes de magnitud respecto al PMMA. Estas pruebas (Figuras 4.33c y 4.33d) muestran

también que la adición de NTsC a una matriz 50-50 y 20-80 % en peso de PMMA-CdS incrementa ligeramente la conductividad respecto a estas mismas matrices pero sin NTsC de carbono.

Estos resultados muestran que la adición de NTsC de carbono a una matriz que tiene PMMA y CdS, incrementa la conductividad debido a que la presencia de NTsC favorece la movilidad de cargas eléctricas del CdS y de los propios NTsC a través de las estructuras de los nanotubos (Ling y col., 2012), ya que esta conductividad es aún mayor para estos materiales comparada con las películas que solo contienen PMMA y NTsC (usando la misma concentración de NTsC) tal como es mostrado en la Figura F1 del apéndice F.

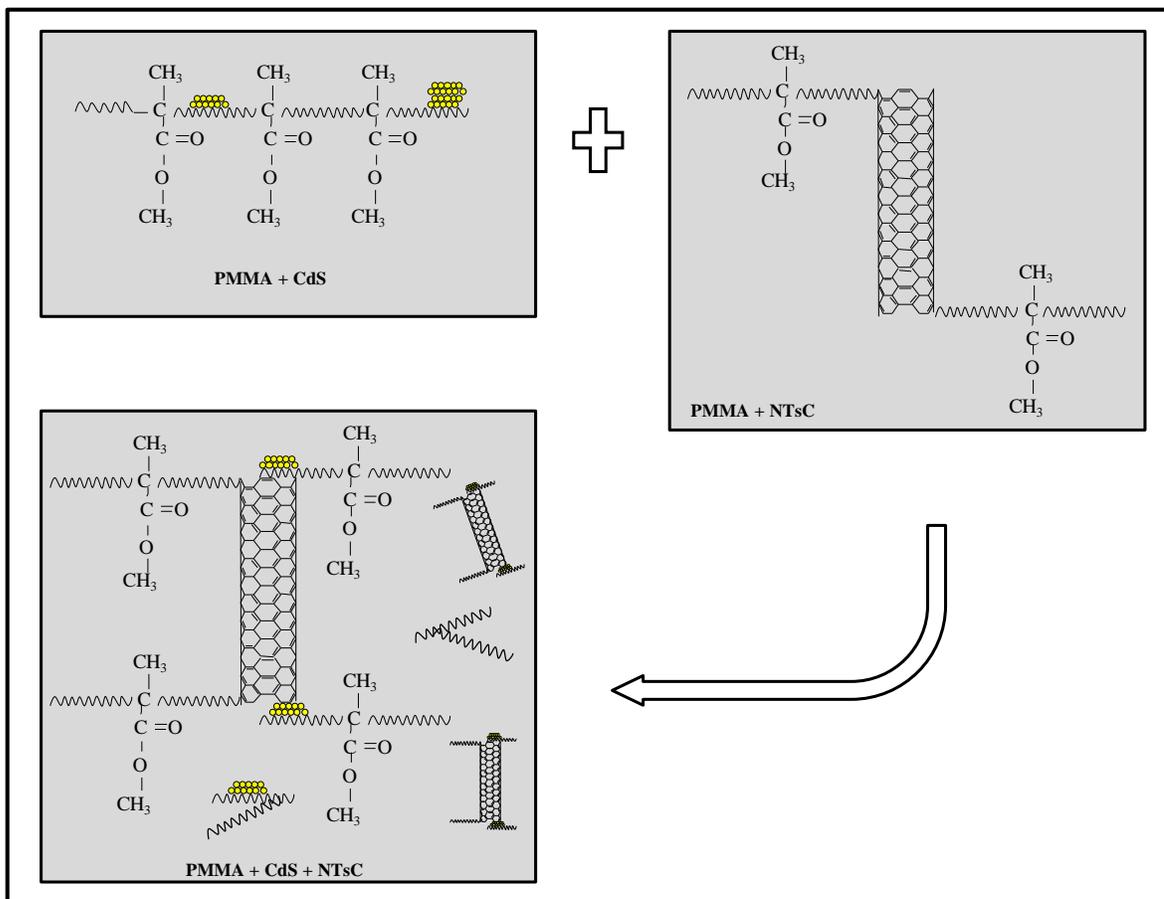
#### **4.7.6 Esquema propuesto de adición entre el PMMA, CdS y NTsC**

En la Figura 4.34, presenta un posible esquema de adición y acomodo del CdS y los NTsC en el material de PMMA-CdS-NTsC. Este esquema ha sido planteado a partir de estudios que indican que las partículas de CdS se mantienen estables en el PMMA (Zhang y col., 2002; Lin y col., 2002), resultados en este trabajo, esquema de reacción del PMMA-NTsC presentado en la Figura 4.18 y a partir de las micrografías de SEM del material de PMMA-CdS (4.27) y PMMA-CdS-NTsC (4.32).

El esquema propuesto en la Figura 4.34, inicia cuando se agrega una solución estable prepolimerizada de MMA-NTsC-AIBN a una solución prepolimerizada estable de MMA-CdS. En esta nueva solución da inicio el proceso de polimerización de esta nueva mezcla, el cual evita que las partículas de CdS sedimenten, ya que las mismas cadenas poliméricas en crecimiento empezaran a entrelazarse. A su vez, estas redes poliméricas soportaran a las partículas de CdS suspendidas hasta que se completa el proceso de polimerización obteniéndose una película sólida.

Durante la reacción de polimerización, es muy poco probable que se generen enlaces entre el CdS y los NTsC ya que ambos compuestos no contienen grupos funcionales ni sitios reactivos afines. Adicionalmente se llevaron algunos ensayos para tratar de generar soluciones estables de NTsC-CdS, los resultados de forma visible muestran una separación casi instantánea entre el CdS y los NTsC aún cuando se usan

diferentes precursores de CdS y diferentes características de NTsC, en el apéndice E se presentan parte de estos resultados.

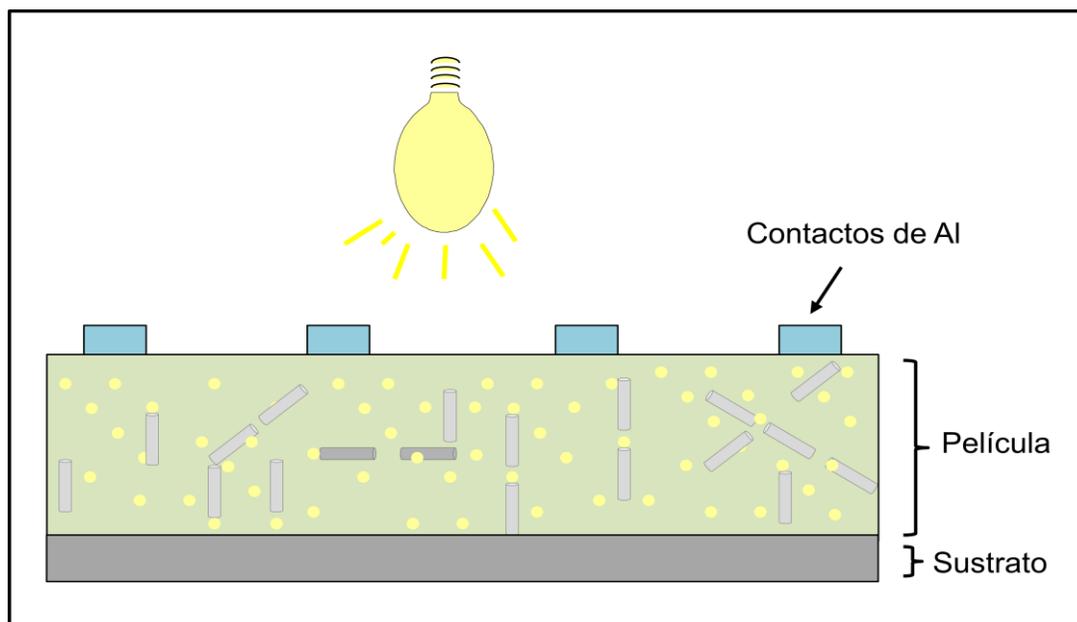


**Figura 4.34. Esquema propuesto de adición entre el PMMA, CdS y NTsC.**

Por otra parte, de acuerdo a los resultados de las curvas I-V y siguiendo con este esquema propuesto, puede ocurrir que algunas partículas de CdS soportadas en la red de PMMA queden conectadas con los nanotubos formando especies de túneles interconectados o partículas de CdS muy próximas a los nanotubos, de tal forma que en este nuevo material, se puedan crear puentes de conexión por donde pueda viajar los fotones al momento de hacer incidir sobre este material un haz de luz, tal como se observó en los materiales de PMMA-NTsC donde los NTsC dispersados homogéneamente en el PMMA llegar a formar nuevos caminos continuos e interconectados con otros NTsC por donde fluye la corriente eléctrica sin obstáculos, recordando que ocurre una mejora en las

propiedades conductoras del polímero, el cual es un material dieléctrico (no conduce corriente eléctrica).

En la Figura 4.35 se presenta un esquema transversal probable del acomodo de los NTsC y CdS en el PMMA. En esta representación, las esferas pequeñas de color amarillo corresponden al CdS, mientras los cilindros grises son los NTsC, ambos materiales se encuentran distribuidos en todo el PMMA (rectángulo de color verde oliva). Sobre esta película se han depositado contactos de aluminio (señalados con rectángulos de color azul).



**Figura 4.35. Esquema transversal de una muestra de PMMA-CdS-NTsC con contactos de aluminio (Al).**

#### 4.8 Discusión de resultados

El avance que se ha tenido hoy en día en materiales semiconductores, es derivado del tipo de elementos y compuestos que se pueden usar, los cuales se han venido combinando para formar películas de materiales semiconductores de bajos espesores, de bajo costo, fáciles de procesar y con una mejora en sus propiedades ópticas, mecánicas y eléctricas principalmente.

Dentro de los semiconductores que han cobrado gran auge en la electrónica, se encuentran los materiales semiconductores de los grupos III al VI de la tabla periódica, en cuales se ha buscado contar con aquellos que tengan un ancho de banda prohibida (*bandgap*) pequeña para que los electrones puedan saltar de la banda de valencia a la banda de conducción. En este sentido el sulfuro de cadmio (CdS) ha sido uno de los compuestos más usados en esta área ofreciendo además un incremento en la fotorespuesta debido a la capacidad de absorción de la luz que incrementa su conductividad (Hullavarad y col., 2008; Dumbraiva y col., 2010; Bansal y col., 2012).

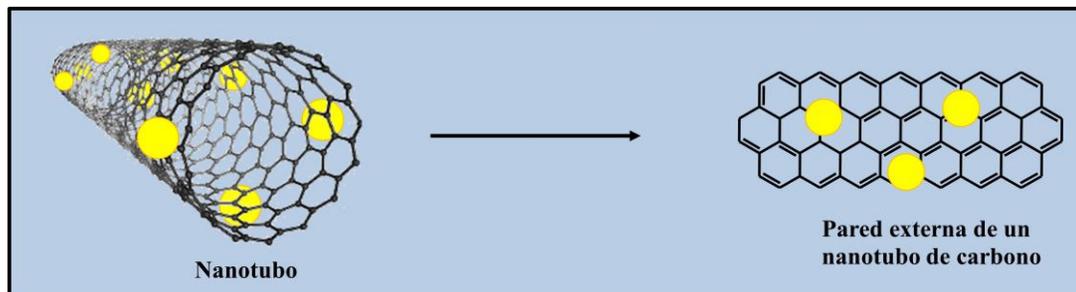
Otro tipo de compuesto semiconductor que desde 1991 ha revolucionado el mundo de la nanotecnología, han sido los nanotubos de carbono, ya que estos nanocilindros generalmente huecos con propiedades ópticas, térmicas, mecánicas y eléctricas importantes pueden llegar a conectarse entre sí formando grandes estructuras huecas y de muy bajo peso (Dresselhaus y col., 2010; Martínez y col., 2011).

Varios estudios han señalado que en la formación de híbridos de CdS con nanotubos de carbono, las partículas de CdS se pueden llegar a anclarse a los nanotubos tal como se aprecia en la Figura 4. 36 (las esferas amarillas hacen referencia al sulfuro de cadmio). Lo anterior le brinda a las partículas de sulfuro de cadmio un medio continuo de transporte de carga eléctrica a través de las paredes de los nanotubos, incrementando de esta forma la corriente eléctrica al sumar la contribución eléctrica de cada uno de estos compuestos (Hu y col., 2008; Hongbian y col., 2012).

Trabajos teóricos y experimentales de materiales híbridos de sulfuro de cadmio con nanotubos de carbono permiten corroborar que al dispersar este nuevo material en un solvente, existe un aumento en la conductividad además de que se pueden llegar a formar fuertes interacciones electrostáticas entre ambos compuestos (Robel y col., 2005; Li y col., 2010; Hongbian y col., 2012).

Por otra parte, la aplicación de estos materiales en el área de la electrónica, se ha visto limitada al intentar formar películas continuas para fabricar dispositivos electrónicos donde se requiere contar con películas que presenten superficies homogéneas, de baja rugosidad y con partículas que no estén aglomeradas para que se pueda llevar a cabo un flujo ininterrumpido de corriente eléctrica, y en el caso de la síntesis de híbridos de Cds-

NTsC no se han logrado cumplir con estas características. Una solución alterna radica en integrarlos en una matriz (Hongbian y col., 2012).



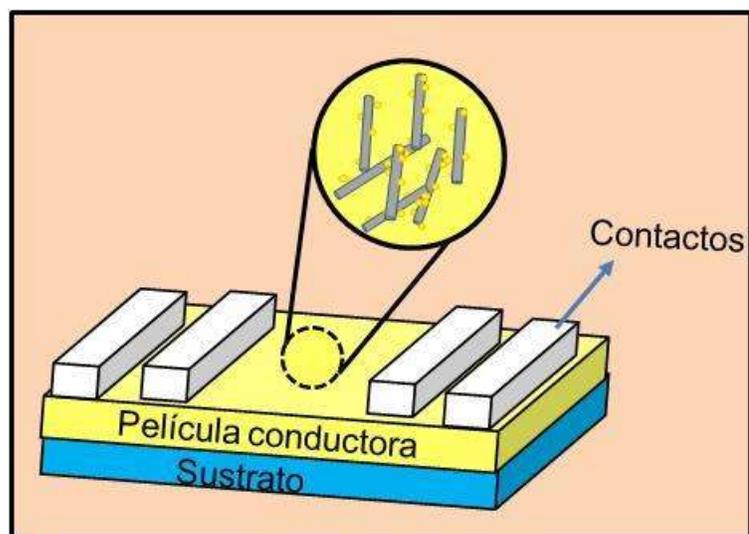
**Figura 4.36 Estructura formada a partir de un híbrido de CdS con NTsC.**

Desde hace un par de décadas se han probado diferentes tipos de matrices para dispersar al sulfuro de cadmio, utilizando diferentes tipos de rutas para generar esos materiales dentro de las que destacan, procesos hidrotérmicos/solvotérmicos, descomposición térmica, sol-gel, serigrafía, depósito por laser, spray pirólisis, síntesis *insitu*, extrusión entre otros (Wang y col., 2005; Morales y col., 2006; Hullavarad y col., 2008; Dumbrava y col., 2010). En cada de una de estas técnicas se busca dispersar estas partículas en la matriz seleccionada. De forma paralela puede ser posible extrapolar estas rutas de síntesis para dispersar el CdS y los nanotubos en una matriz.

En este trabajo se llevó a cabo el estudio de la adición de materiales semiconductores a una matriz de poli(metil metacrilato) como material fotoconductor. Los semiconductores usados fueron el sulfuro de cadmio (CdS) y los nanotubos de carbono (NTsC). Así mismo, se propuso una ruta de síntesis que involucra el proceso de sonoquímica y polimerización *in situ* a través de la cual se pueden dispersar estos semiconductores en el PMMA.

La relevancia de utilizar NTsC y partículas de CdS, es que ambos compuestos pueden quedar conectados o muy próximos entre sí en la matriz y por estas estructuras puede viajar la corriente, mientras que el CdS permite incrementar el flujo de corriente cuando se incide un haz de luz, ya que es un compuesto fotosensible. Lo anterior favorece la generación de pares huecos, que permiten a los electrones viajar por estas partículas más rápido al pasar de la banda de valencia a la banda de conducción, y que al estar cercanas a

la red de nanotubos se pueden llegar a formar canales que sirven como medio de propagación para que ocurra un flujo eléctrico continuo, tal como se puede apreciar en el esquema del dispositivo electrónico fabricado (Figura 4.37).



**Figura 4.37 Distribución propuesta de CdS y NTsC en un dispositivo electrónico de PMMA-CdS-NTsC.**

Para poder analizar las propiedades del material de PMMA-CdS-NTsC se llevó a cabo un estudio previo de los materiales de PMMA-CdS y PMMA-NTsC.

En el caso de los materiales de PMMA-NTsC, se obtuvo una importante dispersión de NTsC hasta 1% en peso en el polímero, derivado de la unión carbono-carbono entre los NTsC y el PMMA ya que puede existir una apertura de los enlaces  $\pi$  en las estructuras de los nanotubos durante el proceso de sonoquímica y reacción de polimerización. Lo anterior fue observado a través de FT-IR (usando concentraciones de NTsC menores al 1% en peso) principalmente por los corrimientos de las bandas de los grupos carbonilos en estos compuestos comparado con el resultado obtenido en el PMMA puro.

Estos resultados concuerdan con trabajos reportados previamente (Barraza y col., 2002, Mc Glory y col., 2010) que centran sus estudios en el efecto del iniciador (usado en procesos de polimerización) sobre las paredes de los nanotubos, haciendo posible abrir la estructura de estos compuestos sin llegar a dañarla significativamente tal como lo demostraron a partir de los análisis Raman, que presentan una relación entre la banda D

(banda de desorden estructural) y G (banda del grafito) ( $I_{D/G}$ ) similar a la que presentan los nanotubos puros (Brown y col., 2001; Dresselhaus y col., 2010) y que también fue observada en este trabajo. Lo anterior favorece su dispersión en diferentes matrices, en el caso del PMMA esta condición incrementa su conductividad, ya que es posible pasar de  $1 \times 10^{-14}$  S/m a  $1 \times 10^{-9}$  S/m cuando los NTsC están presentes en 0 y 0.5% en peso, siendo este último valor muy próximo al umbral de percolación y que coincide con algunos trabajos reportados como Huang y col., 2011.

La adición de partículas semiconductoras de sulfuro de cadmio en la matriz de PMMA, permite aprovechar principalmente la naturaleza conductora y fotoconductoras de estas nanopartículas (Biryukov y col., 2011), debido a que el CdS es un material que presenta un ancho de banda de 2.43 eV que facilita que los electrones puedan pasar de la banda de valencia a la banda de conducción cuando son excitados por un haz de luz.

Debido a que estas partículas no son capaces de formar un medio continuo, se requiere su anclaje en una matriz a partir de su unión por fuerzas electrostáticas que favorece su dispersión en este medio y el aprovechamiento principalmente de sus propiedades eléctricas (conductividad). Sin embargo, con altas concentraciones de CdS (50 y 80% en peso) en el PMMA, se genera una conductividad próxima a la que presenta la matriz, ya que como fue observado por MO y SEM se presentan en estas películas algunas fracturas derivado de que el CdS tiende a aglomerarse y no forma una película continua. Por otra parte, con bajas concentraciones de CdS (20% en peso) en el PMMA, es posible obtener superficies continuas tal como fue observado por SEM y MO, además de generar una importante respuesta eléctrica ya que la conductividad en este material se encuentra alrededor de  $1 \times 10^{-9}$  S/m mientras que la del polímero es de  $1 \times 10^{-14}$  S/m.

Como se ha mencionado con anterioridad, la incorporación de nanocompuestos en una matriz de PMMA le otorga a esta matriz nuevas propiedades, en el caso de la adición de NTsC (0.5% en peso) y CdS (20% en peso) se modifica de forma relevante la conductividad de este material, ya que ha sido posible encontrar una conductividad del orden de  $1 \times 10^{-6}$  S/m derivado de la contribución eléctrica de los NTsC y CdS, que al estar dispersos en una matriz como el PMMA, éstos pueden quedar conectados o muy próximos propiciando que la corriente pueda viajar de forma ininterrumpida por esos nanocanales, siendo ésta un poco mayor cuando se incide la muestra con luz ultravioleta ya que el CdS

es un compuesto fotosensible. Estas características observadas en el material de PMMA-CdS-NTsC lo vuelven un candidato a considerar para aplicaciones electrónicas ya que su resultados son muy próximos a los que presenta el silicio ( $4.35 \times 10^{-5}$  S/m), material caro y usado en esta misma área.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el efecto de la adición de nanotubos de carbono y partículas de CdS en una matriz de PMMA. Lo anterior fue posible a partir del diseño de una ruta de síntesis que involucra el proceso de sonoquímica y la polimerización *insitu* para ser aplicado como material fotoconductor. Adicionalmente, para estudiar el material de PMMA-NTsC-CdS se sintetizaron materiales de PMMA-NTsC y PMMA-CdS, a partir de los materiales obtenidos, se analizaron sus propiedades físicas, químicas, ópticas y eléctricas.

1. A partir de análisis de impedancia eléctrica, se obtuvo el umbral de percolación (máxima conductividad que se puede obtener debido a la conexión entre los nanotubos en una matriz) con una conductividad de  $1 \times 10^{-9}$  S/m y con una concentración de 0.5% en peso de NTsC.

Estas muestras fueron analizadas por espectroscopía de infrarrojo y Raman, los resultados obtenidos muestran un corrimiento de aproximadamente de  $8 \text{ cm}^{-1}$  de la banda de los grupos carbonilos comparada con los resultados que presenta el PMMA puro. Estos desplazamientos han sido asignados a interacciones entre el polímero y los nanotubos de carbono derivado del rompimiento de los enlaces  $\pi$  en las estructuras de los nanotubos propiciado por el consumo de iniciador, el cual puede actuar como agente modificador (sin llegar a destruir significativamente las paredes del nanotubo) para que pueda ocurrir un enlazamiento entre los nanotubos y el polímero. Análisis de microscopía óptica y de barrido muestran que se obtienen materiales con superficies homogéneas sin aglomerados.

2. Los análisis de materiales de PMMA-CdS analizados a partir de microscopía óptica, de barrido y eléctricas muestran que con bajas concentraciones de CdS (20 % en peso), se sigue observando una película continua en donde es posible medir una conductividad eléctrica de aproximadamente  $1 \times 10^{-10}$  S/m mientras que al aumentar su concentración al 80% en peso, ésta disminuye encontrándose alrededor de  $1 \times 10^{-13}$  S/m.

3. Los resultados de las muestras de microscopía de transmisión y eléctricas (medición de corriente-voltaje) realizados a materiales de PMMA-CdS-NTsC con bajas concentraciones de CdS (20% en peso) y con 0.5% en peso de NTsC, muestran una buena dispersión así como una superficie homogénea sin agregados. Lo anterior favorece el incremento de la corriente eléctrica derivada de la presencia de los nanotubos de carbono y del sulfuro de cadmio, ya que se tiene conductividad estimada de  $1 \times 10^{-6}$  S/m mientras que la del polímero se encuentra en  $1 \times 10^{-14}$  S/m. Este aumento es debido a que los NTsC y el CdS pueden quedar próximos o conectados, creando estructuras por donde puede fluir la corriente eléctrica de forma continua y que es atribuida a la combinación de cargas eléctricas provenientes del propio CdS y de los NTsC. Al aumentar la concentración de CdS en estos materiales al 50 y 80 % en peso, se obtiene una disminución de la conductividad de alrededor de 6 órdenes de magnitud, comparada con los resultados de estos materiales cuando este compuesto se encuentra al 20% en peso, esta disminución es propiciada por las fracturas que se generan en estos materiales al no contar con una matriz continua como lo es el PMMA.
4. A partir de la ruta de síntesis propuesta que contempla el proceso de polimerización *in situ* y sonoquímica, se analizó que durante la polimerización *insitu* se lleva a cabo la formación de radicales libres, los cuales pueden llegar a abrir las paredes de los nanotubos de carbono sin destruirlos y que facilitan el enlazamiento de los nanotubos y el polímero. Durante la reacción de polimerización y sonoquímica se propicia un contacto entre el iniciador/paredes de los nanotubo/cadenas de monómero en crecimiento que permite generar un material con nanocompuestos dispersos. En los materiales que involucran al CdS, el proceso de sonoquímica permite que exista un movimiento constante de las partículas de CdS que evita su aglomeración y sedimentación, promoviendo su acomodo entre las cadenas en crecimiento del polímero, de esta forma es posible que en el material sintetizado se tenga una conexión entre los nanotubos dispersos y las partículas de CdS o que estos

compuestos queden muy próximos. Ambas condiciones permiten que pueda ocurrir un flujo continuo de corriente eléctrica por el material.

5. De acuerdo al estudio, análisis y caracterización del material de PMMA-CdS-NTsC al 20 y 0.5% en peso de CdS y NTsC respectivamente, se pone de manifiesto que este material puede ser empleado con aplicaciones como materiales fotoconductores. De esta manera, se cumple con el objetivo principal propuesto y se corrobora la hipótesis planteada en este trabajo.

## RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS

- Analizar la conductividad y fotorespuesta de materiales de PMMA-CdS-NTsC empleando NTsC a los cuales durante su síntesis se les decore con partículas de CdS para comparar los resultados obtenidos en este trabajo.
- Estudiar como se comporta el CdS y los NTsC en otra matriz polimérica.
- Proponer un mecanismo de reacción de acuerdo a la síntesis seguida en este trabajo para obtener compositos de PMMA-NTsC y PMMA-CdS-NTsC.

---

## REFERENCIAS:

- **Bansal P., Jaggi N., Rohilla S. K.**, 2012; “Green Synthesis of CdS nanoparticles and effect of capping agent concentration on crystallite size”. Short communication, Research Journal of Chemical Sciences. 2, 8, 69-71.
- **Barraza H. J., Pompeo F., O’Rear E. A., Resasco D. E.**, 2002, “SWNT-filled thermoplastic and elastomeric composites prepared by miniemulsion polymerization”. Nano Letters, 2, 8, 797-802.
- **Biryukov A. A., Izaak T. I., Gotovtsev E. Yu., Lapin I. N., Potekaev A. I., Svetlichnyi V. A.** 2011, “Optical properties of CdS/MMA dispersions and CdS/PMMA nanocomposites prepared by one-step, size-controlled synthesis”. Russian Physics, 53, 8, 849-856.
- **Britt J., Ferekides C.**, 1993, “Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency”. Applied Physics. 62 (22), 2851-2852.
- **Brown S. D. M., Jorio A., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G.**, 2001, “Observations of the D-band feature in the Raman spectra of carbon nanotubes”. Physical Review B, 64, 073403-073407.
- **Carson L., Hibbert K., Akindoju F., Johnson C., Stewart M., Brown C. K., Beharie G., Fisher T., Stone J., Stoddart D., Oki A., Neelgund G. M., Regisford G., Traisawatwong P., Zhou J., Luo Z.**, 2012, “Synthesis, characterization and stability of chitosan and poly(methyl methacrylate) grafted carbon nanotubes”. Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular spectroscopy 96, 380-386.
- **Chaplin R. P., Lee A. J., Hooper R. M., Clarke M.**, 2006, “The mechanical properties of recovered PMMA bone cement: a preliminary study”. J. Material Science: Material in Medicine, 17, 1433-48.
- **Du F., Fischer J. E., Winey K. I.**, 2003, “Coagulation method for preparing single-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites and their modulus, electrical conductivity and thermal stability”. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 41, 3333-3338.

- **Dumbrava A., Badeaa C., Prodan G., Ciupina V.,** 2010, “Synthesis and characterization of cadmium sulfide obtained at room temperature”. *Chalcogenide Letters*, 7, 2, 111–118.
- **Dresselhaus M. S., Jorio A., Saito R.,** 2010, “Characterizing grapheme, graphite, and carbon nanotubes by Raman spectroscopy”. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 1, 89-108.
- **Fan Y., Burghard M., Kern K.,** 2002, “Chemical defect decoration of carbon nanotubes”. *Advanced Material*, 14, 2, 130-133.
- **Feng M., sun R., Zhan H. Chen Y.,** 2010, “Decoration of carbon nanotubes with CdS nanoparticles by polythiophene interlinking for optical limiting enhancement”. *Carbon*, 48, 1177-1185.
- **García B., Ocampo M. A., Luna-Bárceñas G., García R., Mejía I., Melgarejo Rodríguez F., Fernández Loyola C. H. OR., Catalán Sánchez K., Ramírez Flores N., García Vásquez S. R., Ortiz Estrada C., Garcia Gaitan B., Zavala R.,** 2009, “Structural and electrical characterization of isotactic PMMA thin films deposited by spin coating”. *Macromolecular Symposia*, 1, 342-347, 283-284.
- **Gong X. Y., Liu J., Baskaran S., Voise R. D., Young J.S.,** 2000, “Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites”. *Chemistry of Materials*, 12, 4, 1049-1052.
- **Grady B. P.,** 2010, “Recent developments concerning the dispersion of carbon nanotubes in polymers”. *Macromolecular Rapid Communications*, 31, 247-257.
- **Gupta R., Kumar V., Goyal P. K., Kumar S.,** 2012, “Optical characterization of poly(methyl methacrylate) implanted with low energy ions”. *Applied Surface Science*, 263, 334-338.
- **Haipeng L., Naiqin Z., Chunnian H., Chunsheng S., Xiwen D., Jiajun L., Qingran C.,** 2008, “Fabrication of short and straight carbon nanotubes by chemical vapor deposition”. *J. Materials Science and Engineering: A*, 476, 230-233.
- **Haggenmueller R., Zhou W., Fischer J. E., Winey K. I.,** 2003, “Nanocomposites with highly aligned single-walled carbon nanotubes”. *J. Nanoscience and Nanotechnology* 3, 1-2, 105-110.

- **Henglein A.**, 1989, "Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles". *Chemical Reviews* 89, 8, 1861-1873.
- **Hernández P. A., Avilés F., May P. A., Valadez G. A., Herrera F. P.J., Bartolo P. P.**, 2008, "Effective properties of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites using two different tubes". *Composites Science Technology* 68, 6 1422-1431.
- **Hongbian L., Xuchun G., Chunyan J., Peixu L., Zhen L., Luhui Z., Enzheng S., Ke Z., Jinquan W., Kunlin W., Hongwei Z., Dehai W., Anyuan C.**, 2012, "Photocatalytic, recyclable CdS nanoparticle-carbon nanotube hybrid sponges" *Nano Research* 5, 4, 265-271.
- **Huang Y. L., Ma C. C. M., Yuen S. M., Chuang C. Y., Kuan H. C., Chiang C. L., Sheng Y.W.**, 2011, "Effect of maleic anhydride modified MWNT on the morphology and dynamic mechanical properties of its PMMA composites". *Materials Chemistry Physics* 129, 1214-1220.
- **Huijuan L., Li L., Jing R., Zhenbo C., Longbin Q., Zhibin Y., Huisheng P.**, 2013, "Conducting polymer composite film incorporated with aligned carbon nanotubes for transparent, flexible and efficient supercapacitor", *Scientific Reports*, 3, 1353, 1-6.
- **Hullavarad N. V., Hullavarad S. S., Karulkar P. C.** 2008, "Cadmium sulphide (CdS) nanotechnology: synthesis and applications". *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 7, 3272-3299.
- **Jang J., Kim S., Lee J. K.**, 2007, "Fabrication of CdS/PMMA core/shell nanoparticles by dispersion mediated interfacial polymerization". *Chemical Communications*, 2689-2691.
- **Jia Z., Wang Z., Xu C., Liang J., Wei B., Wu D., Zhu S.**, 1999, "Study on poly(methyl methacrylate): carbon nanotube composites". *Material Science and Engineering: A*, 271, 1-2, 395-400.
- **Kanemitsu Y., Nagai T., Kushida T., Nakamura S., Yamada Y., Taguchi T.**, 2002, "Free excitons in cubic CdS films". *Applied Physics Letters*, 80, 2, 267-269.
- **Kim D. J., Yu Y. M., Lee J. W. Choi Y. D.**, 2008, "Investigation of energy band gap and optical properties of cubic CdS epilayers". *Applied Surface Science*, 254, 22, 7522-7526.

- **Kim J. S., Cho S. J., Jeong K. S., Choi Y. C., Jeong M. S.**, 2011, "Improved electrical conductivity of very long multi-walled carbon nanotubes bundle/poly (methyl methacrylate) composites". *J. Carbon*, 49, 2127-2133.
- **Kim S. T., Choi H. J., Hong S. M.**, 2007, "Bulk polymerized polystyrene in the presence of multiwalled carbon nanotubes". *J. Colloid Polymer Science*, 285, 593-598.
- **Kim Y. K., Park H.** 2011, "Light-harvesting multiwalled carbon nanotubes and CdS hybrids: Application to photocatalytic hydrogen production from water" *Energy Environment Science* 4, 685-694.
- **Lin Y., Zhang J., Sarget E. H., Kumacheva E.**, 2002, "Photonic pseudo-gap-based modification of photoluminescence from CdS nanocrystal satellites around polymer microspheres in a photonic crystal". *Applied Physics Letter*, 81, 17, 3134-3136.
- **Ling T., Wu M., Du X.**, 2012, "Template synthesis and photovoltaic application of CdS nanotube arrays". *Semiconductor Science and Technology*, 5, 27, 1-7.
- **Lu J. P.**, 1997, "Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes". *Physical Review Letters*, 79, 1297-1300.
- **Nagai T., Kanemitsu Y., Ando M., Kushida T., Nakamura S., Yamada Y., Taguchi T.**, 2002, "Optical properties of cubic CdS". *Physica Status Solidi (B)*, 229, 1, 611-614.
- **Madani S. Y., Shabani F., Dwek M. V., Seifalian A. M.**, 2013, "Conjugation of quantum dots on carbon nanotubes for medical diagnosis and treatment". *International Journal of Nanomedicine*. 8, 941-950.
- **Martínez G., Salvagione H.**, 2011, "Nanocompuestos poliméricos de grafeno: preparación y propiedades". *Revista Iberoamericana de Polímeros* 12, 1, 51-63.
- **Martínez S., Serrano T., Gómez I., Hernández A.**, 2007, "Nanopartículas de CdS obtenidas por microondas". *Cerámica y Vidrio*, 46, 2, 97-101.
- **Mthethwa T. P., Moloto M. J., De Vries A., Matabola K. P.**, 2011, "Properties of electrospun CdS and CdSe filled poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanofibres". *Materials Research Bulletin*, 46, 4, 569-575.
- **Morales A. A.**, 2006, "Can we improve the record efficiency of CdS/CdTe solar cells?". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90, 15, 2213-2220.

- **O’Connell M. J.**, 2006, “Carbon and nanotubes properties and applications”, Ed. Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, US.
- **Okan O. E., Koray M., Aykutlu D.**, 2010, “Chemically specific dynamic characterization of photovoltaic and photoconductivity effects of surface nanostructures”. *American Chemical Society* 4, 4, 1851-1860.
- **Pantoja Castro M. A., Pérez Robles J. F., González Rodríguez H., Vorobiev Vasilievitch Y., Martínez-Tejada H.V., Velasco-Santos C.**, 2013, “Synthesis and investigation of PMMA films with homogeneously dispersed multiwalled carbon nanotubes”. *Materials Chemistry and Physics*, 140, 2-3, 15, 458-464.
- **Pande S., Mathur R. B., Singh B. P., Dhami T. L.**, 2009, “Synthesis and characterization of multiwalled carbon nanotubes-polymethyl methacrylate composites prepared by in situ polymerization method”. *J. Polymer Composites*, 30, 9, 1312-1317.
- **Park S. J., Lim S. T., Cho M.S., Kim H.M., Joo J., Choi H. J.**, 2005, “Electrical properties of multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) nanocomposite”. *Current Applied Physics*, 5, 4, 302-304.
- **Paul R., Kumbhakar P., Mitra A. K.**, 2010, “Visible photoluminescence of MWNT/CdS nanohybrid structure synthesized by a simple chemical process”. *Materials Science and Engineering B*, 167, 97-101.
- **Philip B., Abraham J. K., Chandrasekhar A., Varadan V. K.**, 2003, “Carbon nanotube/PMMA composite thin films for gas-sensing applications”. *Smart Materials and Structures*, 12, 935-939.
- **Ramos J. C., Mejia I., Martínez C. A., Quevedo L. M. A.**, 2013, “Direct on chip cadmium sulfide thin film transistors synthesized via modified chemical surface deposition”. *Journal of Materials Chemistry C*, 1, 6653-6660.
- **Saito R., Jorio A., Filho A. G. S., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Grüneis A., Cançado L. G., Pimenta M. A.**, 2002, “First and second-order resonance Raman process in graphite and single wall carbon nanotubes”. *J. Applied Physics*, 41, 4878-4882.

- **Salvetat J. P., Kulik A. J., Bonard J. M., Briggs G. A. D., Stockli T., Metenier K., Bonnamy S., Beguin F., Burnham N. A., Forro L.,** 1999, “Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes”. *Advanced Material*, 11, 161-165.
- **Sekini T., Noguchi Y., Hata K., Fukushima T., Aida T., Someya T.,** 2008, “A rubberlike stretchable active matrix using elastic conductors”. *Science*, 321, 1468-1472.
- **Shang S., Li L., Yang X., Wei Y.,** 2009, “Polymethylmethacrylate-carbon nanotubes composites prepared by microemulsion polymerization for gas sensor”. *Composites Science and Technology*, 69, 7-8, 1156-1159.
- **Shi D., Guo Y., Dong Z., Lian J., Wang W., Liu G., Wang L., Ewing R. C.** 2007, “Quantum-Dot-Activated Luminescent Carbon Nanotubes via a Nano Scale Surface Functionalization for *in vivo* Imaging”. *Advanced Materials*, 19, 22, 4033-4037.
- **Sun X., Xie L., Zhou W., Pang F., Wang T., Kost A. R., An Z.,** 2013, “Optical fiber amplifiers based on PbS/CdS QDs modified by polymers”. *Optics Express*, 21, 7, 8214-8219.
- **Sung J. H., Kim H. S., Jin H. J., Choi H. J., Chin I. J.,** 2004, “Nanofibrous membranes prepared by multiwalled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites”, *Macromolecules*, 37, 9899-9902.
- **Schulmeyer T., Hunger R., Klein A., Jaegermann W., Niki S.,** 2004, “Photoemission study and band alignment of the CdS/CuInSe<sub>2</sub> (001) heterojunction”. *Applied Physics Letters*, 84, 3067-3069.
- **Thambidurai M., Murugan N., Muthukumarasamy N., Agilan S., Vasantha S., Balasundaraprabhu R.,** 2010, “Influence of the (Cd/S) molar ratio on the optical and structural properties of nanocrystalline CdS thin films”. *J. Mater Science Technology* 26, 3, 193-199.
- **Thomas K. J., Sheeba M., Nampoori V. P. N., Vallabhan C. P. G., Radhakrishnan P.,** 2008, “Raman spectra of polymethyl methacrylate optical fibres excited by a 532 nm diode pumped solid state laser”. *Optics A: Pure and Applied Optics*, 10, 1-5.

- **Wang H., Xu P., Meng S., Zhong W., Du W., Du Q.,** 2006, “Poly(methyl methacrylate)/silica/titania ternary nanocomposites with greatly improved thermal and ultraviolet-shielding properties”. *J. Polymer Degradation and Stability*, 91, 1455-1461.
- **Wang Q., Xu G., Han G.,** 2005, “Solvothermal synthesis and characterization of uniform CdS nanowires in high yield”. *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 9, 2680-2685.
- **Wang X., Li S., Xu Y., Wan L., You H., Li Q., Wang S.,** 2007, “Radical functionalization of single-walled carbon nanotubes with azo(bisisobutyronitrile)”. *J. Applied Surface Science*, 253, 7435-7437.
- **Wepasnick K. A., Smith B. A., Bitter J. L., Howard F. D.,** 2010, “Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces”. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396, 3, 1003-1014.
- **Wong E. W., Sheehan P. E., Lieber C. M.,** 1997, “Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes”. *Science*, 277, 1971-1975.
- **Worsley K. A., Moonosawmy K. R., Kruse P.,** 2004, “Long-range periodicity in carbon nanotube sidewall functionalization”. *J. Nanoletters*, 4, 8, 1541-1546.
- **Yan J., Ye Q., Wang X., Yu B., Zhou F.,** 2012 “CdS/CdSe quantum dot co-sensitized graphene nanocomposites *via* polymer brush templated synthesis for potential photovoltaic applications” *Nanoscale*, 6, 4, 2109-2116.
- **Yu Y., Ding Y., Zuo S., Liu J.,** 2010, “Photocatalytic activity of nanosized cadmium sulfides synthesized by complex compound thermolysis”. *International Journal of Photoenergy*, 2011, 1-5.
- **Yubin C., Lianzhou W., Gaoqing M. L., Xiangdong Y., Liejin G.,** 2011, “Nanoparticles enwrapped with nanotubes: A unique architecture of CdS/titanate nanotubes for efficient photocatalytic hydrogen production from water”. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 5134-5141.
- **Zarubanov A. A., Zhuravlev K. S., Duda T. A., Okotrub A. V.,** 2012, “Electronic excitation energy transfer between CdS quantum dots and carbon nanotubes”. *JETP Letters*, 95, 7, 362-365.

- **Zhang J., Coombs N., Kumacheva E., Lin Y., Sargent E. H.,** 2002, “A new approach to hybrid polymer-metal and polymer-semiconductor particles”. *Advanced Materials*, 14, 23, 1756-1759.
- **Zhu Z. Z., Wang Z., Li H.-L.,** 2008, “Functional multi-walled carbon nanotube/polyaniline composite films as supports of platinum for formic acid electrooxidation”. *Applied Surface Science*, 254, 10, 2934-2940.
- **Yuen S. M., Ma C. C. M., Chuang C. Y., Yu K. C., Wu S. Y., Yang C. C., Wei M. H.,** 2008, “Effect of processing method on the shielding effectiveness of electromagnetic interference of MWCNT/PMMA composites”. *Composite Science and Technology*, 68, 3-4, 963-968.

---

# APÉNDICES

---

---

## APÉNDICE A

---

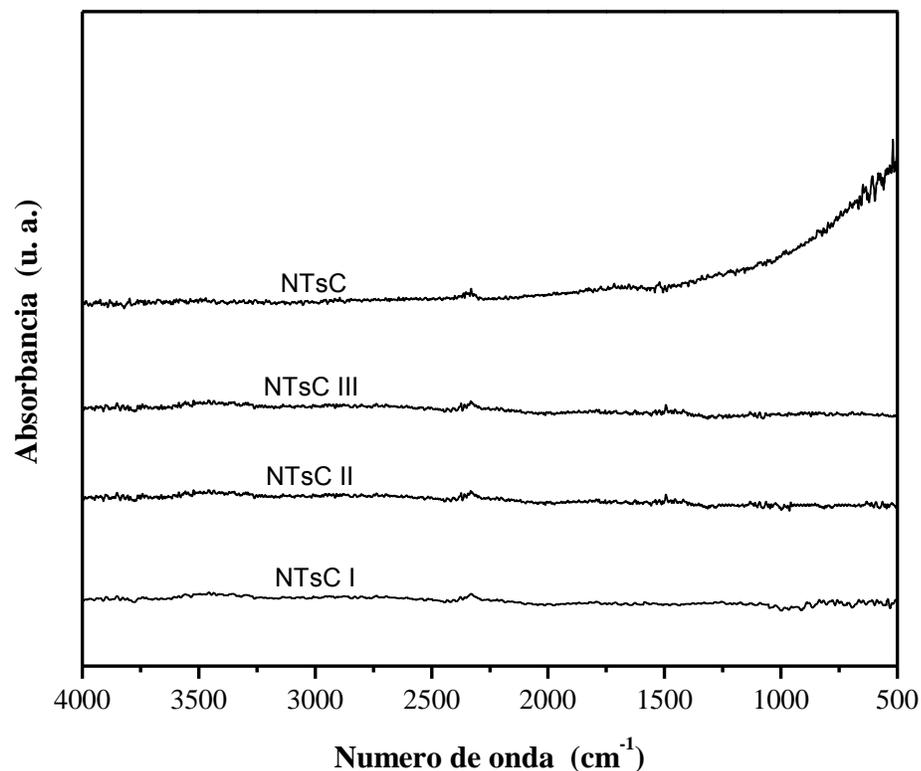
### Estudio del efecto del iniciador (AIBN) en los NTsC

Ha sido reportado que durante la síntesis *in situ* de composites de PMMA con nanotubos de carbono la velocidad de polimerización se ve afectada, la cual decrece a medida que aumenta la concentración de NTsC. Lo anterior ocurre debido a que los NTsC consumen una fracción de iniciador (AIBN), el cual puede ser capaz de romper dobles enlaces en el monómero de MMA, condición que también puede llegar a presentarse en los NTsC al abrir sus enlaces  $\pi$ . Esta apertura favorece para que se pueda llevar a cabo la unión de los nanotubos y polímeros tales como el PMMA (Jia y col., 1999; Park y col., 2005; X. Wang y col., 2007; Yuen y col., 2008; Kim y col., 2011).

Park y col. 2005 así como Sung y col. 2004 usando cromatografía de permeación en gel, analizaron como afecta la concentración de NTsC el peso molecular del PMMA en composites de PMMA-NTsC comparado con PMMA sintetizado bajo las mismas condiciones. Tomando de base estos estudios, en este trabajo se estudió a partir de espectroscopía de infrarrojo, Raman y XPS el efecto de incrementar la concentración de AIBN en una solución de acetona-NTsC (previamente se analizó la estabilidad de NTsC puros en dos solventes diferentes: acetona y tolueno. En el apéndice B se muestran los resultados de esta comparación en donde se encontró que la acetona dispersa mejor los NTsC).

En la Figura A.1 se muestran los resultados de FT-IR de los NTsC puros y tratados con AIBN identificados como NTsC I, NTsC II y NTsC III. Los NTsC puros así como los espectros de los NTsC tratados con AIBN no muestran ningún grupo funcional adherido a las paredes de los nanotubos ya que de acuerdo a la relación  $I_{D/G}$  no se aprecia una destrucción significativa en las paredes de los NTsC en donde se llegan a incorporar los nuevos grupos funcionales, como ocurre cuando los NTsC son tratados con ácidos, con

otros agentes modificadores de superficie o dopados (Zhu y col., 2008; Wepasnick y col., 2010).



**Figura A.1 Espectroscopía de infrarrojo de NTsC puros y NTsC tratados con AIBN.**

Usando espectroscopía Raman se llevó a cabo el análisis del efecto del iniciador en los nanotubos. En la Tabla A.1 se muestran los resultados de los NTsC puros, NTsC dispersos en acetona y NTsC dispersos en acetona y en contacto con AIBN. En todas las muestras se mantuvo constante el peso de NTsC.

De acuerdo a los resultados de estas mediciones, es posible observar que dispersar los NTsC puros en acetona no los afecta, ya que la relación  $I_{D/G}$  se mantiene igual. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de iniciador, se incrementa el consumo de éste por parte de los NTsC, lo cual se ve reflejado en un aumento en la relación  $I_{D/G}$  debido a la apertura de los enlaces  $\pi$  de las paredes de los nanotubos como se ha comentado en algunos trabajos (Worsley y col., 2004; Kim y col., 2007).

**Tabla A.1 Relación de intensidades entre las bandas D y G en muestras de NTsC-AIBN.**

Muestra	Relación NTsC:AIBN	$I_{D/G}$	$I_{G'/D}$
NTsC	1:0	1.22	0.70
NTsC en acetona	1:0	1.22	0.70
NTsC I	1:1	1.35	0.73
NTsC II	1:3	1.44	0.66
NTsC III	1:5	1.64	0.56

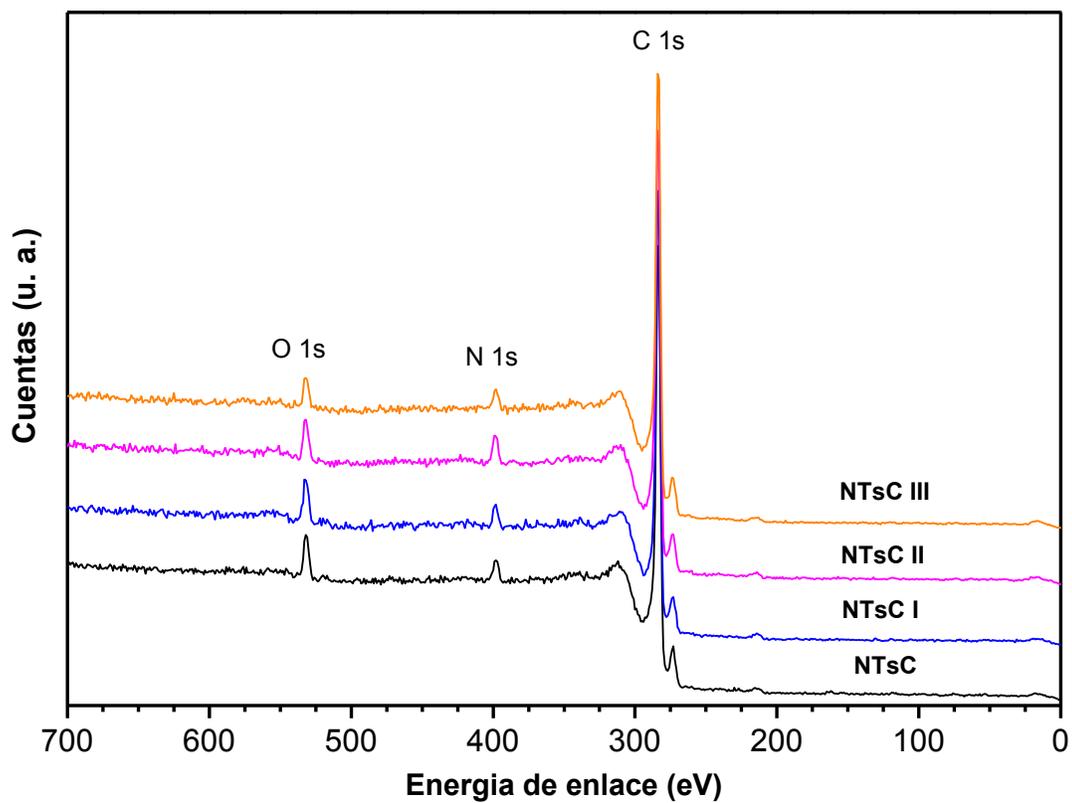
El análisis de concentración de superficie atómica de nanotubes y nanotubos con AIBN (NTsCI, NTsCII y NTsCIII) fue realizado a través de XPS (Figure A.2). Este análisis confirma la presencia de oxígeno, nitrógeno y carbono. Cada una de estas señales aparece con la misma energía de enlace en todas las muestras.

Se encontró que los NTsC contienen una pequeña cantidad de nitrógeno, cerca del 0.14 % peso, la cual fue encontrada también en las muestras NTsCI, NTsCII y NTsCIII.

Park y col. 2005; Jia y col. 1999, reportaron que el nitrógeno puede estar enlazado al carbono de los anillos de cinco carbonos, los cuales no son tan estables como los que forman estructuras hexagonales. Estos sitios con nitrógeno son capaces de adherir nuevos grupos funcionales y cadenas poliméricas a la estructura del nanotubo.

El porcentaje atómico de la superficie de estas muestras (Tabla A.2.) fueron obtenidos usando el área bajo la curva de los principales picos del oxígeno, carbono y nitrógeno.

De acuerdo a la formula general para calcular concentraciones atómicas relativas en un medio homogéneo (Hernández y col., 2008) y usando los factores de sensibilidad relativa (RSF) de cada elemento reportados en la literatura, los cuales fueron de 0.63, 0.38 y 0.205 para la contribución de los picos del O (1s), N (1s) and C (1s) respectivamente. A partir de los análisis de XPS en conjunto con los de FT-IR realizados a los nanotubos puros y tratados con AIBN, se pudo corroborar que el AIBN no modifica químicamente la estructura de los nanotubos ni adiciona nuevos grupos funcionales a las paredes de éstos.



**Figura A.2 XPS de NTsC puros (NTsC) y tratados con AIBN (NTsCI, NTsCII, NTsCIII).**

**Tabla A.2. Concentración en % atómico de NTsC puros (NTsC) y tratados con AIBN (NTsCI, NTsCII, NTsCIII).**

	NTsC	NTsC I	NTsC II	NTsC III
O 1s	0.38	0.34	0.32	0.37
C 1s	99.48	99.50	99.48	99.44
N 1s	0.14	0.16	0.20	0.19
% Total	100	100	100	100

## APÉNDICE B

### Dispersión de NTsC en dos solventes diferentes: acetona y tolueno

Se estudió la solubilidad y estabilidad de NTsC puros y NTsC tratados con AIBN (muestra NTsC III) en un solvente polar (acetona) y en uno no polar (tolueno).

La Tabla B1 contiene las muestras antes y después de ser sometidas a un proceso de sonicación por 5 minutos. En esta tabla se ha nombrado como muestra a, d, g y j al tiempo cero (sin sonicar), las muestras b, e, h y k corresponden a 1 hora después de haber terminado el proceso de sonicación mientras que la serie c, f, i y l se refiere a las muestras mantenidas en reposo 24 horas después de haber concluido la sonicación.

En esta tabla se puede apreciar que los NTsC tratados con AIBN en acetona se mantienen estables después de 1 y 24 horas de haber concluido la sonicación, lo cual no se observa en los NTsC tratados con AIBN y en tolueno.

**Tabla B.1 Muestras de NTsC en un solvente polar (acetona) y en uno no polar (tolueno). “0 h” significa sin sonicación, mientras que en los demás casos el tiempo indicado se refiere una vez terminado el proceso de sonicación.**

	NTsC			NTsC tratados con AIBN		
	0 h	1 h	24 h	0 h	1 h	24 h
<b>Acetona</b>						
	a	b	c	d	e	f
<b>Tolueno</b>						
	g	h	i	j	k	l

Esta diferencia es debida a que este tipo de nanotubos con carácter hidrofílico se mantienen estables en acetona debido a la alta constante dieléctrica que presenta este solvente (20), mientras que la del tolueno es de 2.38. Esta estabilidad en la acetona es debido a que su constante dieléctrica reduce las interacciones electrostáticas entre los nanotubos, lo cual de cierta manera neutraliza las fuerzas de Van der Waals de los nanotubos evitando la aglomeración de los mismos.

---

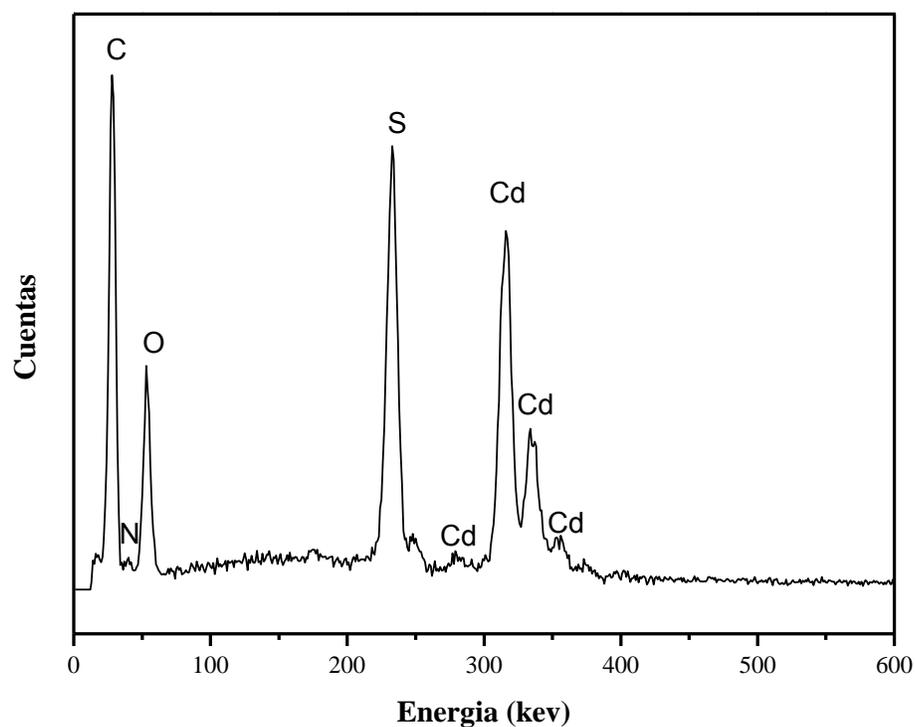
---

## APÉNDICE C

---

### Análisis químico elemental de la muestra PMMA-CdS (80-20 %peso)

A partir del análisis químico elemental que se realizaron a la muestra que contiene menos concentración de CdS, es posible asegurar la presencia de este compuesto así como de carbono y oxígeno que proviene en su mayoría del PMMA.



**Figura C1. Análisis químico elemental de PMMA-CdS (80-20 % peso).**

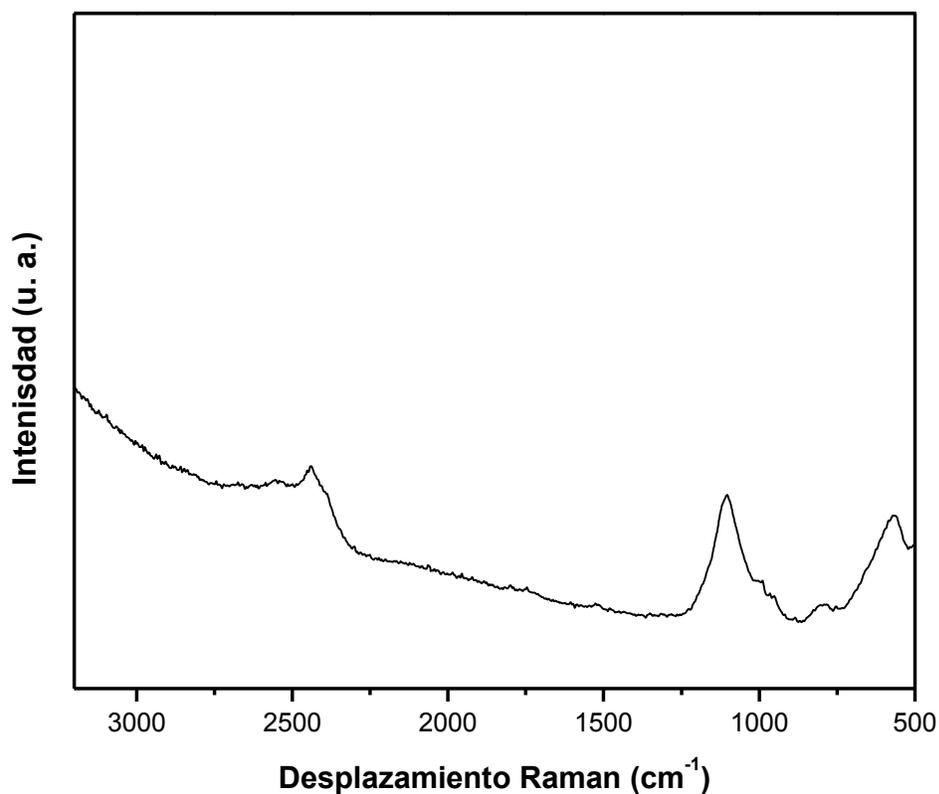
---

---

## APÉNDICE D

---

### Análisis por microscopía Raman de la muestra PNpA5



**Figura D1. Análisis Raman de PMMA-CdS-NTsC (PNpA5).**

Los análisis Raman realizados a la muestra de PNpA5 (Figura F1) con bajo contenido de CdS (20 % peso) y con nanotubos (0.5% en peso), sólo deja ver algunos picos del CdS ya que bloquea las señales del PMMA y de los NTsC aun cuando en esta muestra el PMMA se encuentra en mayor cantidad (80 % peso) que el CdS (20 % peso).

---

## APÉNDICE E

---

### Soluciones inestables de CdS y NTsC

Como ya se observó en este trabajo, el PMMA función como una matriz de anclaje tanto para los NTsC como para el CdS, ya que sin esta matriz ambos compuestos son inestables entre sí además de que no pueden formar ninguna matriz continua cuando ambos son sintetizados y depositados en solución sobre un sustrato.

La síntesis de CdS y NTsC en solución aún con bajas concentraciones de NTsC (0.05% en peso) genera soluciones inestables con el CdS (Figura E1), aún cuando se utilizaron NTsC con diferentes características y diferentes tipos de precursores de CdS.

En la Figura E1 se muestran las fotografías tomadas a tres mezclas de CdS con NTsC, en donde se empleo como precursores del CdS: sulfuro de amonio, cloruro de cadmio y ácido 3-mercaptopropionico mientras que los tipos de NTsC (0.05% en peso) utilizados fueron: NTsC puros sin modificar (*neat nanotubes*), NTsC oxidados con una mezcla de HCl/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*oxidized nanotubes*) y NTsC silanizados. Estos últimos NTsC se obtuvieron al oxidar los nanotubos puros con una mezcla de ácidos (de HCl/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) en reflujo, los cuales fueron lavados a pH neutro, secados y posteriormente se les adicionaron grupos silanos empleando 3 trimetosilil propil metacrilato (*silazed nanotubes*) en una etapa de reflujo.



**Figura E1. Soluciones inestables de nanotubos y CdS.**

## APÉNDICE F

### Curvas I-V de un compuesto de PMMA-NTsC

Se obtuvo la curva corriente-voltaje (I-V) para el material de PMMA-NTsC con 0.5% en peso de NTsC. Esta curva permite corroborar el valor de conductividad encontrado en este compuesto a través de las pruebas de impedancia. Solo se obtuvo sin luz ya que iluminado así como con luz UV presenta el mismo resultado debido a que estos materiales no son fotosensibles tal como se observó en los análisis de curvas I-V de PMMA, PMMA-CdS y PMMA-CdS-NTsC.

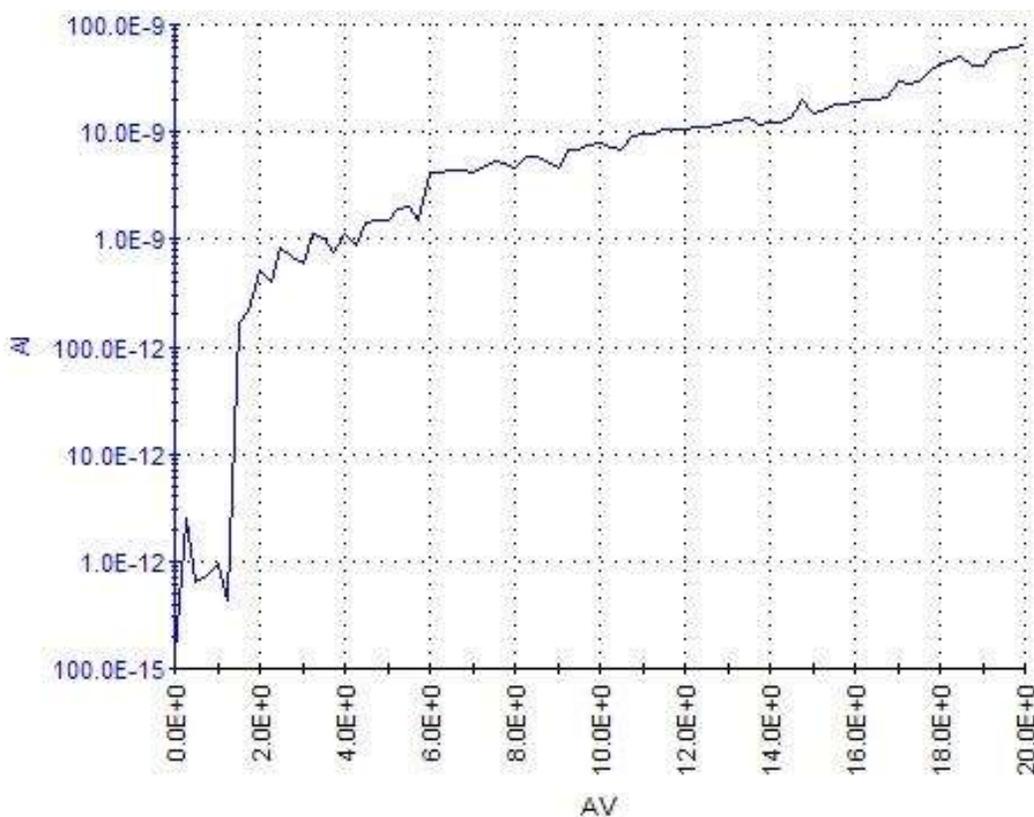


Figura F1. Perfil de conductividad PMMA-NTsC al 0.5 % en peso de NTsC.