



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS DE
SISTRATOS POLIMÉRICOS CON DEPÓSITOS DE $\text{CoO}_x\text{-CuO}_x$**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRESENTA:

MARÍA DEL ROSARIO MEJÍA CUERO

DIRIGIDA POR:

DRA. ELENA COLÍN OROZCO
DRA. MARÍA GUADALUPE OLAYO GONZÁLEZ
DR. J. CUAUHTÉMOC PALACIOS GONZÁLEZ



Toluca, Estado de México, Mayo 2019.



AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis asesores y amigos los doctores: Elena Colín, Guadalupe Olayo, Guillermo Cruz y Cuauhtémoc Palacios por compartir sus conocimientos, su valiosa ayuda, comprensión y sobre todo guiarme y mostrarme el camino para realizar el proyecto de investigación.

Agradezco a mis revisores de tesis, los doctores: Rigoberto Martínez, Iván Martínez y Bernd Weber por las valiosas aportaciones para mejorar mi trabajo.

A mis amigos y compañeros: Erwin, Lidia, Maribel, Rosario y Fernando, por todos los ánimos, palabras de aliento y hacer con su compañía el camino más agradable.

Quiero agradecer al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, ININ, por prestar sus instalaciones para realizar este proyecto y por el apoyo brindado durante este proyecto de investigación. También agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de México, UAEM, Facultad de Ingeniería, por brindarme las herramientas necesarias para mi formación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT y al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología, COMECyT, por su apoyo económico.



Especial agradecimiento a mis Padres por todo lo que me han dado, me transmiten lo mejor de ustedes en cada momento. A ellos dedico este trabajo.

A María de Jesús y Javier, por recibirme, escucharme y porqué cuando necesito consejo, comprensión y compañía siempre están ahí.

A mi familia, por estar presentes y ser pilares fundamentales en mi vida.

Gracias por la oportunidad de aprender, crecer, por entender mis enfados, por demostrarme que se puede, por no reprocharme nada. Así que, a ustedes, GRACIAS.

La vida no es fácil, para ninguno de nosotros. Pero ...

¡qué importa!

Hay que perseverar y, sobre todo, tener confianza en uno mismo.

Hay que sentirse dotado para realizar alguna cosa y qué esa cosa hay que alcanzarla, cueste lo que cueste.

Marie Curie

RESUMEN

En este trabajo se analiza la influencia de partículas bimetálicas de óxido de cobre-cobalto en las propiedades fisicoquímicas y optoelectrónicas de películas de Polifurano para su aplicación en la absorción de energía electromagnética en procesos fotoestimulados. El trabajo aborda el estudio de partículas bimetálicas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ en dos variedades una calcinada a 480°C y otra sin tratamiento térmico. Se presenta la síntesis por plasma y la caracterización de películas de Polifurano y de compuestos híbridos de Polifurano con partículas bimetálicas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$. Se estudian las propiedades eléctricas, especialmente la conductividad y la energía de activación.

La síntesis de PFu se realizó por polimerización por plasma de descargas de resplandor; el grosor de la película se encuentra en el intervalo de $10\text{-}90\ \mu\text{m}$. Las partículas bimetálicas de óxidos de cobre-cobalto ($\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$) se sintetizaron por reducción química con NaBH_4 , obteniéndose $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ que son partículas no calcinadas y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ partículas calcinadas a 480°C . Las partículas se obtuvieron con un perfil cuasi esférico con tamaño medio en el intervalo de $40\text{-}100\ \text{nm}$ y relación atómica de $\text{Co}/\text{Cu}=0.96$ antes de calcar, después del tratamiento térmico la relación fue $\text{Co}/\text{Cu} = 1.76$.

La formación del híbrido polímeros/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ se realizó mediante crio-incorporación utilizando un proceso criogénico, que consiste en modificar la superficie de la película de PFu con N_2 líquido para la formación de poros sobre la superficie del sustrato, los cuales alojarán las partículas bimetálicas. Se usó la relación de masa PFu/Partículas de $10/1$. Se obtuvieron dos combinaciones híbridas: PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$. Los materiales individuales y los combinados fueron analizados para conocer la estructura química por Espectroscopias Infrarroja y Foelectrónica de Rayos X, la morfología por microscopía electrónica de barrido, los planos cristalinos por difracción de rayos-X, la absorción y reflexión por microscopía óptica. Se calculó su

conductividad eléctrica en función de la temperatura en el intervalo de 25 a 100°C y se midió la absorción electromagnética en la región UV-Vis, 200-850 nm.

Los análisis químicos de las películas poliméricas mostraron grupos como C–O, C=O y \approx C \approx que son producto de la deshidrogenación y ruptura de los anillos de furano.

Los compuestos híbridos absorben energía electromagnética en el intervalo de longitud de onda visible con absorción aditiva de la fracción sólida de naturaleza polimérica con la fase dispersa de índole inorgánico. El compuesto PFu/Cu_xCo_yO_z–c* presentan mayor absorción electromagnética en la región visible; en segundo lugar, el compuesto PFu/Cu_xCo_yO_z–nc y el que absorbe en menor cantidad es PFu. Las energías de activación para el proceso de absorción ($E_{a\lambda}$) calculadas se encuentran en el intervalo de 0.4-9.2 eV. Para PFu/Cu_xCo_yO_z–nc $E_g=2.23$ eV, para PFu/Cu_xCo_yO_z–c* $E_g=2.22$ eV y para PFu $E_g=2.5$ eV.

La conductividad de PFu se encuentra en el intervalo de 1×10^{-9} a 1×10^{-7} S/m, después de dopar la película con las partículas sin calcinar se observa que la movilidad electrónica incrementa y el compuesto PFu/Cu_xCo_yO_z–nc conduce en el intervalo de 1×10^{-8} a 1×10^{-6} . El dopado de PFu con partículas calcinadas mejora aún más la movilidad de las cargas eléctricas y el compuesto híbrido PFu/Cu_xCo_yO_z–c* conduce en el intervalo de 1×10^{-5} a 1×10^{-4} S/m. Las energías de activación para el proceso de conducción ($E_{a\sigma}$) calculadas se encuentran en el intervalo de -1.7-1.08 eV.

La interacción sinérgica entre los materiales permitió cambios en la superficie y mejoras en conductividad eléctrica y absorción electromagnética. Por lo tanto, el Polifurano electro activado con partículas de Cu_xCo_yO_z (nc y c*) tienen potencial para su aplicación en dispositivos foto-estimulados.

ABSTRACT

In this work, the influence of bimetallic copper oxide-cobalt particles on the physicochemical and optoelectronic properties of Polifuran films is analyzed for their application in the absorption of electromagnetic energy in photostimulated processes. The work deals with the study of bimetallic particles of $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ in two varieties, one calcined at 480°C and the other without thermal treatment. The synthesis by plasma and the characterization of polyfurane films and polyfuran hybrid compounds with bimetallic $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ particles are presented. The electrical properties are studied, especially the conductivity and the activation energy.

The synthesis of PFu was performed by plasma polymerization of glow discharges; the thickness of the film is in the range of $10\text{-}90\ \mu\text{m}$. The bimetallic particles of copper-cobalt oxides ($\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$) were synthesized by chemical reduction with NaBH_4 , from there they were obtained to $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ which are uncalcined particles and to $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ particles calcined at 480°C . The particles were obtained with a quasi-spherical profile with average size in the range of $40\text{-}100\ \text{nm}$ and atomic ratio of $\text{Co}/\text{Cu}=0.96$ before calcining, after the heat treatment the ratio was $\text{Co}/\text{Cu}=1.76$.

The formation of the polymer/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ hybrid was performed by cryo incorporation using a cryogenic process, which consists of modifying the surface of the PFu film with liquid N_2 for the formation of pores on the surface of the substrate, which will lodge the bimetallic particles. The mass ratio PFu/Particles of $10/1$ was used. Two hybrid combinations were obtained: PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ and PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$. The individual materials and the combined ones were analyzed to know the chemical structure by infrared spectroscopy and X-Ray photoelectronics, the morphology by scanning electron microscopy, the crystal planes by X-ray diffraction, the absorption and reflection by optical microscopy. The electrical conductivity was calculated as a function of the temperature in the range of 25 to 100°C and the electromagnetic absorption was measured in the UV-Vis region, $200\text{-}850\ \text{nm}$.

The chemical analyzes of the polymeric films showed groups such as C-O, C = O and $\approx\text{C}\approx$ that are the product of the dehydrogenation and rupture of the furan rings.

The hybrid compounds absorb electromagnetic energy in the visible wavelength range with additive absorption of the solid fraction of polymeric nature with the dispersed phase of inorganic nature. The compound PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ have greater electromagnetic absorption in the visible region; Second, the PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ compound and the one that absorbs the least amount is PFu. The activation energies for the absorption process ($E_{a\lambda}$) calculated are in the range of 0.4-9.2 eV. For PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ $E_g = 2.23$ eV, for PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ $E_g=2.22$ eV and for PFu $E_g=2.5$ eV.

The conductivity of PFu is in the range of 1×10^{-9} to 1×10^{-7} S/m, after doping the film with the particles without calcining it is observed that the electronic mobility increases and the compound PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ conducts in the range from 1×10^{-8} to 1×10^{-6} . The doping of PFu with calcined particles further improves the mobility of the electric charges and the hybrid compound PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ leads in the range of 1×10^{-5} to 1×10^{-4} S/m. The activation energies for the conduction process ($E_{a\sigma}$) calculated are in the range of -1.7-1.08 eV.

The synergistic interaction between the materials allowed changes in the surface and improvements in electrical conductivity and electromagnetic absorption. Therefore, Polifuran electro activated with $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ particles (nc and c^*) have potential for application in photo-stimulated devices.



ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	I
OBJETIVO GENERAL	III
HIPÓTESIS	IV
CAPÍTULO I.....	1
1 FUNDAMENTOS.....	1
1.1 Espectro de radiación solar.....	1
1.2 Propiedades Optoelectrónicas.....	2
1.2.1 Absorción de radiación electromagnética.....	4
1.2.2 Conductividad eléctrica.....	4
1.3 Materiales híbridos.....	7
1.4 Furano.....	9
1.5 Películas de Polifurano.....	10
1.5.1 Solitones, Polarones y Bipolarones.....	13
1.6 Plasma.....	16
1.7 Polimerización por plasma.....	17
1.7.1 Polimerización de Furano por Plasma.....	18
1.8 Partículas bimetálicas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$	20
1.8.1 Movilidad electrónica en Cobalto y Cobre.....	20
1.8.2 Síntesis de partículas por reducción química.....	23
1.9 Técnicas de caracterización.....	24
1.9.1 Microscopía Electrónica de Barrido.....	24
1.9.2 Espectroscopía de Energía Dispersiva.....	25
1.9.3 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier.....	25
1.9.4 Difracción de Rayos X.....	26
1.9.5 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.....	27



1.9.6	Espectroscopía UV-Vis	27
1.9.7	Microscopía Óptica	28

CAPÍTULO II 29

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL..... 29

2.1	Síntesis por plasma de películas de Polifurano	29
2.2	Síntesis de partículas bimetálicas: Reducción química con Borohidruro de sodio	30
2.3	Formación del híbrido: Crio-Incorporación	31
2.4	Análisis de las propiedades Físico-químicas	32
2.4.1	Morfología	33
2.4.2	Estructura química.....	33
2.4.3	Cristalinidad.....	33
2.4.4	Análisis químico superficial	33
2.5	Análisis de las propiedades optoelectrónicas	33
2.5.1	Absorción Electromagnética.....	33
2.5.2	Brecha energética (Eg).....	34
2.5.3	Conductividad eléctrica	34

CAPÍTULO III..... 37

3 RESULTADOS..... 37

3.1	Películas de Polifurano	37
3.1.1	Síntesis por plasma	37
3.1.2	Análisis Morfológico y composición Elemental	38
3.1.3	Estructura química.....	40
3.1.4	Análisis estructural superficial: Estados energéticos atómicos superficiales	41
3.1.4.1	Análisis del orbital C1s: Estados químicos del Carbono	44
3.1.4.2	Análisis del orbital O1s: Estados químicos del Oxígeno	47
3.1.5	Conclusión	51
3.2	Partículas bimetálicas: $Cu_xCo_yO_z-nc$ y $Cu_xCo_yO_z-c^*$	51
3.2.1	Síntesis de partículas	51
3.2.2	Análisis Morfológico y composición Elemental	52
3.2.3	Mapeo químico EDS.....	55
3.2.4	Estructura química.....	57
3.2.5	Análisis de Cristalinidad	58
3.2.6	Análisis estructural superficial.....	62
3.2.6.1	Análisis del orbital Co2p: óxidos asociados a Co2p 3/2	64



3.2.6.2	Análisis del orbital Cu2p: óxidos asociados a Cu2p 3/2	68
3.2.6.3	Análisis del orbital O1s: Estados químicos del Oxígeno	71
3.2.7	Estimulación y respuesta óptica	74
3.2.8	Absorción Electromagnética	76
3.2.8.1	Energías de activación	78
3.2.9	Banda óptica Eg	79
3.2.10	Conductividad Eléctrica	80
3.2.10.1	Energías de activación	81
3.2.11	Conclusión	83
3.3	Híbridos: PFu/Cu_xCo_yO_z-nc y PFu/Cu_xCo_yO_z-c*	84
3.3.1	Formación de los híbridos	84
3.3.2	Análisis Morfológico y composición Elemental	85
3.3.3	Mapeo químico EDS.....	87
3.3.4	Estructura química.....	89
3.3.5	Análisis de Cristalinidad	90
3.3.6	Análisis superficial	92
3.3.6.1.	Análisis del orbital C1s: Estados químicos del Carbono	94
3.3.6.1	Análisis del orbital O1s: Estados químicos del Oxígeno	96
3.3.6.2	Análisis del orbital Co2p: óxidos asociados a Co2p 3/2	98
3.3.6.3	Análisis del orbital Cu2p: óxidos asociados a Cu2p 3/2	100
3.3.7	Estimulación y respuesta óptica	102
3.3.8	Absorción y Reflexión Electromagnética	104
3.3.8.1	Energías de activación	105
3.3.9	Brecha energética Eg	107
3.3.10	Conductividad Eléctrica	108
3.3.10.1	Energías de activación	109
3.3.11	Conclusión	110
3.4	Resumen.....	112
CAPÍTULO IV.....		115
CONCLUSIONES.....		115
REFERENCIAS.....		119
ANEXO.....		132
PRODUCCIÓN ACADÉMICA.....		132

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Espectro de radiación solar incidente sobre la superficie terrestre en función de la longitud de onda. Grafica construida con datos tomados de [15].	2
Figura 1.2. Espectro electromagnético y los colores asociados al espectro óptico. Autoría Propia.	3
Figura 1.3. Teoría de bandas de un conductor, semiconductor y un aislante. Fotoconducción y Emisión espontánea de fotones. Autoría Propia.	5
Figura 1.4. Conductividad eléctrica ($1/\Omega\text{cm}$ ó S/cm) para aislantes, semiconductores y metales. Adaptada de [17,24]. Autoría Propia.	6
Figura 1.5. Comportamiento de la conductividad de semiconductores conductores y metales respecto a la temperatura. Autoría propia.	7
Figura 1.6. Estructura química de Furano. Autoría Propia.	10
Figura 1.7. (a) Forma aromática de PFu (los dobles enlaces están dentro del anillo), (b) la forma quinoide de PFu. La forma aromática tiene menor energía que la forma quinoide. Autoría Propia.	10
Figura 1.8. Principio de conducción en la estructura del poliacetileno: el esqueleto contiene dobles enlaces conjugados Basada en [24,38].	11
Figura 1.9. Principio de conducción en la estructura del poliafurano: el esqueleto contiene dobles enlaces conjugados. Autoría Propia.	12
Figura 1.10. Esquema de un solitón en el trans-poliacetileno; a) Solitón neutro, b) positivo y c) negativo. Alteración de la carga (Q) y el espín en un defecto conjugacional. Los solitones cargados carecen de spin, mientras que los neutros tienen momento magnético. Basada en [24, 38, 40].	13
Figura 1.11. Polarón positivo, negativo y bipolarón de Polifurano. Autoría propia.	15
Figura 1.12. Estados de la materia y comportamiento del plasma.	17
Figura 1.13. Polimerización por plasma del Furano.	19
Figura 1.14. Configuración electrónica a) Cu y b) Co.	21

Figura 1.15. Ilustración esquemática del mecanismo propuesto para la formación de partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$	23
Figura 2.1. Arreglo experimental utilizado para la síntesis de películas de Polifurano.	30
Figura 2.2. Diagrama de síntesis de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$	31
Figura 2.3. Formación de los híbridos $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$, a través de la crioincorporación de las partículas en la película de PFu utilizando N_2 líquido.	32
Figura 2.4. Dispositivo para medir la resistencia eléctrica. Autoría propia.	35
Figura 2.5. Diagrama general de la experimentación.	36
Figura 3.1. Película de Polifurano sintetizada a 150 W con Yodo.	38
Figura 3.2. a) Morfología de PFu y b) perfil de la película.	39
Figura 3.3. Espectro FTIR-ATR de la película de PFu y del Furano.	41
Figura 3.4. Capas analizadas de la película de PFu por XPS. Erosión a 0, 30, 60 y 90 s.	42
Figura 3.5. Espectro amplio de XPS de las películas de PFu sintetizado por plasma a 150 W a diferentes tiempos de erosión.	43
Figura 3.6. Espectro cercano que contiene la distribución de energía del orbital C1s de la película de PFu a diferentes tiempos de erosión.	45
Figura 3.7. Distribución energética del orbital C1s de PFu en la superficie.	46
Figura 3.8. Estados químicos para el orbital C1s de PFu a diferentes tiempos de erosión.	47
Figura 3.9. Espectro cercano que contiene la distribución de energía del orbital O1s de la película de PFu a diferentes tiempos de erosión.	48
Figura 3.10. Distribución energética deconvolucionada para el orbital O1s de PFu a 30s.	49
Figura 3.11. Estados químicos del orbital O1s de PFu a diferentes tiempos de erosión.	50
Figura 3.12. Partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$	52
Figura 3.13. Morfología de las partículas a) $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y c) $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$, b) y d) Histogramas de frecuencia del diámetro promedio de partícula.	53
Figura 3.14. Mapeo químico de EDS: a) $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y b) $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ (morfología escala de grises), Cobalto (amarillo y verde), Cobre (Lila y amarillo) y Oxígeno (verde y rojo).	56
Figura 3.15. Espectro FTIR-ATR de las Partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$	57

Figura 3.16. Comparación de los difractogramas experimentales de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ con los patrones de difracción PDF 76-1886, PDF 01-078-1970 y PDF 00-001-1117.	59
Figura 3.17. Comparación de los espectros de DRX de las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$.	60
Figura 3.18. Espectro amplio XPS de las partículas $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ a 0s y 90s de erosión.	63
Figura 3.19. Espectro cercano de la distribución de energía del orbital $\text{Co}2p\ 3/2$ y $1/2$ de las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ a 0s y 90s de erosión.	65
Figura 3.20. Distribución de óxidos de $\text{Co}2p3$ de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ a 90s de erosión.	66
Figura 3.21. Diferentes compuestos relacionados con el orbital $\text{Co}2p3/2$. Basada en [100].	66
Figura 3.22. Estados químicos de los óxidos asociados al orbital $\text{Co}2p\ 3/2$ de las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$.	67
Figura 3.23. Espectro cercano de la distribución de energía del orbital $\text{Cu}2p\ 3/2$ y $1/2$ de las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ a 0s y 90s de erosión.	68
Figura 3.24. Distribución energética deconvolucionada del orbital $\text{Cu}2p3$ de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ a 90s.	69
Figura 3.25. Diferentes compuestos relacionados con el orbital $\text{Cu}2p3/2$. Basada en [100].	70
Figura 3.26. Estados químicos de los óxidos asociados al orbital $\text{Cu}2p\ 3/2$ de las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$.	71
Figura 3.27. Espectro cercano de la distribución de energía del orbital $\text{O}1s$ de las partículas $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ a 0s y 90s de erosión.	72
Figura 3.28. Estados químicos asociados al orbital $\text{O}1s$ de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ a 0s y 90s erosión.	73
Figura 3.29. Absorción y reflexión de radiación electromagnética de la superficie de a) $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y b) $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$; estimulación con haz visible, $\lambda=403\text{ nm}$, c) $\lambda=660\text{ nm}$ y d) $\lambda=532\text{ nm}$.	75
Figura 3.30. Espectro UV-Vis de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$.	77
Figura 3.31. Grafica de Arrhenius para calcular las energías de activación de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$.	79

Figura 3.32. Cálculo de E_g de $Cu_xCo_yO_z-nc$ y $Cu_xCo_yO_z-c^*$ usando el modelo de Tauc's.....	80
Figura 3.33. Conductividad eléctrica y energías de activación de $Cu_xCo_yO_z-nc$ y $Cu_xCo_yO_z-c^*$. Calentamiento (símbolos sólidos) enfriamiento (símbolos huecos).....	81
Figura 3.34. Grafica de Arrhenius para calcular las energías de activación de $Cu_xCo_yO_z-nc$ y $Cu_xCo_yO_z-c^*$ durante el proceso de conducción.....	82
Figura 3.35. Apariencia física de: a) $PFu/Cu_xCo_yO_z-nc$, b) PFu y c) $PFu/Cu_xCo_yO_z-c^*$	85
Figura 3.36. Morfología de los compuestos híbridos, a) $PFu/Cu_xCo_yO_z-nc$ a 20000X y b) a 40000X; c) $PFu/Cu_xCo_yO_z-c^*$ a 20000X y d) a 5000X.	86
Figura 3.37. Mapeo químico EDS de a) $PFu/Cu_xCo_yO_z-nc$ y b) $PFu/Cu_xCo_yO_z-c^*$ (morfología escala de grises), Co (amarillo), Cu (Lila), O (verde) y C (rojo).....	88
Figura 3.38. Espectro FTIR-ATR de: película de PFu , $PFu/Cu_xCo_yO_z-nc$ y $PFu/Cu_xCo_yO_z-c^*$	89
Figura 3.39. Espectro DRX de las películas de PFu y de los compuestos $PFu/Cu_xCo_yO_z-nc$ y $PFu/Cu_xCo_yO_z-c^*$	90
Figura 3.40. Espectro amplio XPS del compuesto híbrido de $PFu/Cu_xCo_yO_z-nc$ a diferentes tiempos de erosión.....	93
Figura 3.41. Espectro cercano que contiene la distribución de energía del orbital $C1s$ de $PFu/Cu_xCo_yO_z-nc$ a diferentes erosiones.....	95
Figura 3.42. Estados químicos del orbital $C1s$ de $PFu/Cu_xCo_yO_z-nc$ a diferentes erosiones.....	96
Figura 3.43. Espectro cercano que contiene la distribución de energía del orbital $O1s$ $PFu/Cu_xCo_yO_z-nc$ a diferentes erosiones.....	97
Figura 3.44. Estados energéticos del orbital $O1s$ de $PFu/Cu_xCo_yO_z-nc$ a diferentes erosiones....	98
Figura 3.45. Espectro cercano que contiene la distribución de energía del orbital $Co2p\ 3/2$ y $1/2$ de $PFu/Cu_xCo_yO_z-nc$ a diferentes erosiones.....	99
Figura 3.46. Estados químicos del orbital $Co2p\ 3/2$ de $PFu/Cu_xCo_yO_z-nc$ a diferentes erosiones.	100
Figura 3.47. Espectro cercano que contiene la distribución de energía del orbital $Cu2p\ 3/2$ y $1/2$ de $PFu/Cu_xCo_yO_z-nc$ a diferentes erosiones.....	101
Figura 3.48. Estados químicos del orbital $Cu2p\ 3/2$ de $PFu/Cu_xCo_yO_z-nc$ a diferentes erosiones.	102

Figura 3.49. Absorción y reflexión de radiación electromagnética de la superficie; a) PFu, b) PFu/Cu _x Co _y O _z -nc y c) PFu/Cu _x Co _y O _z -c*; estimulación con a) haz visible, b) $\lambda=403$ nm, c) $\lambda=660$ nm y d) $\lambda=532$ nm.	103
Figura 3.50. Espectro UV-Vis de PFu/Cu _x Co _y O _z -nc y PFu/Cu _x Co _y O _z -c.....	104
Figura 3.51. Grafica de Arrhenius para calcular las energías de activación de PFu/Cu _x Co _y O _z -nc y PFu/Cu _x Co _y O _z -c*.....	106
Figura 3.52. Cálculo de E _g de PFu/Cu _x Co _y O _z -nc y PFu/Cu _x Co _y O _z -c* usando el modelo de Tauc's.	107
Figura 3.53. Conductividad eléctrica de PFu, PFu/Cu _x Co _y O _z -nc y PFu/Cu _x Co _y O _z -c* en el intervalo de temperatura de 20°C a 100°C.....	108
Figura 3.54. Energías de activación de PFu, PFu/Cu _x Co _y O _z -nc y PFu/Cu _x Co _y O _z -c*.	110

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Análisis elemental de PFu	39
Tabla 3.2. Porcentaje elemental y relación atómica de PFu a diferentes tiempos de erosión.	44
Tabla 3.3. Análisis elemental de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$	54
Tabla 3.4. Tamaño de cristalita y parámetro FWHM de los picos principales de difracción de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$	61
Tabla 3.5. Porcentaje elemental y relaciones atómicas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ a 0s y 90s.	64
Tabla 3.6. Valores aproximados de "x", "y" y "z" en el óxido bimetálico	83
Tabla 3.7. Composición elemental de los compuestos PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$	87
Tabla 3.8. Tamaño de cristalita y parámetro FWHM de los picos principales de difracción de PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$	92
Tabla 3.9. Porcentaje elemental y relaciones atómicas del compuesto híbrido PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ a diferentes tiempos de erosión.	94
Tabla 3.10. Propiedades optoelectrónicas de los materiales	112

INTRODUCCIÓN

El enfoque medular de este trabajo consiste en conjugar propiedades entre partículas bimetálicas con sustratos poliméricos; los óxidos bimetálicos de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ pueden aportar una mayor funcionalidad en la transferencia de cargas eléctricas y absorción electromagnética a través de la interacción sinérgica con el componente orgánico. Teniendo en cuenta lo anterior, en este trabajo se sintetizaron por reducción partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ y películas de PFu sintetizadas por plasma para formar materiales híbridos en dos fases: una continua compuesta de PFu, y otra dispersa compuesta de partículas bimetálicas $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$.

Se han reportado numerosos estudios sobre las propiedades del Polifurano [1,2] y de las partículas bimetálicas por separado [3-5]; sin embargo, no se ha investigado la interacción sinérgica de estos materiales que ofrece la posibilidad de mayor absorción electromagnética y conductividad eléctrica comparada con sus componentes individuales, como se ha reportado para otros polímeros con partículas metálicas [6,7].

Los sustratos de PFu se eligieron debido a su susceptibilidad a estímulos eléctricos y a que el transporte de cargas eléctricas está asociado a la estructura electrónica conjugada de anillos de furano, que dispuestas en unidades consecutivas producen cadenas largas con segmentos electrónicos conjugados [8]. Las partículas metálicas se seleccionaron debido a la conductividad eléctrica que presentan, con E_g pequeñas y a que influyen en las características físico-químicas y optoelectrónicas, como se ha reportado en la literatura [9-11].

En este trabajo se estudia la síntesis y caracterización de partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ con y sin tratamiento térmico, depositadas sobre sustratos de Polifurano. El trabajo está organizado en cuatro capítulos. En el capítulo 1 se despliega un panorama sobre: partículas bimetálicas de cobre



y cobalto, el furano, plasma, polimerización por plasma, propiedades optoelectrónicas y una explicación breve de las técnicas de caracterización utilizadas. En el capítulo 2 se describen los métodos experimentales empleados para la síntesis, y caracterización de los materiales, además de las especificaciones de los equipos utilizados. Los datos obtenidos y su análisis en relación con los objetivos del trabajo se presentan en el tercer capítulo. Las conclusiones de la investigación realizada se presentan en el cuarto apartado. En el anexo se incluye la producción científica derivada de esta investigación.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar, caracterizar y estudiar películas delgadas de sustratos poliméricos acondicionadas con nanopartículas bimetálicas $\text{CoO}_x\text{-CuO}_x$ para mejorar las propiedades optoelectrónicas, morfológicas y estructurales.

Objetivos Específicos

- 1) Establecer las condiciones adecuadas de síntesis de nanopartículas bimetálicas de $\text{CoO}_x\text{-CuO}_x$ y películas delgadas de sustratos poliméricos.
- 2) Sintetizar nanopartículas bimetálicas de $\text{CoO}_x\text{-CuO}_x$ y películas delgadas de sustratos poliméricos conjugados.
- 3) Depositar nanopartículas de $\text{CoO}_x\text{-CuO}_x$ sobre sustratos poliméricos utilizando un método físico.
- 4) Caracterizar los materiales estructurados obtenidos empleando Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, Difracción de Rayos-X, Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X.
- 5) Evaluar y estudiar las propiedades ópticas con Espectroscopía UV-Vis de la película estructurada.
- 6) Evaluar y estudiar las propiedades eléctricas de la película estructurada realizando mediciones de la conductividad en función de la temperatura.



HIPÓTESIS

La conjugación de propiedades ópticas, eléctricas y químicas en materiales compuestos de partículas bimetálicas sobre sustratos poliméricos favorece la absorción de energía electromagnética y conductividad eléctrica; lo cual convierte a este material estructurado como una opción para utilizar en dispositivos fotoestimulados.



CAPÍTULO I

1 FUNDAMENTOS

El estudio de películas delgadas a base de compuestos organometálicos ha conducido al desarrollo de nuevos materiales para el aprovechamiento de la energía solar, ya que llega más energía a la tierra en los rayos del sol en una hora (4.3×10^{20} J), que toda la energía consumida en el planeta por actividades antropogénicas en un año (4.1×10^{20} J) [12-14].

1.1 Espectro de radiación solar

El Sol emite al espacio en todas las direcciones 3.86×10^{26} W. Por lo tanto, la potencia de la radiación solar electromagnética por unidad de superficie que alcanza la atmósfera de la Tierra es de 1370 W/m^2 perpendicular a los rayos del Sol. El máximo de radiación solar incidente sobre la superficie terrestre se encuentra aproximadamente en la longitud de onda de 470 nm y decrece gradualmente hasta 3750 nm, el promedio de radiación en la región visible se encuentra entre 1.25 y 2 kWh/m² [12-14], cómo se puede observar en la Figura 1.1.

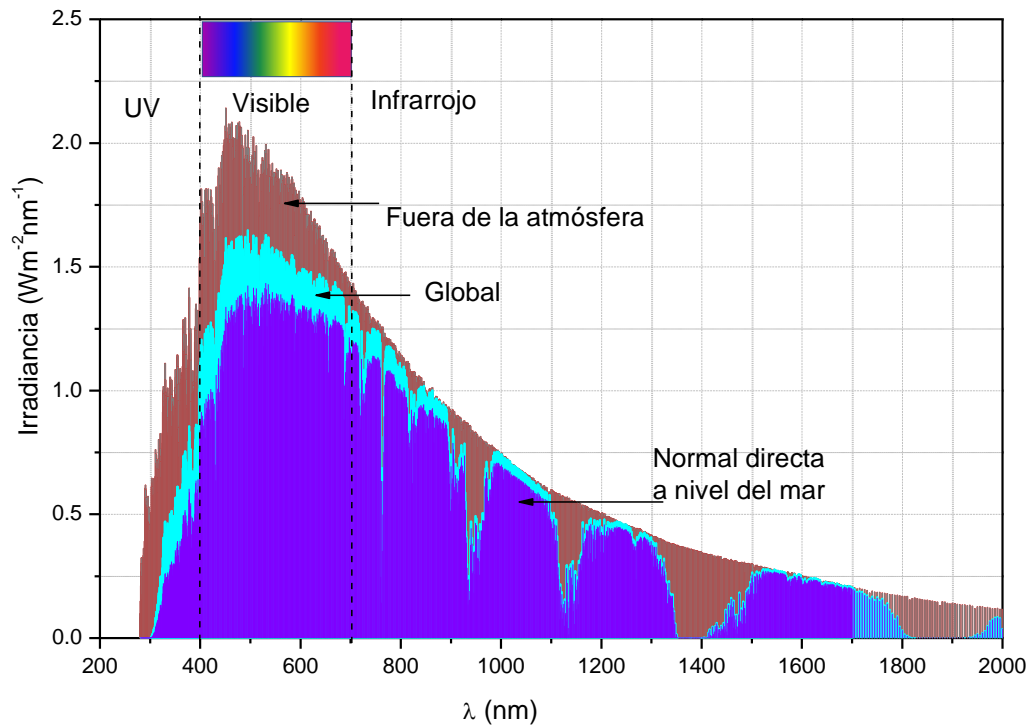


Figura 1.1. Espectro de radiación solar incidente sobre la superficie terrestre en función de la longitud de onda. Grafica construida con datos tomados de [15].

El desarrollo de nuevos materiales para el aprovechamiento de la energía solar incidente considera el estudio de las propiedades optoelectrónicas y su comportamiento con el espectro de radiación electromagnético.

1.2 Propiedades Optoelectrónicas

La optoelectrónica es el nexo entre los sistemas ópticos y electrónicos y es una parte de la fotónica relacionada con el estudio y aplicación de dispositivos electrónicos que interactúan con la radiación electromagnética. Los dispositivos optoelectrónicos operan como transductores eléctrico-ópticos u óptico-eléctricos.

La luz, como onda electromagnética, se caracteriza por una combinación de variación temporal de campos eléctricos y magnéticos propagándose a través del espacio de acuerdo a las ecuaciones introducidas por James Clerk Maxwell a finales del siglo XIX.

La longitud de onda, λ , ecuación 1.1. Se relaciona con la velocidad de la luz en el vacío $c = 299\,792\,458$ m/s (constante física universal).

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{Ec. 1.1}$$

La energía de un fotón (E), ecuación 1.2, es proporcional a su frecuencia (ν) y puede calcularse mediante la relación de Planck–Einstein, también conocida como ecuación de Planck. Donde $h = 6.62 \times 10^{-34}$ Js o 4.1356×10^{-15} eVs (constante de Planck) y $hc = 1.24$ eV μ m.

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad \text{Ec. 1.2}$$

El espectro óptico es una pequeña parte del espectro electromagnético. Los ojos humanos pueden detectar luces de longitud de onda en el intervalo de 3899 nm a 740 nm. Esta parte del espectro electromagnético se llama espectro óptico o de la luz visible. La Figura 1.2 muestra el espectro electromagnético y los colores asociados al espectro óptico.

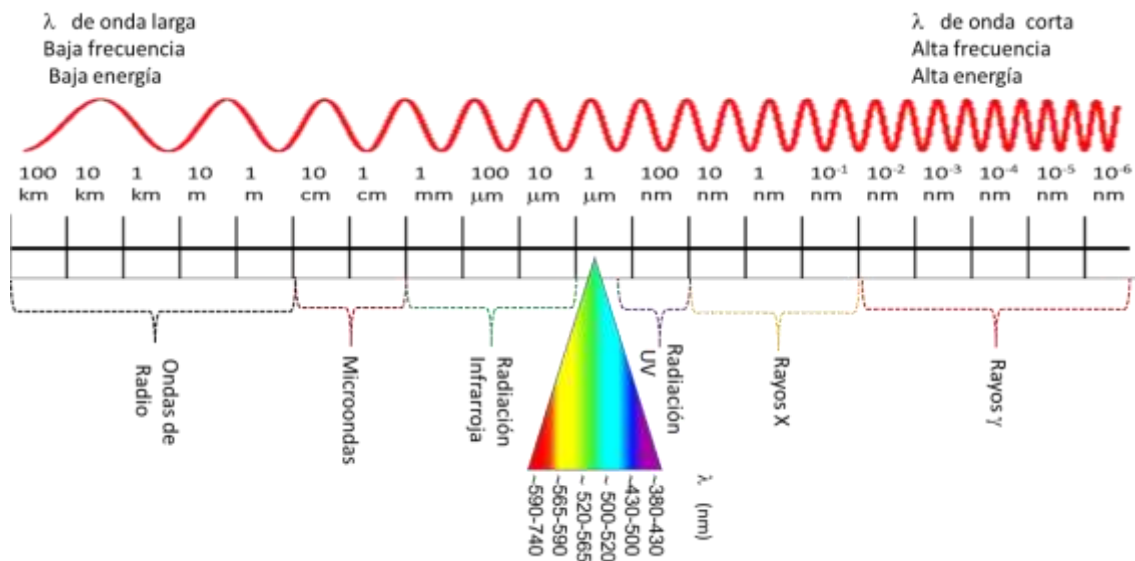


Figura 1.2. Espectro electromagnético y los colores asociados al espectro óptico. Autoría Propia.

1.2.1 Absorción de radiación electromagnética

Cuando la luz se propaga a través de un material hay una conversión de una parte de la energía de los fotones a otras formas de energía. Esta energía es absorbida por el material. La fotoconductividad es un fenómeno optoelectrónico en el que un material se vuelve más conductor de la electricidad debido a la absorción de radiación electromagnética; los electrones absorben la energía del fotón, volviéndose más sensibles a campos eléctricos. Cuando un electrón cae a un nivel de energía inferior, se libera energía en forma de un fotón [16] estos fenómenos se ilustran en la Figura 1.3.

1.2.2 Conductividad eléctrica

La carga eléctrica y su movimiento son las responsables de las propiedades eléctricas de un material. La conductividad eléctrica (σ) es la capacidad de transferir cargas eléctricas de un lugar a otro. Los materiales con facilidad para lograr esta movilidad se denominan conductores ($>10^2$ S/cm) y aquellos en los es muy pequeña son aislantes ($<10^{-07}$ S/cm). Sin embargo, entre estos se ubican los semiconductores (10^{-07} - 10^2 S/cm), que son aquellos que presentan una transferencia parcial de cargas.

La conductividad eléctrica de un material está determinada principalmente por su estructura electrónica. La teoría de bandas de energía es una forma útil de visualizar las diferencias entre conductores, aislantes y semiconductores [17-19] cristalinos. En materiales orgánicos los electrones de los átomos se pueden mover y pasar del orbital molecular ocupado de más energía (HOMO de sus siglas en inglés Highest Occupied Molecular Orbital) al orbital molecular no ocupado de más baja energía (LUMO de sus siglas en inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital) por la absorción de la energía de los fotones. La presencia de un enorme número de átomos genera orbitales moleculares con energías similares; de manera análoga a los bordes de las bandas de valencia y de conducción de los materiales cristalinos.

El proceso más importante de la absorción de la luz en un semiconductor es la creación de pares $e^- h^+$. Entre el HOMO y el LUMO existe una brecha de energía (E_g), representada en la ecuación 1.3 y en la Figura 1.3; donde E_c y E_v son los niveles de energía correspondientes.

$$E_g = E_c - E_v \quad 1.3$$

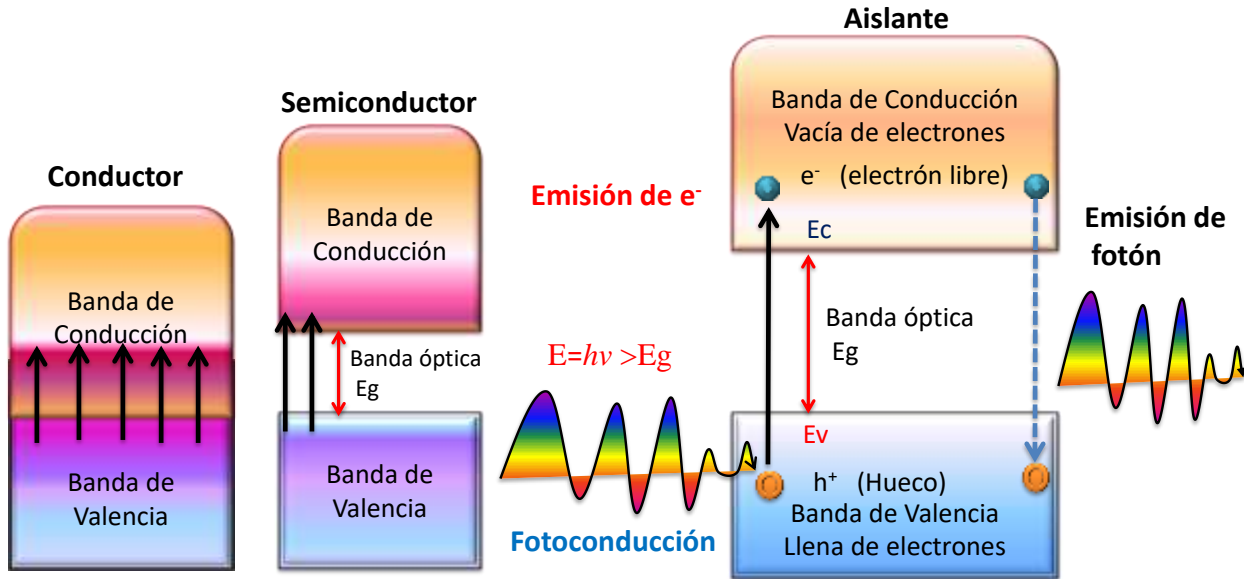


Figura 1.3. Teoría de bandas de un conductor, semiconductor y un aislante. Fotoconducción y Emisión espontánea de fotones. Autoría Propia.

En un material conductor, BC y BV se traslapan, en un semiconductor hay una E_g entre ellas de entre 1 y 3 eV [20-23]. Los materiales aislantes tienen una $E_g > 3$ eV. El valor de E_g en polímeros depende de varios factores estructurales como la longitud de la cadena, la simetría, la presencia de enlaces sencillos y dobles, así como de unidades aceptoras y donadoras de electrones en los orbitales de las moléculas [17,24].

La teoría de bandas de energía no explica claramente por qué los Polímeros, al ser materiales orgánicos, conducen electricidad. En la sección 1.5 se discuten las propiedades de transporte de los polímeros a nivel molecular.

Los intervalos de valores de conducción para conductores, semiconductores y aislantes no están del todo definidos, pero una posible clasificación se presenta en la Figura 1.4. Algunos ejemplos de materiales aislantes son teflón, nylon, diamante, alúmina, cuarzo, entre otros. La polianilina, polipirrol, politiofeno, silicio, grafito y germanio son ejemplos de semiconductores, mientras que los metales y algunos polímeros dopados con halógenos y/o metales, como polipirrol, politiofeno y poliacetileno pueden llegar a la clasificación de conductores [17,24].

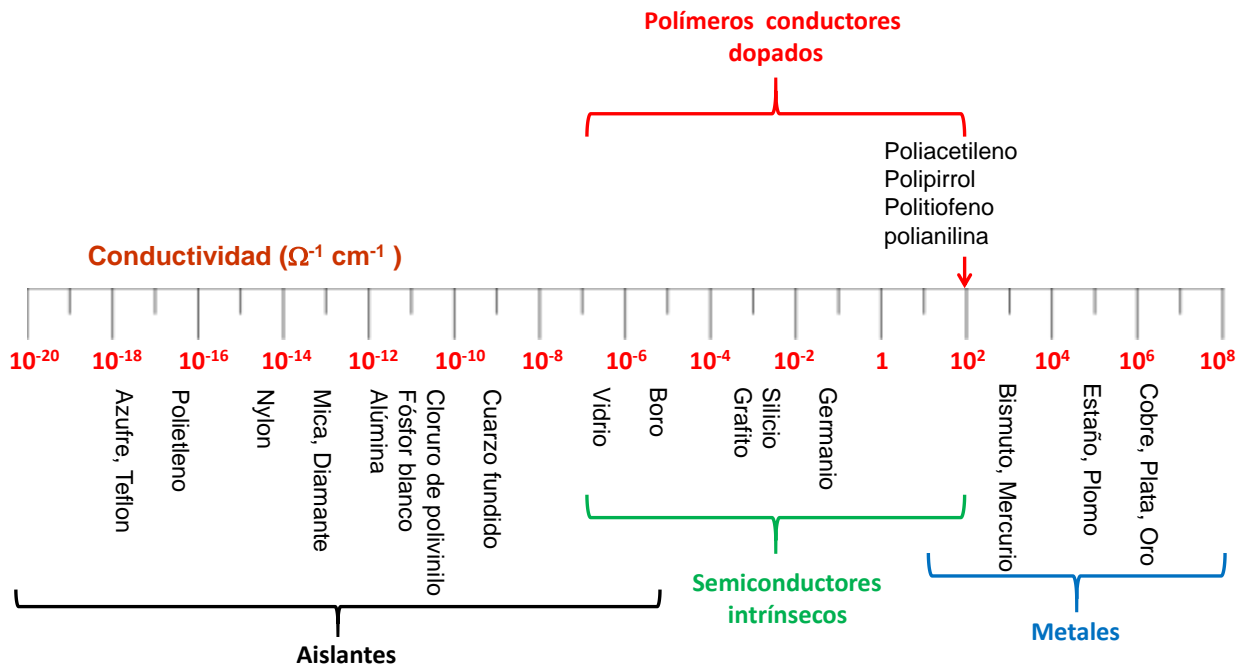


Figura 1.4. Conductividad eléctrica ($1/\Omega\text{cm}$ ó S/cm) para aislantes, semiconductores y metales.

Adaptada de [17,24]. Autoría Propia.

Los metales poseen los valores más altos de conductividad debido a la facilidad que presentan los electrones para moverse dentro de la red cristalina. Los semiconductores son materiales que pueden actuar en cierto grado como conductores o aislantes dependiendo de las condiciones del medio. Dentro de los parámetros que influyen, la temperatura es una de las principales, ya que, a mayor temperatura, los semiconductores presentan mayor conductividad, comportamiento opuesto al que presentan los materiales conductores (ver Figura 1.5).

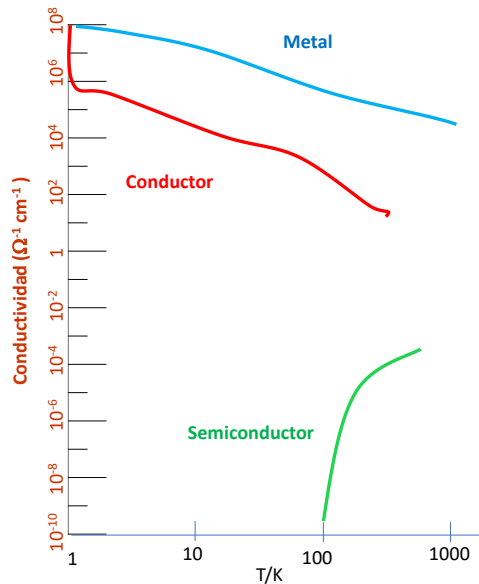


Figura 1.5. Comportamiento de la conductividad de semiconductores conductores y metales respecto a la temperatura. Autoría propia.

Los compuestos organometálicos presentan absorción y fotoconductividad ofreciendo una alta posibilidad de usarlos en celdas solares y obtener mayor eficiencia en comparación con las celdas convencionales. Los materiales estructurados elaborados a partir de dos o más componentes pueden dar origen a compuestos con propiedades superiores a las de sus precursores individuales [24-26].

1.3 Materiales híbridos

Un material híbrido es aquel que está compuesto por materiales de diferente naturaleza, ya sea orgánico e inorgánico. Las propiedades que presentan son superiores a las de sus componentes de origen. Por lo general, algunos los polímeros son materiales no conductores y por ello se suelen utilizar como aislantes. Sin embargo, la conductividad eléctrica de algunos polímeros puede mejorarse con el dopado, que consiste en la inclusión de impurezas como polvo metálico (nanopartículas), sales o yoduro en el polímero que actúan como aceptores o donadores de electrones [17,24]. El dopaje de polímeros con metales de transición (Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Ag, Zn, Ti, Pt, Pd, Au) le confieren absorción y movilidad eléctrica. La inclusión de óxidos metálicos a

superficies poliméricas puede dar origen a materiales híbridos fotoactivados, la inserción de nano partículas, puede inducir cambios en las propiedades originales del polímero, como color, volumen, porosidad, estructura química, morfología, absorción electromagnética y conductividad eléctrica.

Actualmente se ha estudiado la conductividad eléctrica y absorción electromagnética de compuestos basados en polímero/metal; para su posible aplicación en celdas solares, transistores de película delgada y diodos emisores de luz. Por ejemplo, Chen y colaboradores [17] abordaron los principios de diseño de compuestos organometálicos altamente conductores térmicamente, discuten las propiedades de nanotubos de carbono, partículas metálicas y cerámicos, también estudian la influencia de la concentración, la morfología del agregado, la estructura general compuesta; diseño del aglomerado, formación de red de agregados y la estructura y orientación de las cadenas de los polímeros. Hess y colaboradores [27] describe un proceso para preparar partículas de tamaño uniforme en el rango de 10–1000 Å de Co recubiertas de polímero con propiedades magnéticas. Mamunya y colaboradores [28] estudiaron la conductividad eléctrica y térmica de los sistemas basados en poli (cloruro de vinilo) (PVC) dopados con partículas de Cu y Ni con diferentes morfologías; se enfocaron en el estudio de la distribución aleatoria de partículas en PVC-Cu y ordenada para PVC-Ni. Zois y colaboradores [29] analizaron las propiedades dieléctricas y la estructura de compuestos basados en una matriz polimérica de poliamida (PA), polietileno (PE), polioximetileno (POM) y PE/POM rellena con partículas de Fe dispersadas, estudiaron la distribución espacial aleatoria en PE-Fe, PA-Fe, la distribución bifásica en POM-Fe y de una sola fase en PE/POM-Fe. Boiteux y colaboradores [30] investigaron compuestos de polímeros conductores basados en polipropileno (PP), copolímeros de poliamidas (CPA) y mezclas de polímeros. PP/CPA con Fe dispersado; estudiaron el contenido de Fe en relación con su estructura y el comportamiento con la temperatura. Won y colaboradores [31] presentan el método de preparación de polímeros compuestos que contienen partículas metálicas de tamaño nanométrico con funcionalidad óptica, eléctrica y magnética, considera precursores como: Au, Pt, Pd, Cu, Ag, Co, Fe, Ni, Mn, Sm, Nd, Pr, Gd, Ti, Zr. Algunos polímeros utilizados son polivinilpirrolidona, polipropileno, polipropileno, polietileno, poliestireno, polimetil metacrilato,

polibutileno, polipentadieno y poli cloruro de vinilo. Black y colaboradores [32-34] formaron mezclas de polímero/nanopartículas metálicas para uso en dispositivos fotovoltaicos; trabajaron con mezclas de poli (3-hexiltiofeno) (P3HT), [6, 6] -fenil-C61-butir éster metílico (PCBM), Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS), acetato de polivinilo, alcohol polivinílico y poliestireno con nanoestructuras ferroeléctricas, óxido de indio, estaño (ITO), partículas de dihexilsexitiofeno y titanato de bario tetragonal. Durante la última década, la eficiencia de estos dispositivos ha mejorado significativamente y los mejores dispositivos actualmente tienen una eficiencia de conversión de energía > 6% [32,35].

Los materiales orgánicos e inorgánicos para construir el material híbrido utilizados en este trabajo son: Películas de Polifurano (PFu) y partículas bimetalicas de óxidos de cobre y cobalto $Cu_xCo_yO_z-c^*$.

1.4 Furano

El del furano es un líquido incoloro, altamente inflamable y muy volátil. Las características más importantes de este heteroaromático es su presión de vapor de 0.65 bar a 20°C y de 2.22 bar a 55°C. A 1 atm su punto de ebullición es de 31.3°C. Su densidad a 25°C relativa al H₂O es de 0.94 g/cm³ y posee una solubilidad en agua de 10 g/l a 25°C. El furano es un compuesto orgánico heterocíclico aromático de cinco miembros con un átomo de oxígeno; su fórmula molecular es C₄H₄O (heterociclo: -CH=CH-CH=CH-O-) con peso molecular de 68.07 g/mol. El furano tiene una estructura plana pentagonal como se ve en la Figura 1.6 a. Posee 6 electrones deslocalizados (orbitales π): cuatro pertenecientes a los dobles enlaces C=C y dos del átomo de oxígeno, (uno de los dos pares no enlazados solamente, que se encuentra en un orbital p perpendicular al plano del anillo) [1, 2, 8, 36, 37]. Cada carbono aporta un electrón mientras que el oxígeno aporta dos a la nube deslocalizada como se ve en Figura 1.6 b.

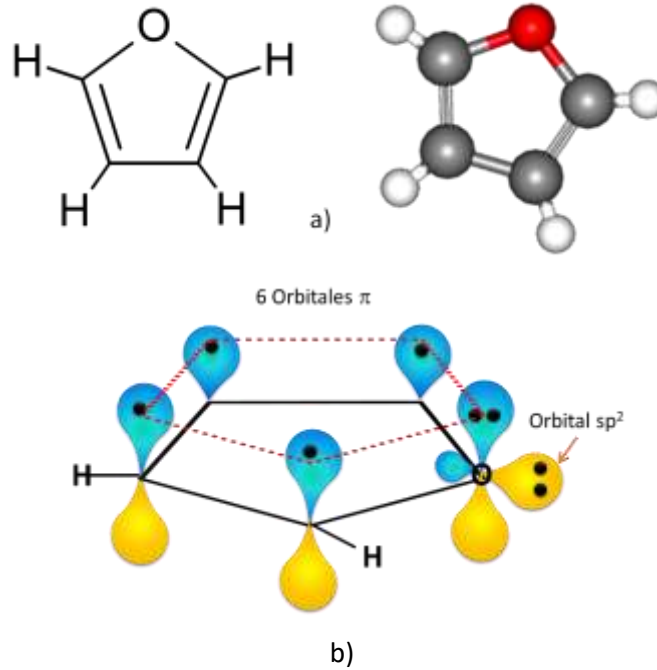


Figura 1.6. Estructura química de Furano. Autoría Propia.

1.5 Películas de Polifurano

Las películas de Polifurano (PFu) tienen estructura química con unidades quinoideas (ver Figura 1.7) que le otorgan una amplia absorción en la zona visible del espectro electromagnético [1, 2, 8, 24, 38, 39].

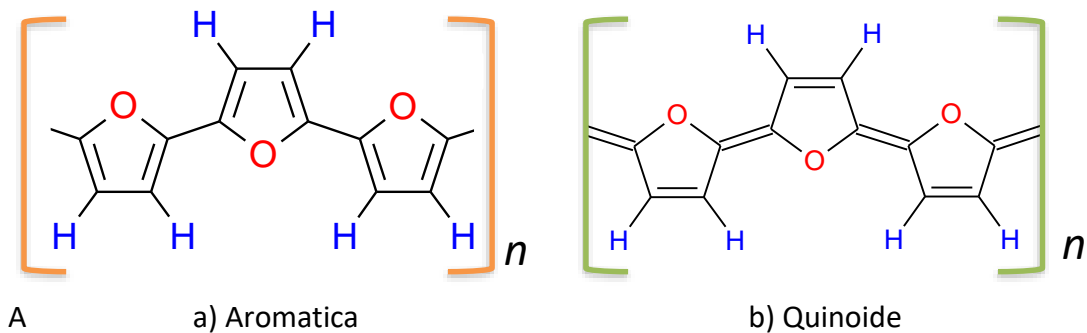


Figura 1.7. (a) Forma aromática de PFu (los dobles enlaces están dentro del anillo), (b) la forma quinoide de PFu. La forma aromática tiene menor energía que la forma quinoide.

Autoría Propia.

Otra de las características estructurales de estos materiales es la presencia de átomos de carbono unidos entre sí por una sucesión de enlaces simples y dobles que se alternan a lo largo de la cadena polimérica. Ambos enlaces simples y dobles incluyen un enlace σ localizado, que forma un enlace químico fuerte. Además, cada doble enlace también contiene un enlace π localizado, que es más débil [40, 41]. Esta característica le confiere a las películas de PFu la propiedad de conducción. Zuñiga y colaboradores [39] analizaron el comportamiento de la conductividad de películas de Polifurano con respecto a la temperatura y se determinó en el rango de 1×10^{-9} - 1.10^{-11} S/m con energía de activación electrónica entre 0.08-1.9 eV.

El principio de conducción en polímeros se explica de forma más clara con el poliacetileno (Figura 1.8); en este caso los enlaces dobles C=C tienen un par electrónico en orbitales de mayor movilidad, estos electrones pueden moverse en la cadena y transferir cargas electrónicas.

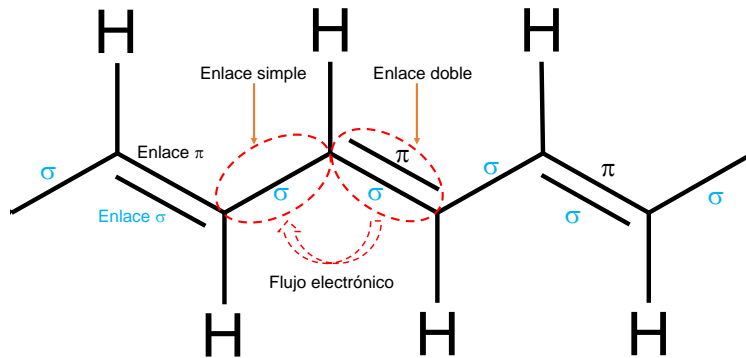


Figura 1.8. Principio de conducción en la estructura del poliacetileno: el esqueleto contiene dobles enlaces conjugados Basada en [24,38].

El enlace entre el primer y segundo átomos de carbono se transfiere a la posición entre el segundo y tercer átomos de carbono. A su vez, el enlace entre el tercer y cuarto carbono se desplaza al siguiente carbono, y así sucesivamente. Como resultado, los electrones en los dobles enlaces se mueven a lo largo de la cadena de carbono (los orbitales en la cadena de enlaces se superponen continuamente y los electrones en los enlaces se mueven a lo largo del esqueleto de carbono, de este modo, los dobles enlaces conjugados permiten el flujo eléctrico). Sin embargo, los enlaces

conjugados no hacen que los materiales poliméricos sean altamente conductores. Este mismo principio de conducción se presenta en la estructura del Polifurano descrito en la Figura 1.9.

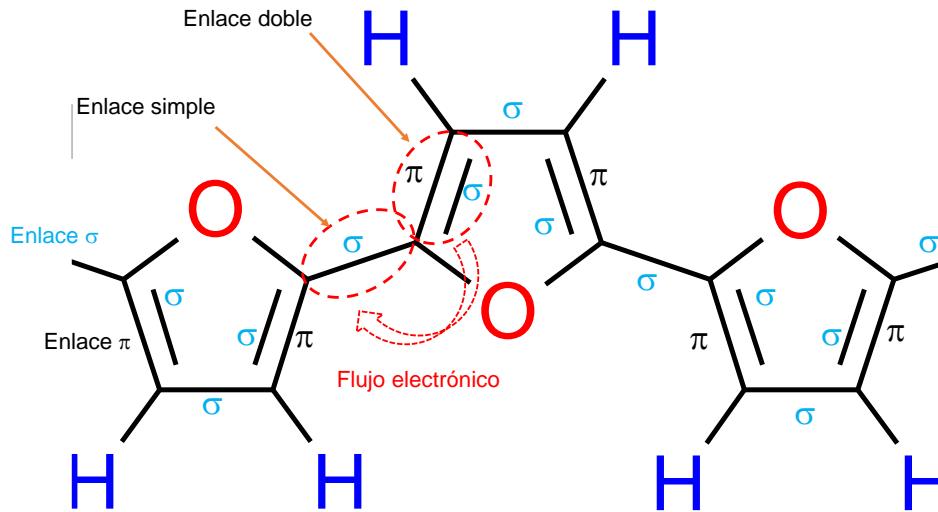


Figura 1.9. Principio de conducción en la estructura del poliafurano: el esqueleto contiene dobles enlaces conjugados. Autoría Propia.

Muchos estudios han abordado las propiedades de transporte de los Polímeros conductores (PC) a nivel molecular [40-42] ya que la teoría de bandas de energía (sección 1.2.2) no explica claramente por qué los PC al ser materiales orgánicos, conducen electricidad. Desde una perspectiva química, la característica electrónica común de los PC es la presencia de enlaces conjugado simples y dobles a lo largo del esqueleto del polímero. Un gran avance fue realizado por Shirakawa [43, 44] en su trabajo explica la conductividad eléctrica en polímeros, su experimento se basó en un sistema en el que un dopante halógeno elimina un electrón de un arreglo de enlace deslocalizado creando un hueco de carga. Luego, un electrón en una posición vecina salta y llena ese orificio, generando uno nuevo y permitiendo que la carga fluya a través de la cadena de polímero. Desde la publicación de este trabajo, se han desarrollado muchas teorías con respecto a la conductividad de los PC, la gran mayoría de las cuales se atribuyen a la formación de excitaciones locales no lineales (por ejemplo, solitones, polarones y bipolarones) como portadores de cargas [40-42, 45, 46] en polímeros conductores.

1.5.1 Solitones, Polarones y Bipolarones

Los solitones son estados del sistema mediante los cuales se pasa de un mínimo de potencial al otro, pudiéndose asemejar a pliegues o nudos de la cadena que se extienden sobre varios enlaces y que se propagan de un segmento a otro (ver Figura 1.10). El solitón lleva consigo la creación de un enlace solitario de energía que se genera en un punto de la cadena y se traslada a través de ella. La existencia de este defecto conjugacional lleva consigo la creación de un nivel en la zona de brecha de energía “gap” (en la figura corresponde a la línea en el centro). Este nivel puede estar vacío u ocupado por uno o dos electrones, dependiendo de la carga del defecto generado: positivo, neutro o negativo [24, 38, 40].

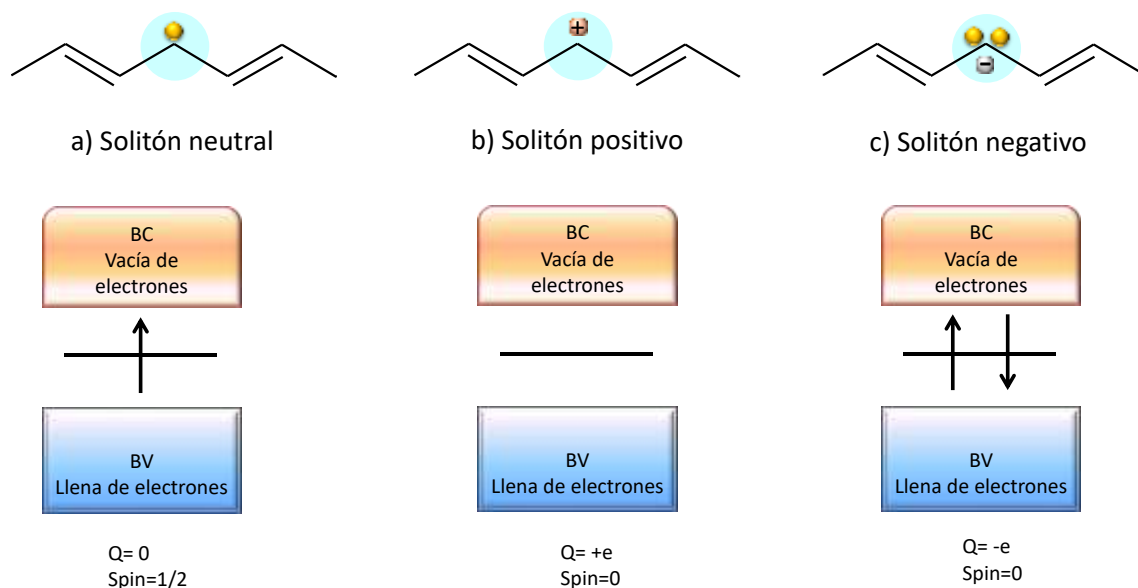
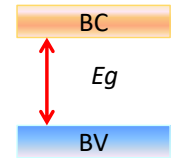
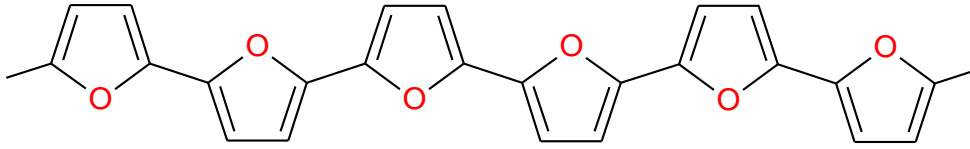


Figura 1.10. Esquema de un solitón en el trans-poliacetileno; a) Solitón neutro, b) positivo y c) negativo. Alteración de la carga (Q) y el spin en un defecto conjugacional. Los solitones cargados carecen de spin, mientras que los neutros tienen momento magnético. Basada en [24, 38, 40].

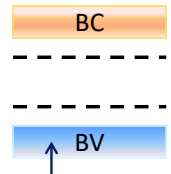
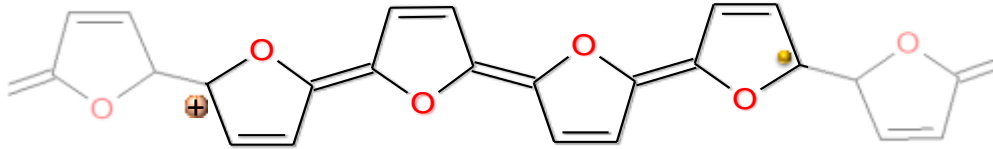
Durante el proceso de dopado de polímeros se produce una distorsión de los niveles de energía, provocando la aparición de dos niveles energéticos en la zona prohibida, es decir, entre la banda de valencia y la de conducción (ver Figura 1.11). La introducción de una carga positiva en el

polímero crea un cambio conformacional local desde la estructura aromática de baja energía hasta la estructura quinoide de mayor energía. Esta deformación estructural debida a la auto localización de la carga introducida se conoce como polarón (Figura 1.11). Un polarón se puede definir también como la interacción entre un solitón neutro y otro cargado positivamente, estos se aproximan tan cerca como sea posible formando un defecto común, que tiene espín y carga y que distorsiona la red. Su espectro energético se caracteriza por dos nuevos niveles de energía dentro de la banda intrínseca del polímero semiconductor [24, 38, 40]. Los polarones pueden ser positivos o negativos dependiendo en la carga introducida en el polímero conductor (Figura 1.11). Cuando ambos polarones tienen cargas opuestas se anulan, pero si las cargas son iguales éstos se estabilizan por fuerzas repulsivas de Coulomb, la interacción entre cadenas tiende a unirlos mientras que las fuerzas electrostáticas los separan. La entidad que se forma recibe el nombre de bipolarón (Figura 1.11). Dos polarones ubicados cerca uno del otro pueden formar un único defecto bipolar, que es energéticamente más favorable que los dos polarones separados [24, 38, 40].

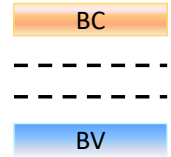
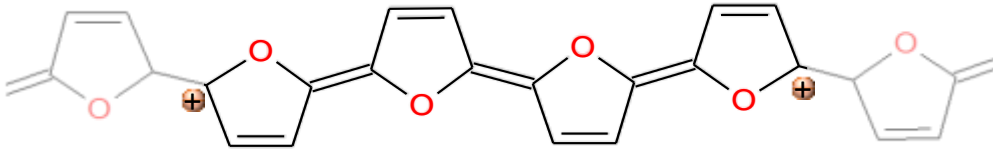
Estado sin dopar



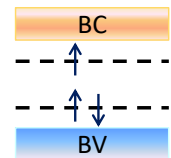
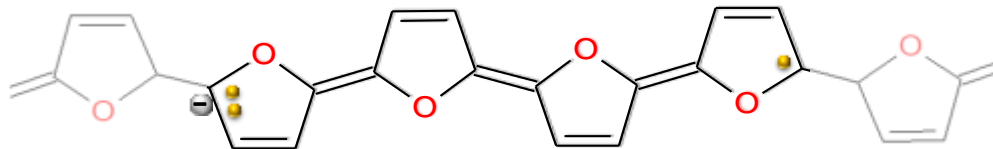
Polarón positivo



Bipolarón positivo



Polarón negativo



Bipolarón negativo

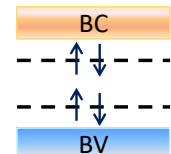
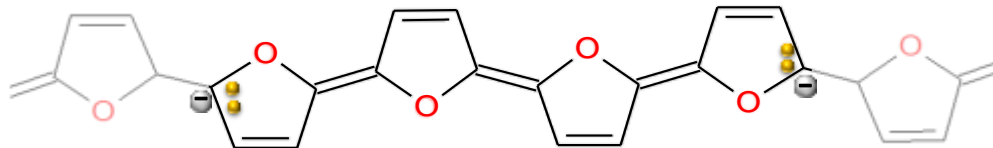


Figura 1.11. Polarón positivo, negativo y bipolarón de Polifurano. Autoría propia.

Cundo se aplica un campo eléctrico, los bipolarones (portadores de carga) se desplazan sobre las cadenas de polímero, lo que facilita la conductividad electrónica; así mismo al aumentar el dopado de un polímero se incrementa la concentración de bipolarones y, por ello, fuertemente su interacción que pueden verse favorecidas sus propiedades eléctricas.

En estos últimos años se han desarrollado una gran cantidad de trabajos experimentales y teóricos que tratan de explicar la conductividad de estos materiales a través de la migración de esas especies en los polímeros conjugados dopados.

1.6 Plasma

El plasma es llamado el cuarto estado de la materia, es una mezcla gaseosa de iones y electrones que se mueven a velocidades elevadas (ver Figura 1.12). Un gas ordinario contiene moléculas con átomos eléctricamente neutros. Para transformar un gas ordinario a plasma es necesario suministrar suficiente energía para que algunos átomos liberen al menos un electrón, el cual es libre para moverse de un lado a otro. En el plasma, cada una de las partículas cargadas eléctricamente interactúa simultáneamente con las otras partículas cargadas, generando un importante efecto de colisiones. Al aplicar un campo eléctrico o magnético a un plasma, las partículas cargadas eléctricamente pueden moverse en grupos. Además, el plasma es capaz de generar eficientemente especies activas químicamente a través de colisiones con suficiente energía para romper enlaces químicos. El plasma tiene la cualidad de producir iones que interactúan químicamente con materiales en estado sólido o gaseoso lo cual permite: sintetizar diferentes polímeros a partir de monómeros, modificar químicamente superficies, recubrir materiales y limpiar superficies.

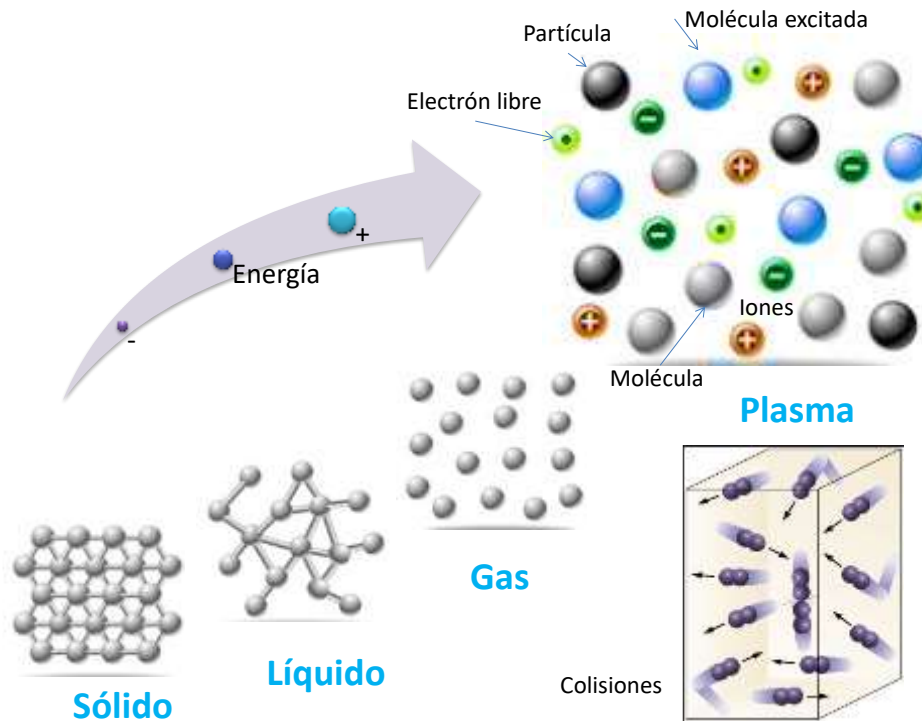


Figura 1.12. Estados de la materia y comportamiento del plasma.

1.7 Polimerización por plasma

La polimerización por plasma es un proceso de síntesis de materiales y no un tipo más de polimerización, ya que los materiales que se forman por medio de esta técnica son diferentes a las de los polímeros convencionales. Se le considera una tecnología nueva para la síntesis de películas delgadas, por ser un método de recubrimiento que involucra la polimerización de moléculas orgánicas sobre la superficie de un sustrato. El crecimiento no ocurre por la extensión de cadenas poliméricas, como en el proceso convencional, ya que en este tipo de síntesis se obtienen materiales con estructura reticular tridimensional con un alto grado de entrecruzamiento, y que además es posible controlar durante la formación de la película. Las propiedades de estas películas poliméricas dependen de varios aspectos básicos: estructura

química del monómero, diseño del reactor, condiciones de síntesis, características físico-químicas del sustrato y del comportamiento de las especies de iones dentro del plasma.

La polimerización por plasma se lleva a cabo en fase gaseosa por medio de descargas de resplandor. Las reacciones químicas ocurren en una cámara sellada a la cual se le aplica una diferencia de potencial; bajo estas condiciones, el gas de la cámara se ilumina con un color que depende de la naturaleza química de la atmósfera del reactor. La luz que emite es el resultado de procesos de absorción y emisión de energía por los átomos del gas que asimilan energía del campo eléctrico y después de un tiempo muy corto la regresan en forma de luz. A este proceso se le llama descargas de resplandor, que es el resultado de los plasmas de baja energía. Durante el tiempo que las moléculas absorben energía son muy susceptibles de reaccionar químicamente por lo que al introducir un monómero se obtiene un polímero.

1.7.1 Polimerización de Furano por Plasma

El proceso de polimerización del furano se ejemplifica en la Figura 1.13 durante la polimerización por plasma; cada átomo de furano es susceptible a la eliminación de los átomos de hidrógeno y/o ruptura homolítica de enlaces C-C dando paso a la formación de radicales y birradicales que posteriormente se recombinan entre sí, o con moléculas del monómero, formando cadenas largas creando estructuras lineales-entrecruzadas, tridimensionales, que forman películas y o partículas de PFu [47]. El espesor de las películas poliméricas puede ser desde unos cuantos angstroms hasta varios micrómetros con grados diferentes de entrecruzamiento y ramificación. Esto produce efectos en la energía de absorción electromagnética del material.

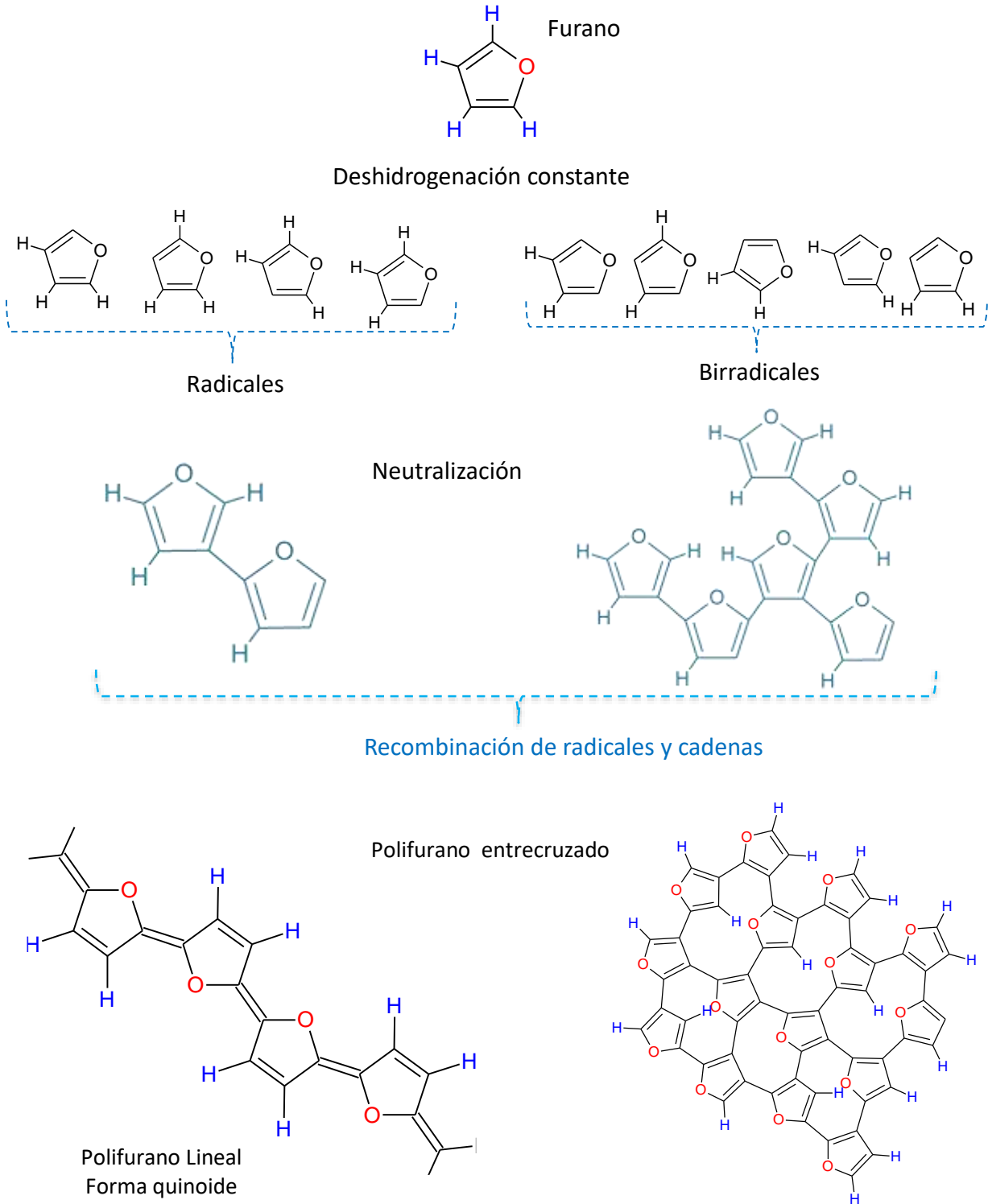


Figura 1.13. Polimerización por plasma del Furano

1.8 Partículas bimetálicas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$

Las partículas tienen propiedades que dependen del tamaño y la estructura. Las propiedades ópticas están relacionadas con la interacción de estas estructuras con el campo electromagnético en las regiones visibles (VIS) y en el infrarrojo cercano (NIR) [48, 49]. La apariencia brillante y/o oscura en las partículas, son causados por el reflejo de la luz y por la alta densidad de electrones en el primer caso y por la absorción de luz en el último. Las partículas metálicas finamente dispersas tienen superficies muy grandes en las que la luz se absorbe mediante la reflexión repetida. Una vez absorbida la energía de la luz promueve la excitación y movilidad electrónica de electrones, incrementando la conductividad eléctrica.

1.8.1 Movilidad electrónica en Cobalto y Cobre

La capacidad para transportar electrones (conductividad) considera la relación entre orbitales ocupados de electrones (HOMO) y no ocupados (LUMO). Los electrones solo pueden moverse entre orbitales; siempre y cuando el orbital de energía de la que forman parte no está completamente ocupado. En el caso del Cu cuya configuración electrónica es $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$, las partes ocupadas y no ocupadas del orbital $4s$ cumplen esa condición, (hay 1 electrón en s): el orbital $4s$ en el Cu está medio ocupado, de modo que los electrones pueden moverse libremente (ver Figura 1.14). Considerando al Co, su configuración electrónica es $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$, la banda $4s$ está completamente ocupada, hay 2 electrones. A pesar de esto el Co es un conductor debido a la proximidad de la banda $4p$ vacía que puede alojar 6 electrones, los electrones del orbital $4s$ pueden moverse fácilmente hacia la banda $3d$ que puede alojar a 10 electrones y así convertirse en móviles (ver Figura 1.14).

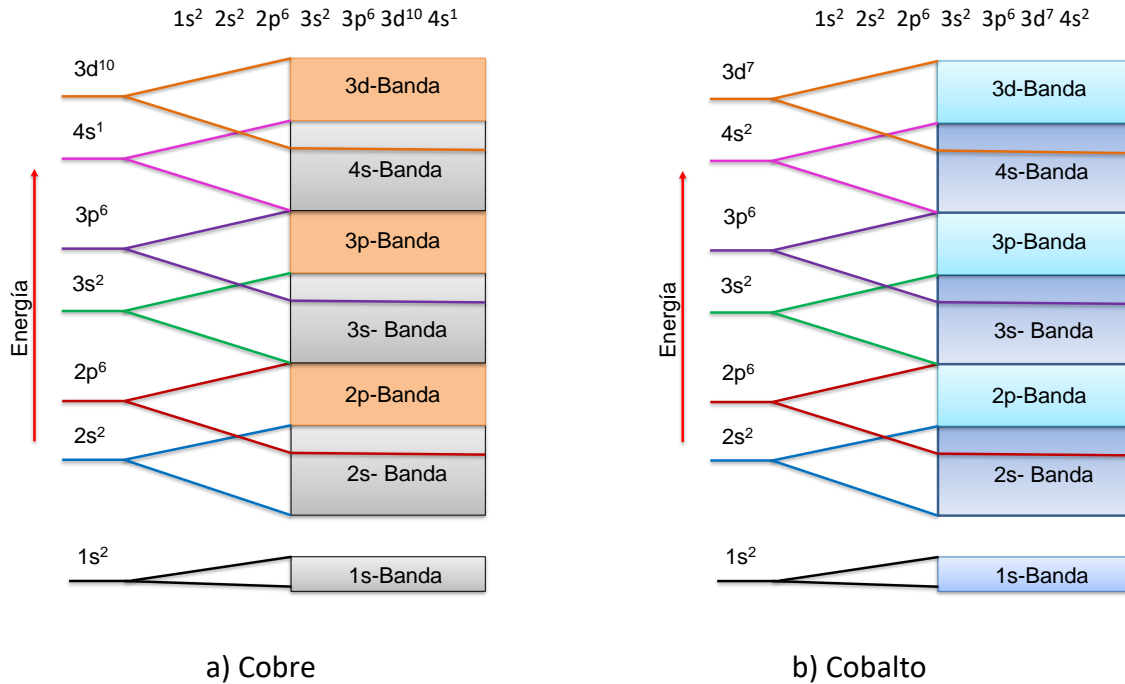


Figura 1.14. Configuración electrónica a) Cu y b) Co.

La movilidad electrónica ha sido ampliamente estudiada, se han reportado diversas partículas de óxidos de Co y Cu con propiedades ópticas, magnéticas con aplicación en optoelectrónica, magnetismo y fotocatalisis [50-53].

El óxido de cobalto es un material semiconductor tipo p, con aplicaciones en supercapacitores, electrodos, y ánodos con conductividad de 1.5×10^3 S/cm [54, 55], para el óxido Co_3O_4 se han reportado valores de E_g entre 1.77 a 3.55 eV [56-59].

El óxido cuproso (Cu_2O) y el óxido cúprico (CuO) son dos fases semiconductoras principales del óxido de cobre. El CuO , posee una estructura cristalina monoclinica con conductividad de 1.1×10^3 S/cm de [28] y E_g de $\sim 1.4-1.85$ eV [60, 61]. El Cu_2O es un semiconductor de tipo p que posee una estructura cúbica con E_g de 2.2 eV, se aplica ampliamente para la fabricación de celdas solares y catálisis [62, 63].

Se han realizado numerosos estudios sobre las propiedades de los óxidos bimetálicos cobre-cobalto. Por ejemplo, De Koninck [20] estudió las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas

de $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$; determinaron que las partículas de CuCo_2O_4 tienen estructuras cristalinas más pequeñas (con tamaño de cristalita 10 veces más pequeño) que el Co_3O_4 . Volkova [21] utilizó CuCoO_2 como precursor para la catálisis selectiva de la aleación Cu-Co. Beekman [22] estudió la fase CuCoO_2 preparada por estado sólido de intercambio iónico (metátesis) mediante la reacción entre CuCl y LiCoO_2 ; analizando la susceptibilidad magnética para CuCoO_2 policristalinos. Singh [23] estudió las propiedades electrónicas y termoeléctricas de CuCoO_2 para aplicar el óxido como dopaje tipo p y n. Marsan y colaboradores [64] estudiaron las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas del óxido CuCo_2O_4 con estructura de espinela para aplicar como ánodo para la electrólisis de agua alcalina. Este catalizador se preparó por descomposición térmica de precursores de nitrato sobre soportes de titanio y níquel. Bonchev [65] estudió espinelas de cobre-cobalto con fórmula $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($x < 1.0$) hechas por reacciones mecanicoquímicas entre CuO y Co_3O_4 ; analizó la morfología y composición. Gautier [66] caracterizó fisicoquímicamente la superficie de CuCo_2O_4 y su comportamiento electroquímico, este estudio muestra la importancia de propiedades en grano de este óxido, la estructura química y la estabilidad de la superficie de películas delgadas de óxido de cobre cobalto preparado químicamente. Angelov y colaboradores [67] analizaron la influencia del contenido de cobre en los óxidos mixtos de $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($x < 1$) estudiaron la oxidación del monóxido de carbono en presencia de SO_2 y encontraron que la tasa de oxidación aumentaba muy lentamente al aumentar x , mientras que la resistencia a la contaminación por SO_2 aumenta sustancialmente con valores de x superiores a 0.2.

Amiri [68] estudió películas delgadas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ con propiedades ópticas, el desarrollo del material se enfocó en un diseño selectivo de la radiación solar para aplicar el material como absorbentes de energía electromagnética. En otro estudio de Amiri [69] de recubrimientos ópticos de óxidos de cobre-cobalto realizados por inmersión sol-gel sobre sustratos de aluminio, los trataron térmicamente a diferentes temperaturas en el rango de 500–650 °C y determinaron que la cristalinidad de CoCu_2O_3 mejoró significativamente al aumentar la temperatura mientras que la estructura electrónica y los estados de unión de la matriz de óxidos de cobre-cobalto permanecieron sin cambios. El análisis UV–Vis mostró que la absorción electromagnética de los recubrimientos mejora con el aumento de la temperatura en el recubrimiento.

Cabe mencionar que en ningún trabajo de los citados anteriormente se evalúa la conductividad eléctrica de los óxidos bimetálicos de cobre-cobalto, es por esto que en este trabajo se determina esta propiedad. En varios trabajos se concluye que un tratamiento térmico, permite aumentos en la absorción electromagnética, debido a que se obtiene una estructura cristalina con más orden; es por esto que en este trabajo se opta por adicionar un tratamiento térmico a las partículas para analizar su comportamiento en la conductividad eléctrica y absorción electromagnética.

1.8.2 Síntesis de partículas por reducción química

Existen muchas técnicas convencionales para la preparación de partículas de cobre y cobalto como: sol-gel [70-73], ablación laser [74], pulverización catódica de RF [75-77], descomposición térmica [78, 79], proceso sonoquímico, precipitación química, método Pechini [80-82], reducción química [83-86], pirolisis [87], electroquímica entre otras. En este trabajo se utiliza reducción química con borohidruro de sodio (NaBH_4).

La síntesis por reducción química se llevó a cabo utilizando precursores metálicos, nitratos o cloruros, agentes reductores como borohidruros, ascorbato, citratos y un agente estabilizante. Este método permite trabajar en condiciones de temperatura y presión ambientales. Las etapas que tienen lugar en la síntesis son: nucleación y crecimiento como se observan en la Figura 1.15.

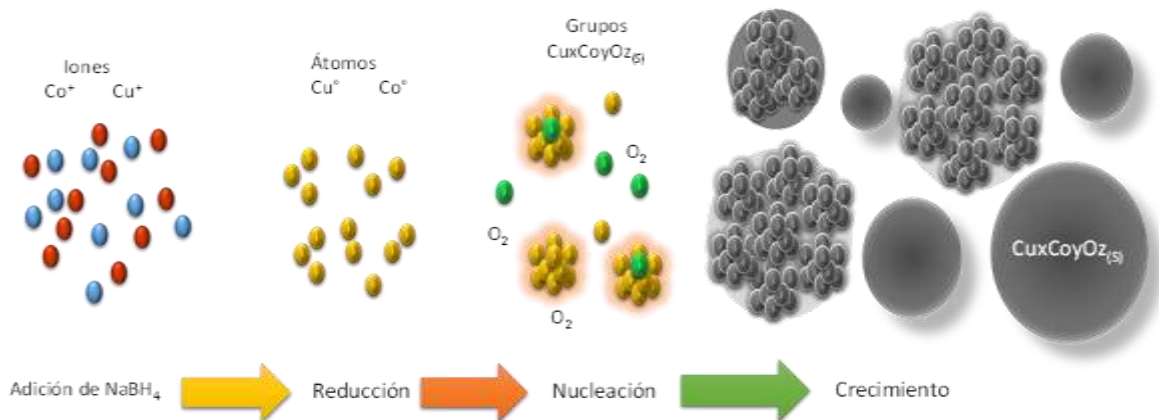
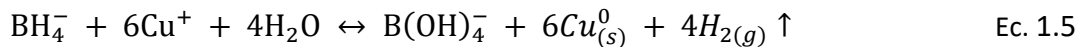
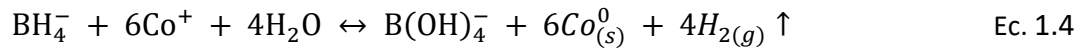
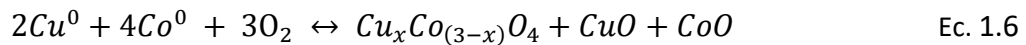


Figura 1.15. Ilustración esquemática del mecanismo propuesto para la formación de partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$.

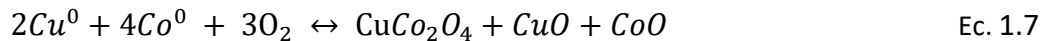
La síntesis de partículas de cobalto-cobre para este trabajo [88, 89] sigue un mecanismo donde los aniones borohidruro reducen a los iones Co^+ y Cu^+ a su forma metálica Co^0 y Cu^0 que se agregan formando nanopartículas cuyo crecimiento, si nada lo impide, termina por formar un precipitado gris-negruzco. La reacción se ejemplifica en la ecuación 1.4 y 1.5.



La presencia de O_2 atmosférico consigue reoxidar nuevamente las partículas metálicas; esto se debe a la menor estabilidad de los átomos superficiales por lo que se promueve la formación de los óxidos como se muestra en la ecuación 1.6 y 1.7.



Si $x=1$



$\therefore y=2, z=4$

1.9 Técnicas de caracterización

1.9.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una herramienta útil para estudiar las características morfológicas de los materiales. El principio básico consiste en dar barridos a la muestra con un haz de electrones de alta energía y generar una imagen bidimensional de la superficie [90-92]. El microscopio electrónico de barrido dispone de un emisor de electrones y de lentes magnéticas cuyo objetivo es enfocar un haz de electrones sobre la muestra para que los electrones sean transmitidos, dispersados o absorbidos. La intensidad de los electrones dispersados a lo largo de la superficie de análisis es detectada para generar una imagen de alta resolución de la superficie. Los equipos cuentan también con un sistema de vacío en el intervalo

de 10^{-4} - 10^{-6} mbar el cual tiene la función de reducir el número de partículas que pudieran interferir en la trayectoria de los electrones incidentes y dispersados y evitar que sean desviados por las moléculas de aire.

1.9.2 Espectroscopía de Energía Dispersiva

El análisis por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) identifica la distribución cuantitativa de los elementos químicos en la superficie del material. Al incidir un haz de electrones de alta energía sobre la muestra se puede propiciar una emisión de rayos X de energía que depende de los átomos de la muestra. La evaluación del espectro de energía recogido por un detector de rayos X permite la determinación cualitativa y cuantitativa de los átomos de la muestra [92, 93]. El análisis EDS tiene como principio básico el hecho de que átomos de elementos químicos diferentes emiten rayos X de energía característica diferente entre ellos.

1.9.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

El análisis por espectroscopia infrarroja está basado en la excitación, vibración y rotación de los enlaces atómicos al ser irradiados con un haz infrarrojo. Cada especie, absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas, con lo cual podría ser identificada. La energía asociada con la radiación electromagnética en la región infrarroja media provoca la excitación de los enlaces químicos de los compuestos orgánicos, ya que por medio de ella se pueden estudiar los movimientos vibracionales de los grupos funcionales de las muestras. La región infrarroja comprende radiaciones con números de onda entre $12,800$ y 10 cm^{-1} . Para aplicaciones analíticas se emplean radiaciones en el infrarrojo medio con números de onda entre 4000 a 400 cm^{-1} ($\lambda=2.5$ - $25\text{ }\mu\text{m}$).

El principio de funcionamiento de la espectrometría en el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) consiste en hacer incidir un haz de luz, la cual es reflejada por varios espejos generando un haz de referencia de luz infrarroja y otro haz que pasa sobre la muestra, estos son reenfocados a

otro espejo y reflejados en el difractor, el cual dispersa la luz similar a un prisma, está es enviada a un detector generando una señal eléctrica, produciendo así un espectro de distribución donde se observa la cantidad de energía absorbida por el material como función del número de onda que es característica de cada uno de los grupos funcionales [90,94, 95].

1.9.4 Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X (DRX) se basa en la dispersión de la radiación electromagnética al interactuar con la materia. En el caso particular de los rayos X, cuya longitud de onda se encuentra en el orden de nanómetros, su interacción con los materiales revela detalles acerca de su estructura cristalina. Esta técnica utiliza un haz de electrones con longitud de onda de rayos X, que incide sobre la muestra dividiéndose en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos y por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos, aplicando la ley de Bragg (ecuación 1.8) [96].

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad \text{Ec. 1.8}$$

Dónde: n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

De los datos del difractograma es posible calcular el ancho de las regiones ordenadas, a partir de la ecuación de Scherer [97,98] (ecuación 1.9).

$$L = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Ec. 1.9}$$

Dónde: L es el tamaño de partícula, K (0.89) constante de Scherer, λ (1.5418 nm) longitud de onda de la fuente, B Relación de la altura media con el ancho del pico más representativo y θ ángulo de difracción.

1.9.5 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

El análisis químico por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) proporciona información sobre la composición elemental de los sólidos, permite identificar y cuantificar los estados químicos de un elemento y las especies unidas al material. Se basa en la irradiación de la superficie de la muestra con radiación X monocromática con fuentes de Al- K_{α} y dual Mg/Al- K_{α} ; con las cuales todos los elementos de la tabla periódica (excepto hidrógeno y helio) emiten electrones con energía característica. El espectro que se obtiene mediante esta técnica puede mostrar la energía cinética (KE) o la energía del orbital (BE) con la que el electrón se encontraba unido al núcleo atómico. Un espectro XPS de amplio barrido en el intervalo de estados energéticos entre 0 y 1250 eV sirve para determinar la composición elemental de la muestra. Cada elemento tiene uno o más niveles de energía que dan lugar a la aparición de picos en cada región, la intensidad y anchura de cada pico en el espectro representa la cantidad relativa del elemento. [99, 100].

Los principales componentes de un equipo XPS son: el sistema de vacío, fuente de rayos X, detector analizador de energía de los electrones y un sistema analizador de datos. Los rayos X son generados por medio de electrodos de Al o Mg. Para monocromar esta radiación se usa un cristal de cuarzo con el objetivo de aprovechar al máximo la energía de emisión. La cámara de vacío es una parte importante ya que los fotoelectrones deberán viajar desde la muestra al detector sin ser desviado, por lo tanto, la fuente de rayos X necesita condiciones de ultra alto vacío para trabajar. La composición de la muestra debe permanecer invariable en el experimento, las presiones en la cámara de vacío están entre 10^{-9} y 10^{-10} mbar. El detector es el encargado de recolectar la información para generar el espectro electromagnético en donde se obtiene el espectro de intensidad (cuentas/s) en función de la energía de enlace atómico (BE) [99, 100].

1.9.6 Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis es la medida de la cantidad de energía radiante absorbida por las moléculas de una muestra en función de las longitudes de onda específicas. Es un método de análisis óptico y se basan en la capacidad de las sustancias de absorber o emitir radiación

electromagnética. Cada material tiene su propio espectro de absorción, el cual es una curva que muestra la cantidad de energía radiante absorbida, absorbancia, por el material en cada longitud de onda del espectro electromagnético, es decir, a una determinada longitud de onda de la energía radiante, cada material absorbe una cantidad de radiación que es distinta a la que absorbe otro compuesto. Con esta técnica, se analiza el intercambio de energía que se produce en la absorción o transmisión de radiación de la muestra, en función de la longitud de onda.

1.9.7 Microscopía Óptica

La microscopía óptica es una técnica de caracterización de materiales útil para la identificación de formas y tamaños presentes en la muestra, debido a que el ojo humano tiene capacidad de detectar distancias mayores a 0.03 mm. El principio básico de un microscopio óptico es la interacción de un haz de luz con la materia y la formación de la imagen a través de lentes de magnificación. Las imágenes se crean por interacción de la muestra con ondas electromagnéticas que se generan con una fuente que emite la luz, generando un haz de luz que atraviesa y/o refleja la muestra. Esta interacción produce absorción y refracción de la luz al atravesar la muestra en distintas zonas, por lo tanto, la luz se desvía de su objetivo y se produce una imagen iluminada con regiones de sombras. La resolución S de la microscopía óptica depende la longitud de onda de la luz utilizada, λ , y la apertura del objetivo (A); la máxima resolución en microscopía óptica es de $0.5 \mu\text{m}$ (ecuación 1.10).

$$S = \frac{\lambda}{A} = 0.5 \mu\text{m} \quad \text{Ec. 1.10}$$

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental se realizó en 4 etapas: 1) Síntesis de películas de PFu por plasma; 2) Síntesis de partículas bimetálicas por reducción química; 3) Formación del material híbrido polímero/partículas a través de la crio-incorporación de las partículas en la película de PFu, y 4) Análisis de las propiedades físicas, químicas y optoelectrónicas de los materiales. Las cuatro etapas se describen a continuación.

2.1 Síntesis por plasma de películas de Polifurano

Para realizar la síntesis de las películas de PFu se produjeron descargas de resplandor en un reactor tubular conectado a una fuente de radio frecuencia Dressler Cesar RF VM1000A a 13.56 MHz con acoplamiento resistivo. El reactor es un tubo cilíndrico de vidrio Pyrex de 1500 cm³ sujeto en cada extremo a bridas de acero inoxidable con dos puertos de entrada, en uno se conecta la bomba de vacío y en el otro un indicador tipo Pirani para medir la presión. Los otros puertos están destinados para la entrada del monómero en fase vapor y para el dopante (Yodo), estas entradas están adaptados con una válvula que se opera manualmente. Los electrodos de acero inoxidable del reactor tienen una separación de 10 cm y se conectan a las señales de salida de la fuente RF. La presión para producir el plasma se encuentra entre 10⁻¹ y 10⁻² mbar. En la Figura 2.1 se esquematiza el arreglo experimental utilizado para la síntesis de PFu.

Se genera el plasma y se introduce el Furano (Aldrich ≥99%) en fase vapor por diferencia de presión. Una vez en el interior, la lluvia de electrones energéticos provoca que algunas moléculas de furano se ionicen, exciten o formen radicales libres, reaccionando entre sí

formando películas de PFu. Para establecer las condiciones experimentales de síntesis se realizó una optimización previa. Las condiciones óptimas de síntesis fueron: 0.65 mbar a 150 W, el tiempo de reacción fue de 4 horas a presión constante. Las síntesis se realizaron con un flujo de Yodo (Aldrich 99.8%). El furano y el yodo se colocó en un recipiente hermético con volumen ~90 ml, el recipiente cuenta con una válvula de vacío y es introducido en fase gas por la diferencia de presión entre el contenedor y el reactor; el furano se mantuvo a una temperatura entre -1 a -5°C, evitando así la evaporación rápida durante el proceso. El yodo se calentó ~15°C.

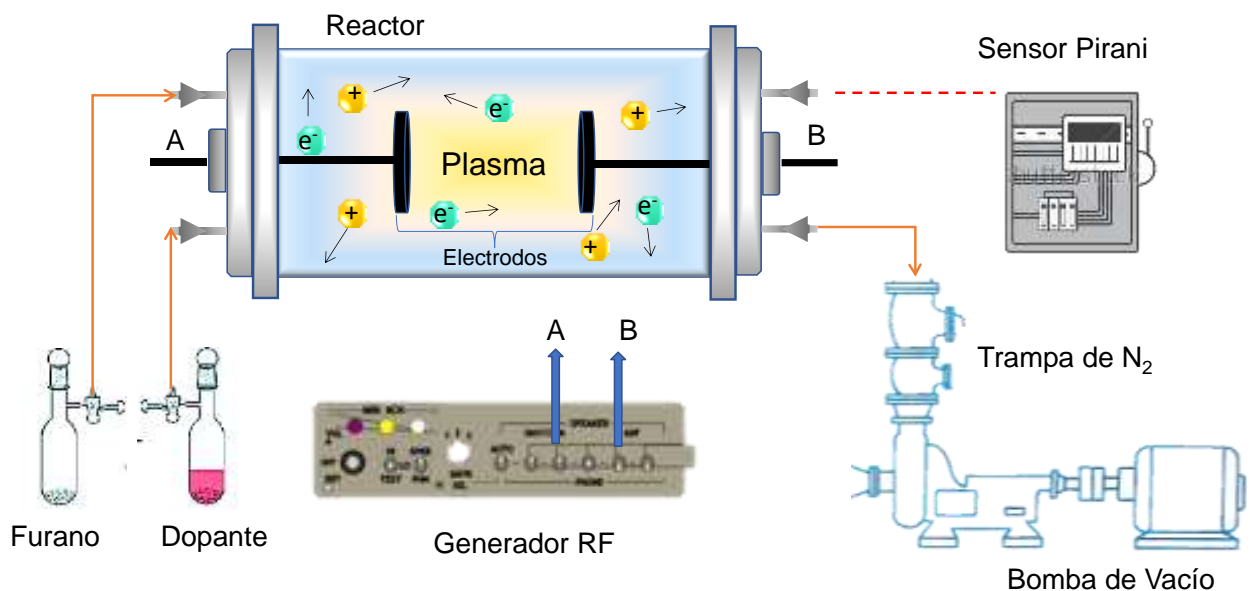


Figura 2.1. Arreglo experimental utilizado para la síntesis de películas de Polifurano.

2.2 Síntesis de partículas bimetalicas: Reducción química con Borohidruro de sodio

Las síntesis de partículas bimetalicas de óxido de cobalto-cobre ($\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$) se realizó empleando los siguientes reactivos de Sigma-Aldrich®: Nitrato de Cobre [$\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99%)]; Nitrato de Cobalto [$\text{CoN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%)] y Borohidruro de sodio [NaBH_4 (98 %)]. La síntesis se desarrolló a temperatura ambiente y el procedimiento se esquematiza en la Figura 2.2. Por

separado se prepararon 50 ml, 0.3 Molar, de nitrato de cobre y nitrato de cobalto utilizando una solución etanol-agua (30/70); después, en un reactor con agitación constante las soluciones se mezclaron, adicionando simultáneamente por goteo ambas soluciones. Posteriormente, continuando con la agitación, por goteo se agregaron 200 ml 0.15 M de NaBH_4 , en este paso se observa la formación de un coloide color negro. El coloide se filtró y lavó con una solución etanol-agua (30/70), después el polvo obtenido se dividió en dos fracciones, una de estas fracciones se secó en la estufa a 60°C durante 4 h y se identificó como $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ (no calcinada); la otra se calcinó en un horno tubular a 480°C por 4 h y se identificó como $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ (calcinada).

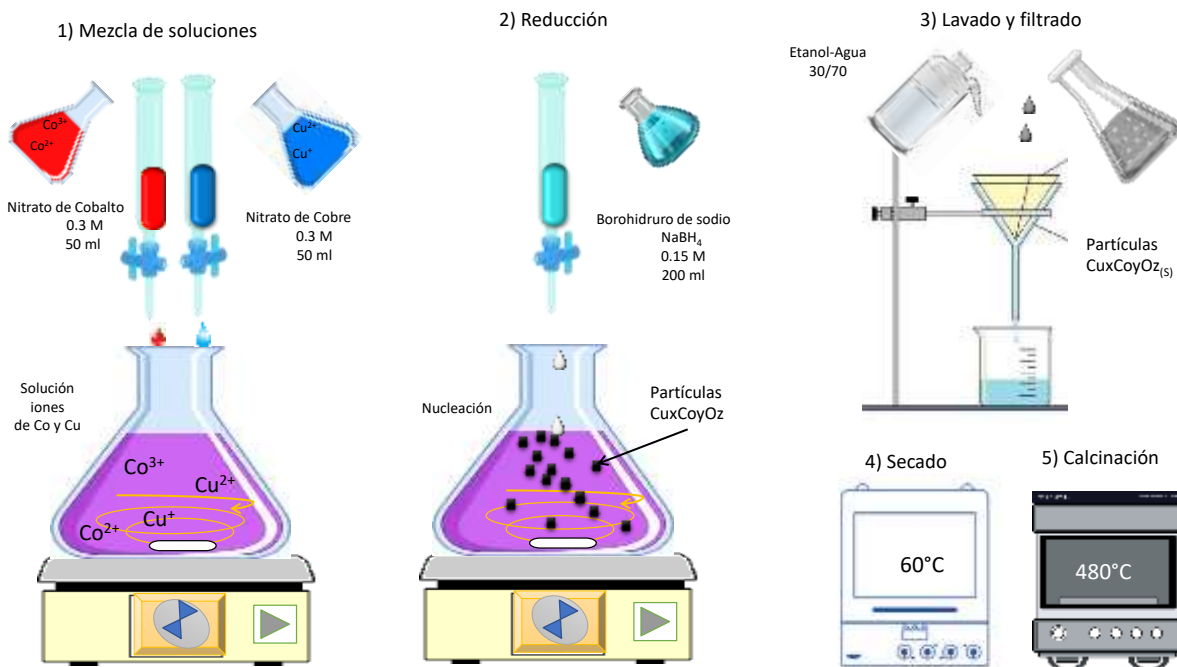


Figura 2.2. Diagrama de síntesis de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$.

2.3 Formación del híbrido: Crio-Incorporación

Para la dispersión de las partículas y promover la interacción entre los materiales se empleó un proceso criogénico el cual consiste en modificar la superficie de la película de PFu con N_2 líquido, el experimento se esquematiza en la Figura 2.3. El procedimiento comprende una

etapa de formación de poros sobre la superficie del sustrato para incorporar las partículas bimetálicas; 1) En un vial se preparó una mezcla de PFu con partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ usando etanol como solvente y se dejó en contacto por 8 h a temperatura ambiente; 2) El frasco con la mezcla se sumergió en nitrógeno líquido por 30 min; 3) El contenido del recipiente se descongeló a temperatura ambiente, se separó la fase sólida, se secó en la estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y se etiquetó como $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$. El procedimiento se repitió para las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ para obtener el híbrido $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$.

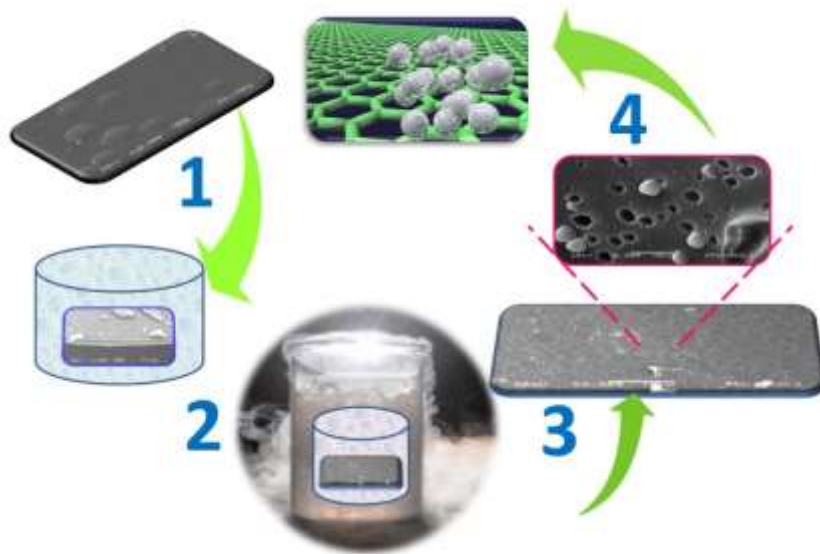


Figura 2.3. Formación de los híbridos $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$, a través de la crio-incorporación de las partículas en la película de PFu utilizando N_2 líquido.

2.4 Análisis de las propiedades Físico-químicas

La estructura química, morfología y propiedades optoelectrónicas de los materiales en sus diferentes etapas de formación se estudiaron y caracterizaron con técnicas de análisis cualitativos y cuantitativos para determinar sus propiedades fisicoquímicas y optoelectrónicas.

2.4.1 Morfología

La morfología se estudió con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM IT 100 y la composición elemental de los materiales se realizó por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) con una sonda Jeol acoplada al microscopio.

2.4.2 Estructura química

La estructura química se analizó con un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet iS5 FTIR en modo ATR con una celda de diamante en el intervalo de 550-4000 cm^{-1} aplicando 100 barridos.

2.4.3 Cristalinidad

La cristalinidad hace referencia al grado de orden estructural en un sólido y a la disposición regular de las macromoléculas entre sí. El análisis de difracción de rayos X se realizó en un difractómetro Discover D8 en un intervalo 2θ entre 10° y 90° .

2.4.4 Análisis químico superficial

El análisis químico superficial se realizó con un espectroscopio XPS Thermo K-Alpha equipado con una fuente monocromada de rayos X de Al. El diámetro del área de análisis fue de 400 μm . Se usó una fuente de iones Ar para neutralizar cargas estáticas en las muestras.

2.5 Análisis de las propiedades optoelectrónicas

2.5.1 Absorción Electromagnética

La absorción electromagnética en las regiones UV-Vis de los de los materiales en el intervalo de 190 a 900 nm se llevó a cabo en un espectrómetro Thermo Scientific Evolution® 600 UV-Vis de reflectancia difusa con lámparas de deuterio y tungsteno. Las energías de activación del proceso de absorción (E_a) en las diferentes regiones de longitud de onda se calcularon con la

ecuación combinada de Arrhenius y Boltzmann linealizada [101] para relacionar el valor de su pendiente con el de E_a en cada curva e intervalo de absorción, ecuación (2.1).

$$\ln(A) = \ln(A_0) - E_a / E \quad \text{Ec. 2.1}$$

2.5.2 Brecha energética (E_g)

A partir de los espectros UV, está claro que la absorbancia disminuye con el aumento de la longitud de onda. Esta disminución en la absorción indica la presencia de una brecha energética (E_g) en el material. La banda óptica E_g los materiales se determinó, usando el modelo de Tauc's y utilizando la relación de Mott y Davis $\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^{1/2}$ [11, 12, 18, 19, 58, 56]. La banda de energía del material está relacionada con el coeficiente de absorción α por la relación de Tauc's (ecuación 2.3).

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde A (absorbancia) es una constante, $h\nu$ es la energía del fotón ($\nu = c/\lambda$), E_g es el intervalo de banda y $n=1/2$ para una transición directa permitida. Al trazar una gráfica entre $(A h\nu)^2$ (ordenadas) y $h\nu$ (abscisas) se obtiene el valor de E_g . La extrapolación de la línea recta a $(A h\nu)^2 = 0$, da el valor E_g .

2.5.3 Conductividad eléctrica

Experimentalmente, la conductividad eléctrica de un sólido puede ser calculada a partir de la ecuación 2.4:

$$\sigma = \frac{l}{RS} \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde: σ =conductividad eléctrica, $1/(\Omega \cdot \text{cm})$ ó S/cm ; l =longitud del material en cm (espesor de la muestra compactada), R =resistencia eléctrica en Ω y S =área de la sección transversal del material, cm^2 .

La resistencia eléctrica (R) de los materiales se midió en función de la temperatura (ver Figura 2.4); para ello la muestra se compactó y colocó en medió de dos electrodos de Cu insertados en placas de teflon, después las placas de teflón se colocan en un cilindro de Nylamid que hace la función de cámara de calentamiento. Entre las placas se introduce un termopar con el cual se miden las variaciones de temperatura. También se instala un multímetro marca OTTO 55 con el que se mide la resistencia eléctrica del material. Para el suministro de energía térmica se usó una plancha de calentamiento. El espesor (l) depende de la cantidad de material colocada entre los electrodos.

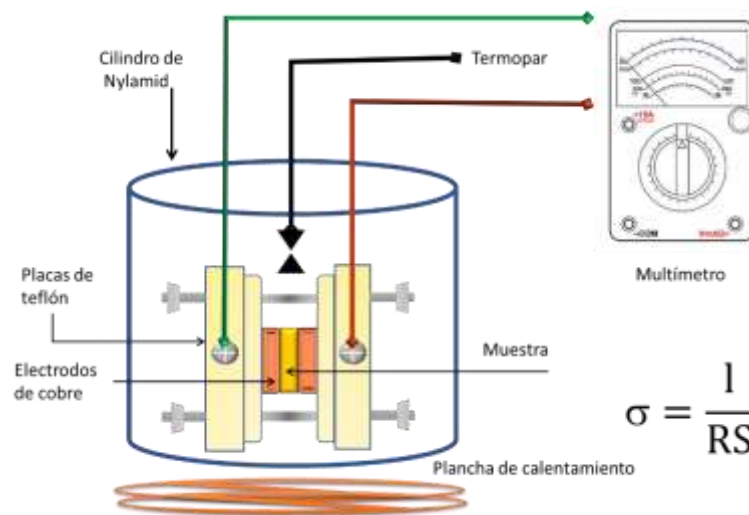


Figura 2.4. Dispositivo para medir la resistencia eléctrica. Autoría propia.

En Figura 2.5 se presenta de un diagrama general de la metodología del proyecto de investigación descrito anteriormente.

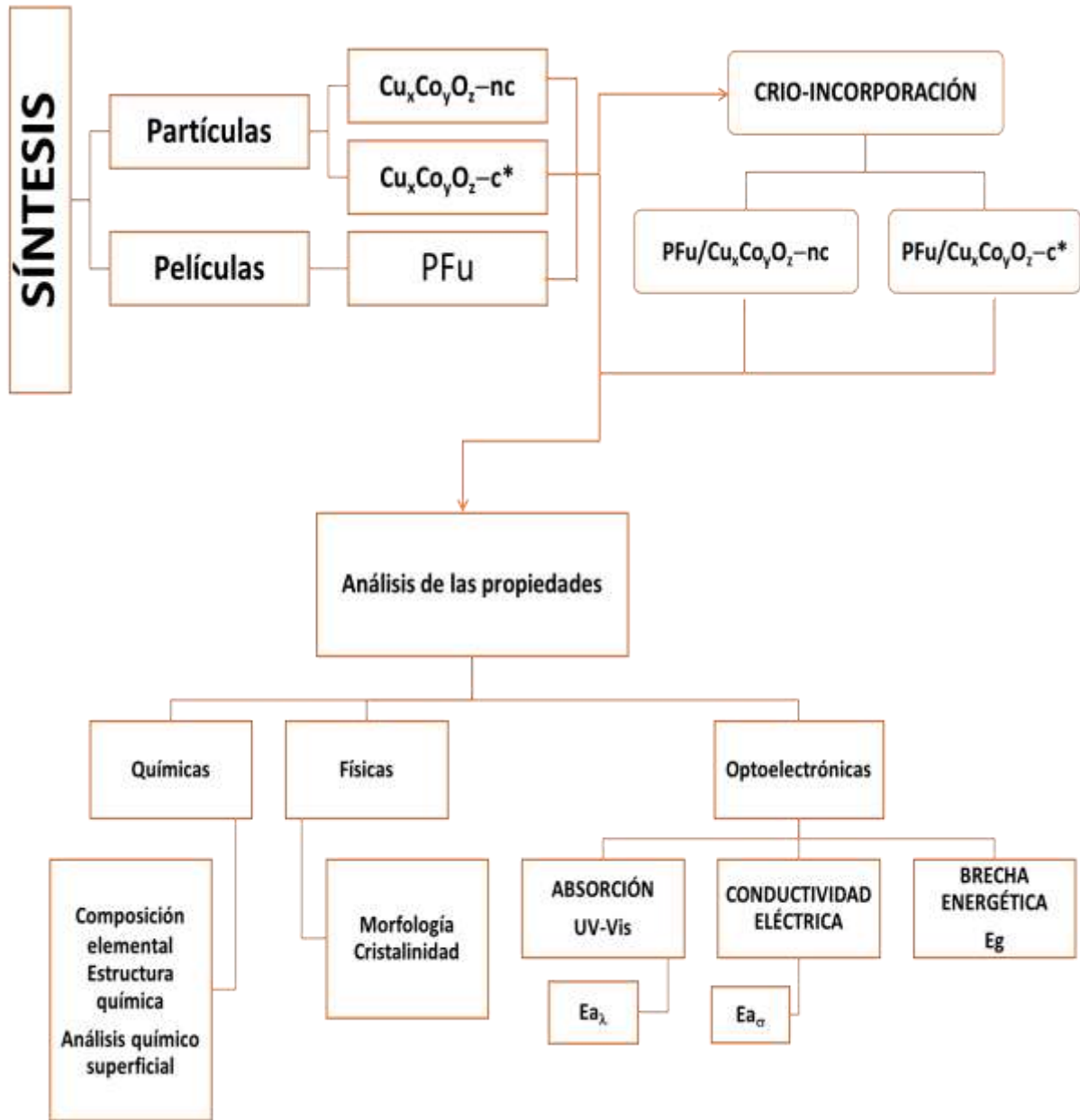


Figura 2.5. Diagrama general de la experimentación.



3 RESULTADOS

Como se mencionó en el capítulo anterior, se sintetizaron películas de PFu, partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ y las combinaciones híbridas PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$. En este capítulo se presenta la caracterización y el análisis fisicoquímico y optoelectrónico de los 5 materiales. En la primera parte se abordan los resultados de PFu y partículas $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ por separado y en la segunda se realiza la comparación de PFu y los materiales híbridos PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ se utilizan varias técnicas para conocer las propiedades. Por MEB, se observó la morfología; EDS para la composición elemental; DRX para estimar la cristalinidad; IR-ATR para saber los grupos funcionales formados en la superficie; XPS para estados químicos y análisis superficial; UV-vis y microscopía óptica. para la absorción y reflexión electromagnética; conductividad eléctrica para observar los cambios en las propiedades eléctricas y se calcularon las E_a para el proceso de absorción y conductividad, así como la brecha energética E_g .

3.1 Películas de Polifurano

3.1.1 Síntesis por plasma

En la Figura 3.1 se muestra el aspecto físico del Polifurano sintetizado a 150 W por plasma dopado con yodo. El material se obtuvo en forma de películas delgadas, compactas y translúcidas de color ámbar con espesor en el intervalo de 10-90 μm , este tipo de polímeros sintetizados por plasma son generalmente insolubles, ya que durante el proceso de síntesis por plasmas se presentan

procesos altamente energéticos que pueden dar lugar a la formación de estructuras entrecruzadas.



Figura 3.1. Película de Polifurano sintetizada a 150 W con Yodo.

Una forma en que se podría lograr mayor conductividad es mediante excitación térmica. Sin embargo, la temperatura que debe alcanzar el polímero para lograr saltar la brecha energética es bastante grande y no podría resistirla sin degradarse. Otra forma de mejorar la transferencia de cargas es con el yodo. El papel del yodo es oxidar al polímero; haciendo que el sistema sea más conductor. Una investigación de Cruz [102] estableció la influencia del yodo como dopante en las propiedades eléctricas de partículas y películas de polipirrol (PPy) sintetizadas por plasma. La conductividad en partículas de PPy/I es de 10^{-9} a 10^{-6} S/m; en películas de PPy sin yodo entre 10^{-8} y 10^{-7} S/m y las películas de PPy/I dopadas del orden de 10^{-6} y 10^{-4} S/m. La conductividad se mejora en las películas, este cambio también se asocia a la morfología de los materiales ya que las partículas incorporan en su estructura menos átomos de yodo por lo que la conductividad es cercana a la de PPy sin yodo. Es por eso que en este trabajo se utiliza yodo y partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ para lograr una mejora en la transferencia de cargas eléctricas.

3.1.2 Análisis Morfológico y composición Elemental

En la Figura 3.2. a) se presenta la morfología de la película de PFu, la superficie es lisa, en la imagen se observan algunas partículas de PFu. El perfil de la película se observa en el inciso b) con espesor

de $\sim 15 \mu\text{m}$, se observa que el polímero está formado por capas compactas. La composición elemental de la película se presenta en la Tabla 3.1.

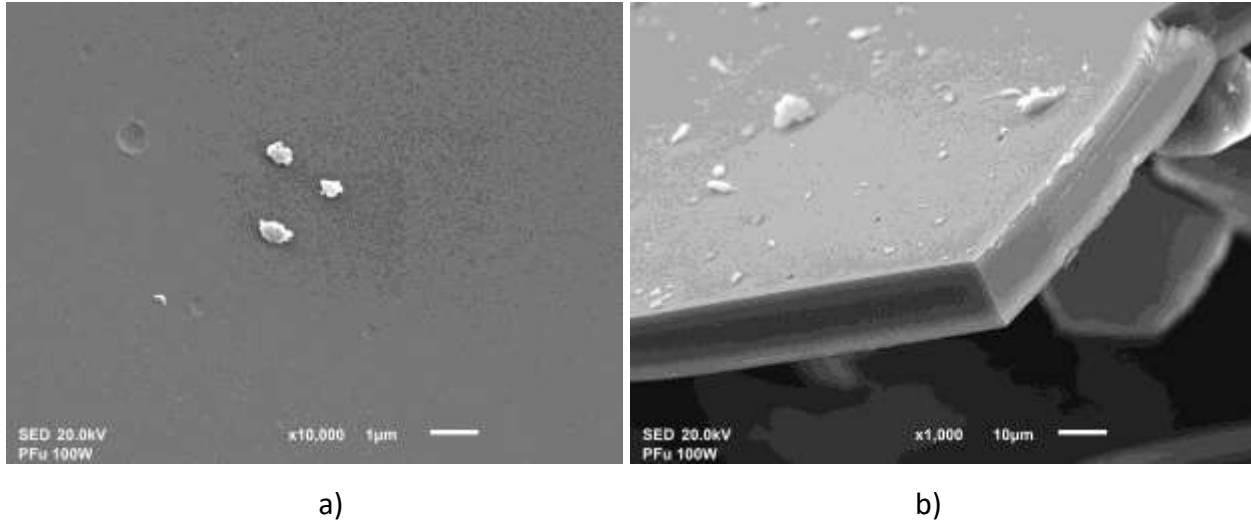


Figura 3.2. a) Morfología de PFu y b) perfil de la película.

En el anillo del furano la relación estequiométrica C/O es de 4, es decir hay 4 átomos de carbono por cada átomo de oxígeno y la $O/C=0.25$. Después para PFu, la relación C/O experimental es 5.78 indicando que hay ~ 6 átomos de carbón por 1 de oxígeno, La relación O/C experimental expresa que hay 0.17 átomos de O por átomo de C, señalando que PFu presenta menor oxidación que el furano y que está entrecruzado.

Tabla 3.1. Análisis elemental de PFu

Muestra	Elemento (% At)		Relación atómica	
	O	C	C/O	O/C
PFu	14.74	85.26	5.78	0.17

3.1.3 Estructura química

En la Figura 3.3 se muestra el espectro FTIR-ATR de furano líquido (Aldrich) en un intervalo de 4000 a 550 cm^{-1} . El furano es un heterociclo cuya fórmula es $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$, por lo que en su espectro infrarrojo se tiene absorción centrada en 738 cm^{-1} de $=\text{C}-\text{H}$; en 869 cm^{-1} presenta la vibración de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ y en 599 cm^{-1} a $\text{C}-\text{O}$. Con esta técnica se estudió la presencia de los principales grupos funcionales orgánicos formados durante la interacción de los radicales libres de furano. El espectro de absorción de PFu se muestra en la Figura 3.3. PFu muestra absorciones características del grupo $\text{C}-\text{H}$ alifáticos en 2931 cm^{-1} y en 700 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones $=\text{C}-\text{H}$. La presencia de enlaces $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $=\text{C}-$ y $\text{C}-\text{O}$ se encuentran alrededor de 1701, 1454 y 1055 cm^{-1} . La absorción en 2362 cm^{-1} corresponde a $\approx\text{C}\approx$ y sugiere ruptura del anillo de furano. La presencia de enlaces múltiples consecutivos en diferentes combinaciones entre C y O ($\text{O}=\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{C}=\text{C}$, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$) puede asociarse con la absorción a 2360 cm^{-1} . Este tipo de enlaces resonantes son característicos de los polímeros por plasma y se incrementan con la potencia de síntesis debido a que se forman durante la ruptura de algunas moléculas debido a la alta energía del plasma [1,2]. Los enlaces identificados son indicio de que ocurre un mecanismo de deshidrogenación y oxidación en el polímero.

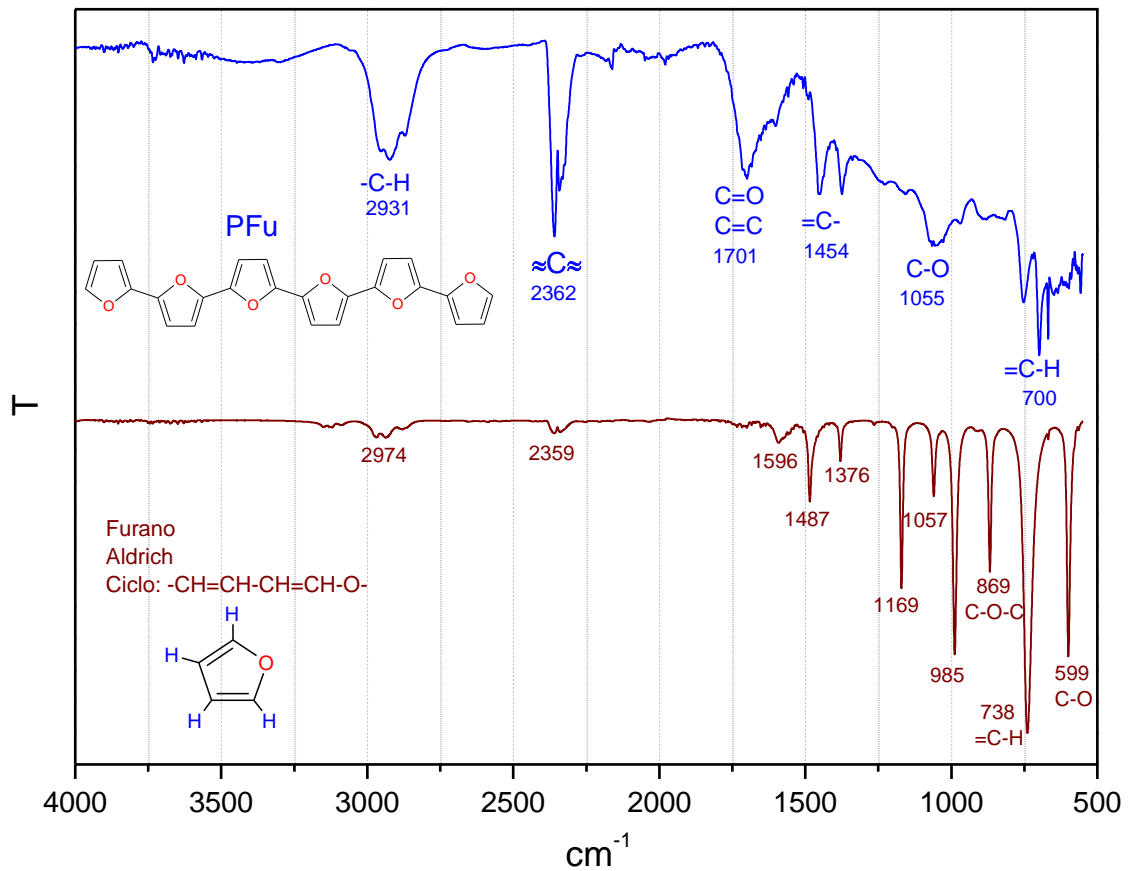


Figura 3.3. Espectro FTIR-ATR de la película de PFu y del Furano.

3.1.4 Análisis estructural superficial: Estados energéticos atómicos superficiales

La superficie es un elemento clave en los procesos de absorción óptica ya que la radiación es captada por la materia a través de la superficie, de ahí que esta radiación, al ser absorbida, puede transformarse en otro tipo de energía, como calor o energía eléctrica. Por eso es importante evaluar los estados químicos de la superficie que interactúan con el medio circundante; es por ello que se realizó un análisis químico de la superficie de PFu con XPS para conocer los estados energéticos atómicos estructurales de la superficie de las películas. El análisis se realizó a diferentes profundidades al interior del material [100], para ellos se realizaron erosiones a 30, 60 y 90 s (Ver Figura 4.4).

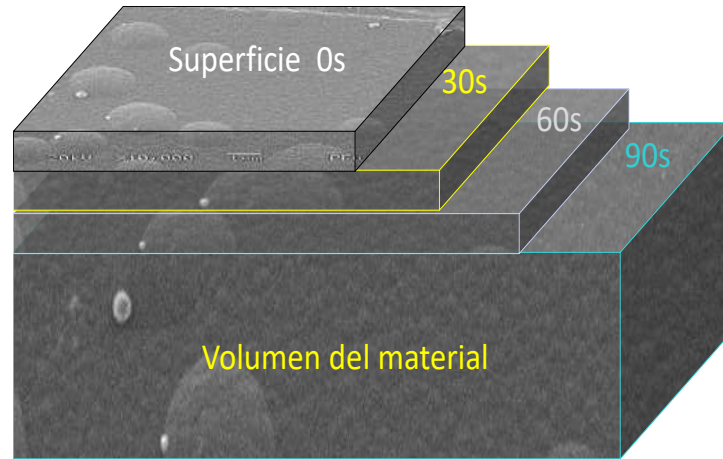


Figura 3.4. Capas analizadas de la película de PFu por XPS. Erosión a 0, 30, 60 y 90 s.

En la Figura 3.5 se presentan los espectros amplios de la película de PFu a diferentes tiempos de erosión (30, 60 y 90 s) Los principales estados energéticos atómicos superficiales se estudiaron a través de los orbitales **C1s** y **O1s**, ya que en la superficie de las películas de PFu la contribución atómica más importante se atribuye a los átomos de **C** y **O**, átomos que constituyen la estructura del furano.

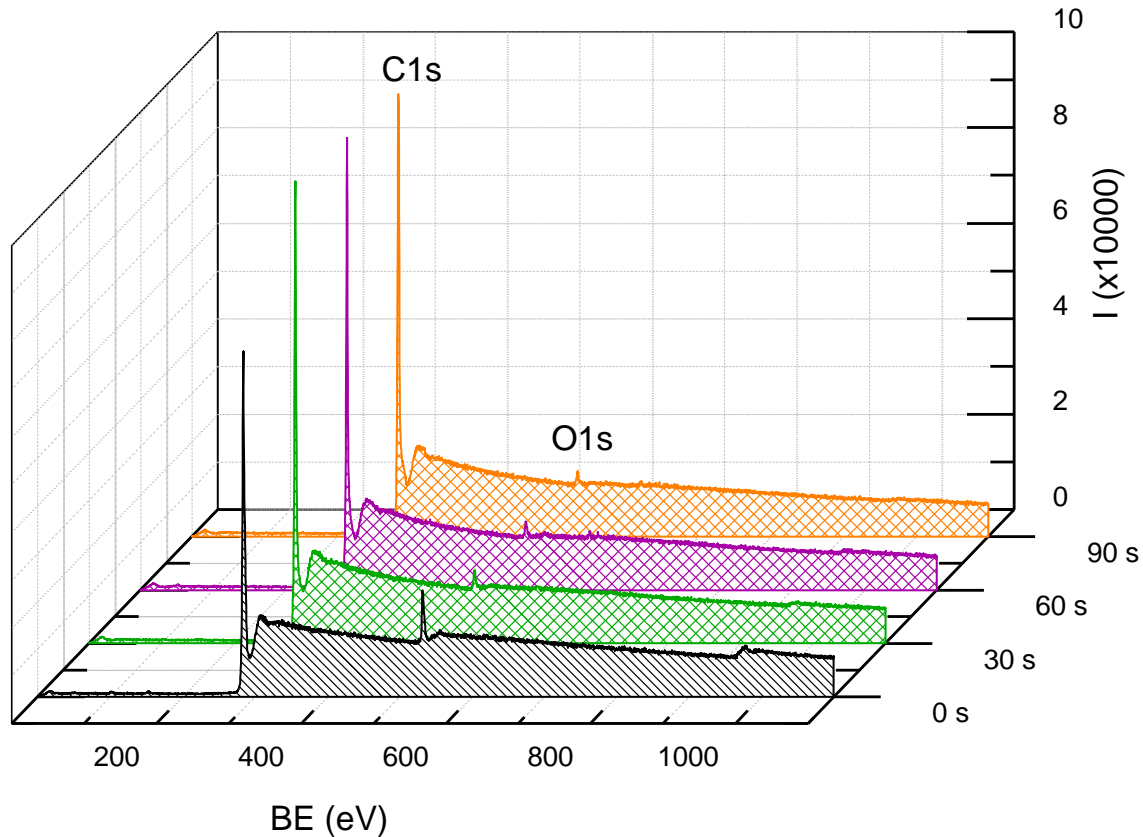


Figura 3.5. Espectro amplio de XPS de las películas de PFu sintetizado por plasma a 150 W a diferentes tiempos de erosión.

La Tabla 3.2. Muestra el porcentaje elemental para cada análisis, así como la relación este-quiométrica de los principales elementos que conforman la superficie del material respecto al carbono. Recordando que en el anillo del furano la relación estequiométrica $C/O= 4$ y que hay 4 átomos de carbono por átomo de oxígeno. En el análisis por XPS se encontró que la relación C/O en la superficie de PFu es 14.97 indicando que hay ~15 átomos de carbón por 1 de oxígeno. Con respecto a C/O al interior de la película esta aumenta hasta un valor de 56.11 indicando que hay ~56 átomos de C por átomo de O. El incremento de C/O indica que el material tiene más átomos de C al interior en comparación con la superficie; en tanto que la relación O/C disminuye al interior, indicando que la superficie esta oxidada.

Tabla 3.2. Porcentaje elemental y relación atómica de PFu a diferentes tiempos de erosión.

Erosión	% Atómico			Relación atómica
	O	C	I	C/O
0s	6.26	93.74		14.97
30s	2.28	97.72		42.85
60s	1.78	98.18	0.04	55.15
90s	1.75	98.2	0.05	56.11

3.1.4.1 Análisis del orbital C1s: Estados químicos del Carbono

Los espectros cercanos que se presentan en la Figura 3.6 se obtuvieron graficando la energía del orbital, BE (Binding Energy), en electrónvolts (eV) respecto a la intensidad de la señal (I) en cuentas por segundo para el orbital unimodal C1s a los diferentes tiempos de erosión. En la Figura 3.6 se observa que la curva de la superficie (0s) tiene menor intensidad con respecto a las del interior del material, además se ve una curvatura adicional a la derecha.

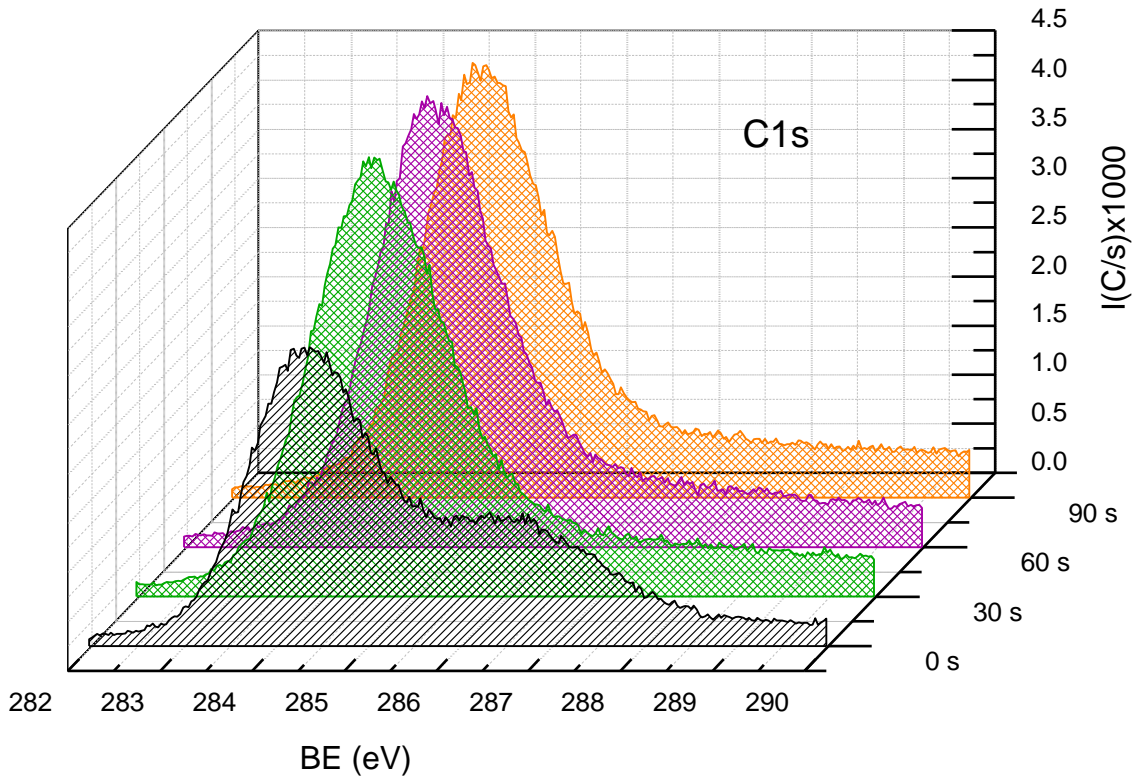


Figura 3.6. Espectro cercano que contiene la distribución de energía del orbital C1s de la película de PFu a diferentes tiempos de erosión.

Posteriormente, se realizó la deconvolución para cada una de las curvas usando el método Gaussiano en el programa Origin 8.1 de OriginLab para el orbital C1s para cada erosión. El ancho a la altura media (FWHM) para C1s, fue de $FWHM=1.1 \pm 0.1$ eV. En la Figura 3.7 se observan 5 curvas energéticas que corresponden a los posibles estados químicos para C1s a 0s; así como los porcentajes de área que corresponde a la participación de un estado o combinación de estados químicos cuyas energías son muy cercanas. Los estados químicos de los átomos se asignaron tomando en cuenta todos los posibles enlaces presentes en la estructura de PFu.

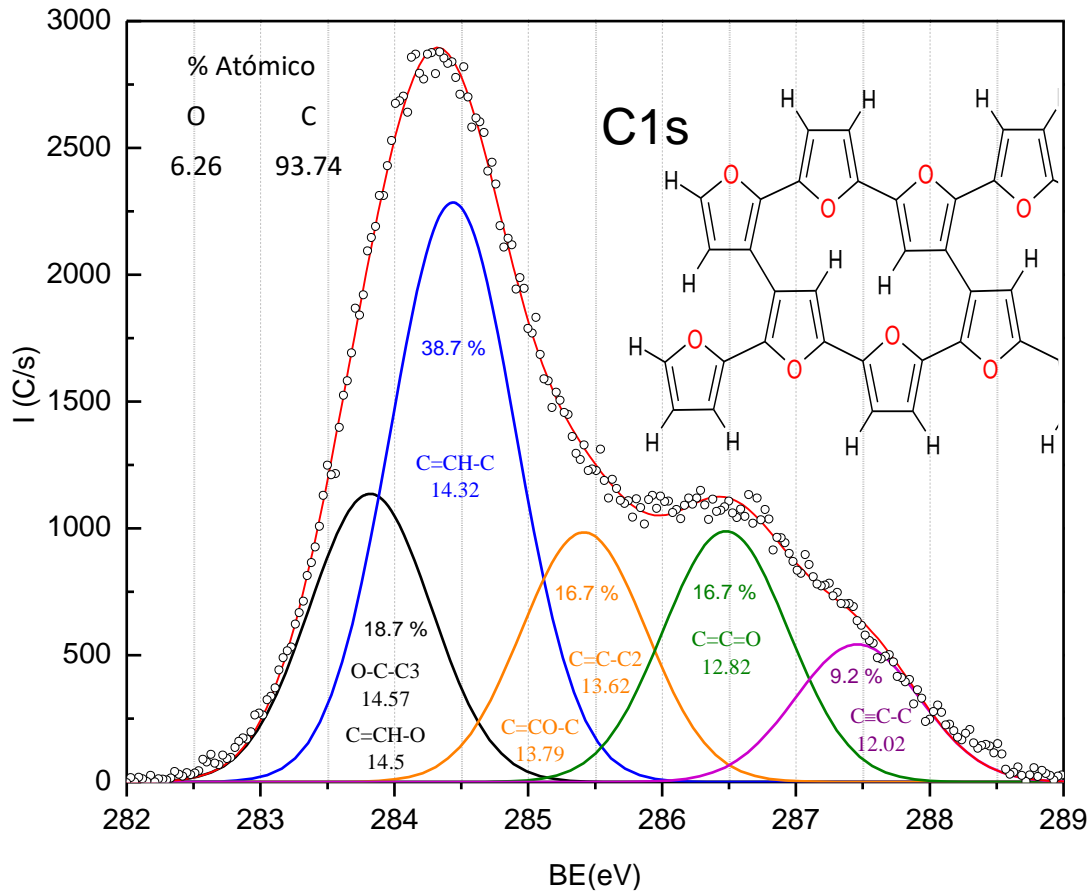


Figura 3.7. Distribución energética del orbital C1s de PFu en la superficie.

En la Figura 3.8 se presentan los porcentajes de participación derivados de la deconvolución de los orbitales C1s a diferentes tiempos de erosión. En el análisis del orbital C1s se encontró que el estado químico C=CH-C con 14.32 eV de sumatoria de energía de enlace (Σ_{Ee}) y asignado al centro en 284 ± 0.1 eV es el de mayor participación con 38% en superficie y en el interior 55%. Se observa que los estados químicos con mayor cantidad de átomos de hidrógeno y con mayor Σ_{Ee} se localizan a valores menores de BE, estos estados son: C=CH-C y C=CH-O con 18% y $\Sigma_{Ee}=14.5$: Al aumentar BE el número de átomos de hidrógeno es menor debido al proceso de deshidrogenación o a una mayor oxidación, en esta zona es posible encontrar los estados químicos con menor Σ_{Ee} como: C=CO-C y C=C-C2 con 24% y $\Sigma_{Ee}\approx 13.7$ eV; C=C=O con 16% y $\Sigma_{Ee}=12.8$ eV y finalmente C≡C-C con 10% y $\Sigma_{Ee}=12.0$ eV. Todos estos estados químicos corresponden a la composición estructural y a oxidación del PFu.

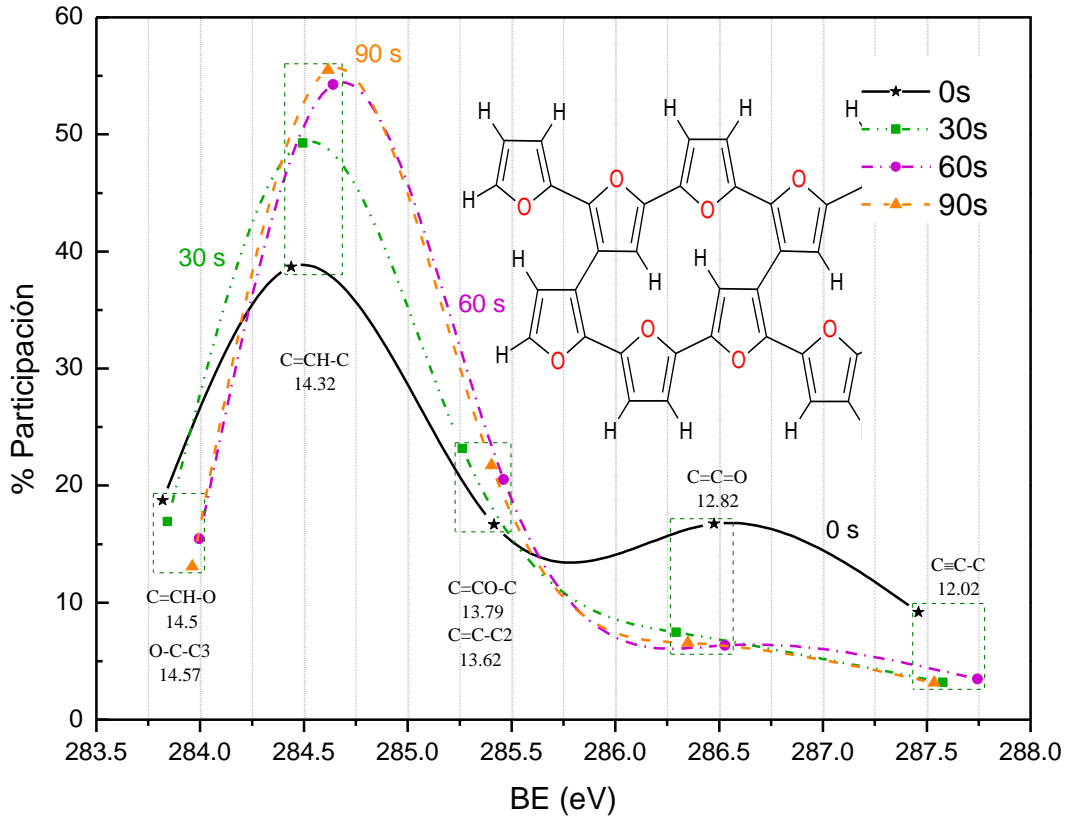


Figura 3.8. Estados químicos para el orbital C1s de PFu a diferentes tiempos de erosión.

3.1.4.2 Análisis del orbital O1s: Estados químicos del Oxígeno

Los espectros cercanos que se presentan en las Figuras 3.9 se obtuvieron graficando la energía de orbital BE en eV respecto a la intensidad de la señal (I) C/s para el orbital unimodal O1s a los diferentes tiempos de erosión. Se observa que la curva de la superficie (0 s) tiene mayor intensidad con respecto al interior del material, además se observa un desplazamiento a la derecha mostrando una superficie oxidada.

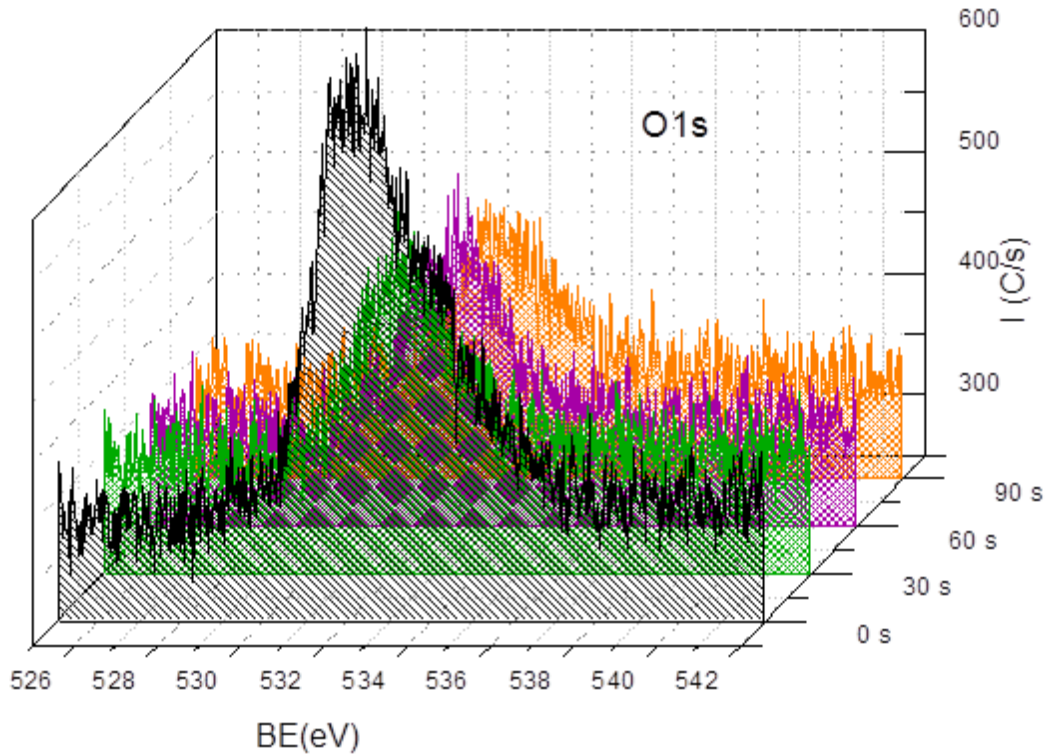


Figura 3.9. Espectro cercano que contiene la distribución de energía del orbital O1s de la película de PFu a diferentes tiempos de erosión.

Para la deconvolución de las curvas de energía del orbital O1s para cada tiempo de erosión; se usó $\text{FWHM} = 1.4 \pm 0.1$ eV. La Figura 3.10 muestra las 3 curvas Gaussianas para el orbital O1s a 30s, así como los posibles estados químicos asignados a cada curva energética y el porcentaje que corresponde a la proporción de un estado o combinación de estados químicos cuyas energías son muy cercanas. Los estados químicos de los átomos se asignaron tomando en cuenta todos los orbitales de enlace que posee cada átomo identificados en la estructura de PFu.

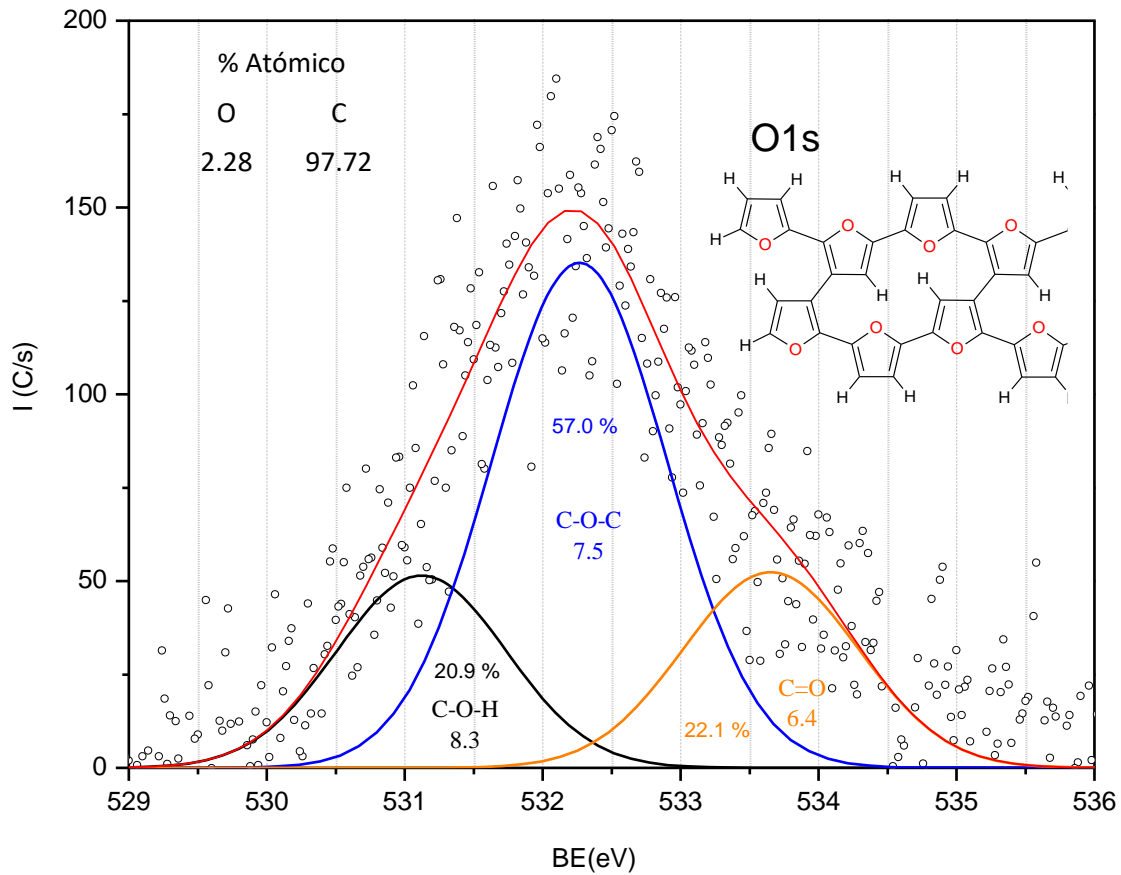


Figura 3.10. Distribución energética deconvolucionada para el orbital O1s de PFu a 30s.

En la Figura 3.11 se presentan los porcentajes de participación derivados de la deconvolución de los orbitales O1s a diferentes tiempos de erosión. Para la superficie (0s), el estado C-O-C se asignó a la curva centrada en 531.8 eV y corresponde a la distribución principal con 48.2% y $\Sigma E_e=7.5$ eV; la curva centrada en 533.1 ± 0.1 eV se asignó a C=O con 32.5% y $\Sigma E_e=6.4$ eV; de acuerdo a estos resultados se puede ver que en la superficie únicamente se identificaron estados químicos asociados a C y O manifestando una composición estructural superficial oxidada, ya que el número de átomos de hidrógeno es nulo debido a los procesos de deshidrogenación. Los estados químicos identificados al interior de la película de PFu son: C-O-C, C-O-H y C=O asignados a las curvas centradas en 532.1, 531.1 y 533.4 eV respectivamente; C-O-C es la distribución principal.

El estado C-O-H con $\Sigma_{E_e} = 8.3$ eV corresponde a la composición estructural hidrogenada del PFu hasta con 26% de participación.

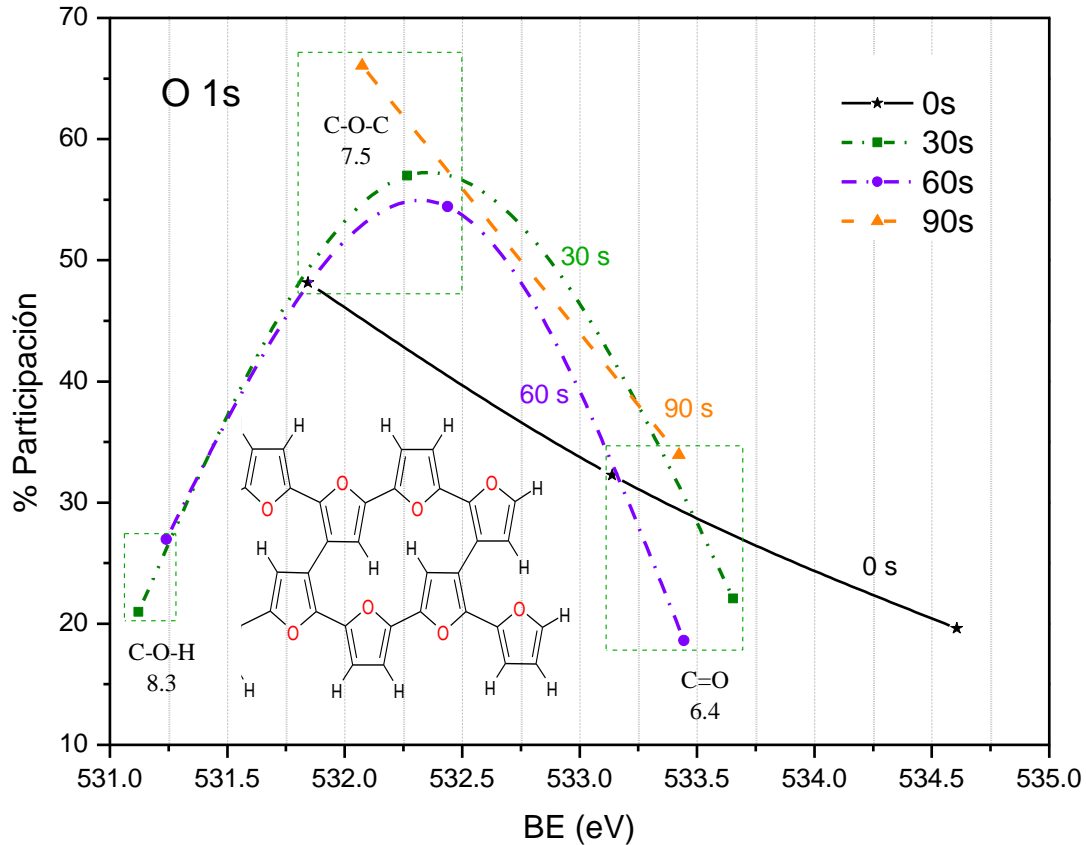


Figura 3.11. Estados químicos del orbital O1s de PFu a diferentes tiempos de erosión.

Los análisis de cristalinidad; estimulación electromagnética; conductividad eléctrica del PFu se presentan en la sección 3.3 donde se realiza la comparación con los materiales híbridos para observar los cambios en las propiedades optoelectrónicas de PFu antes y después del dopado con las partículas bimetalicas.

3.1.5 Conclusión

La formación de películas de Polifurano por polimerización por plasma fue llevada a cabo obteniendo una película delgada plana y lisa con espesor $\sim 15 \mu\text{m}$; con composición elemental atómica de 85.26 %At de C y 14.7 % At de O.

De acuerdo a los espectros infrarrojos, el Polifurano por plasma es un compuesto que mantiene estructuras relacionadas con el Furano y que presenta enlaces múltiples consecutivos como $\text{O}=\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ y $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, característicos de los polímeros por plasma. Otro punto importante es que hay anillos de furano rotos por la energía de la descarga y al proceso de deshidrogenación, que se enlazan con la cadena principal del polímero para formar grupos adicionales haciendo que la estructura sea diferente a la del Polifurano idealizado. Por lo tanto, mientras mayor sea la potencia y el tiempo de reacción, mayor será el entrecruzamiento de las estructuras.

El análisis superficial permitió identificar los siguientes estados químicos: para el orbital C1s es $\text{C}=\text{CH}-\text{C}$ con 38% de participación en la superficie y de 50 a 55% en el interior. Para el orbital O1s $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ con 48% de participación en la superficie y de 50 a 65% en el interior. Ambos estados asociados a la estructura del Polifurano. Además, la relación C/O es mayor en el interior que en la superficie, lo que quiere decir que el contenido de oxígeno es disminuye con forme se avanza al interior de la película.

3.2 Partículas bimetálicas: $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z-\text{nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z-\text{c}^*$

3.2.1 Síntesis de partículas

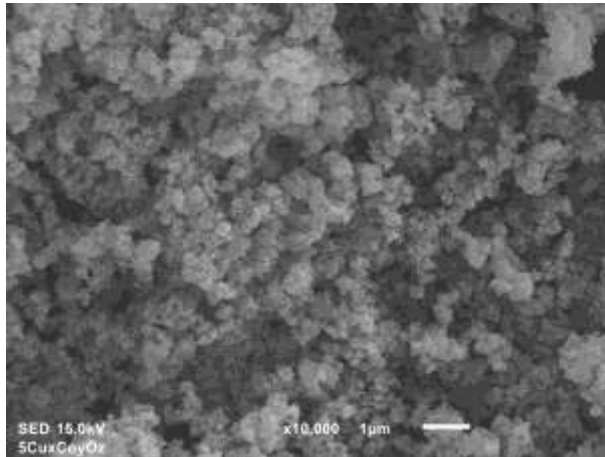
Las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z-\text{nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z-\text{c}^*$ son polvos finos de coloración marrón oscuro y negro-grisáceo como se observa en la Figura 3.12. En el análisis morfológico se observaron aglomerados de partículas esféricas individuales cuyo análisis se realiza en la sección 3.2.2.



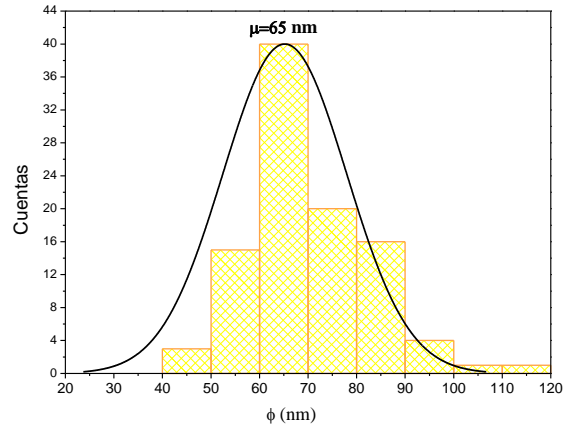
Figura 3.12. Partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$.

3.2.2 Análisis Morfológico y composición Elemental

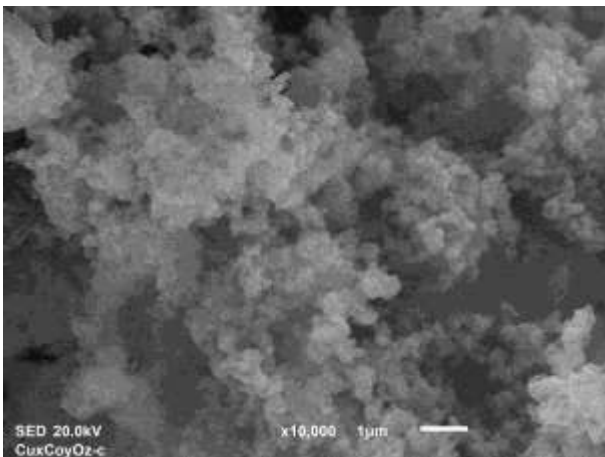
En la Figura 3.13 se presenta la morfología de las partículas bimetálicas con y sin calcinación. La Figura 3.13 a) corresponde al compuesto sin calcinar $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$, mientras que el material calcinado $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ se muestra en la Figura 3.13 c). En ambos casos se observan aglomerados de partículas semiesféricas de aspecto liso; presentan dimensiones. El diámetro de las semiesferas se analizó con el software libre Measure IT. El histograma de diámetro promedio y las gráficas de distribución normal se construyeron con el programa Origin 8.1. Los resultados de las mediciones se presentan en el inciso b) y d) de la Figura 3.13 el diámetro promedio de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ es de 65 nm y el de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ es de 57 nm.



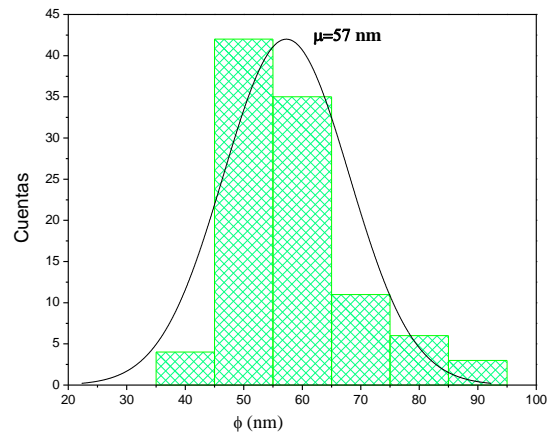
a)



b)



c)



d)

Figura 3.13. Morfología de las partículas a) $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y c) $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$, b) y d) Histogramas de frecuencia del diámetro promedio de partícula.

El comportamiento y las características de las partículas dependen de varios factores como: composición de las fases, naturaleza de la muestra (polvos, suspensión coloidal, etc.), el número de coordinación del metal y la estequiometría del óxido, que en CoO y CuO es de 1:1 y las relaciones atómicas de O/Co y O/Cu son igual a 1. Los métodos térmicos de oxidación a diferentes temperaturas permiten la formación de óxidos metaestables de Co y Cu subestequiométricos tales como Co_2O_3 con estequiometría de 3:2 y relación atómica de $3\text{O}/2\text{Co}=1.5$, Cu_2O con estequiometría de 1:2 y relación atómica de $1\text{O}/2\text{Cu}=0.5$ y al combinar los metales se forma el óxido bimetálico CuCo_2O_4 con estequiometría de 1:2:4, relación $\text{Co/Cu}=2$ y $4\text{O}/(2\text{Co}+1\text{Cu})=1.33$.

En estos óxidos, algunos átomos de oxígeno están situados en los sitios intersticiales de la red afectando en gran medida la morfología, diámetro de las nanoestructuras y la agregación de las partículas.

Los subíndices "x", "y" y "z" utilizados en $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$, son el número que indica la cantidad de átomos de oxígeno contenidos en cada compuesto, para calcular estas proporciones se realizaron análisis elementales para obtener el porcentaje atómico de la muestra, los cuales presentan en la Tabla 3.3. Además, se calcularon las relaciones estequiométricas experimentales Co/Cu y O/CoCu (CoCu representa la suma de Co+Cu). Para $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ la relación Co/Cu=0.96 y O/CoCu=0.47; con respecto a las partículas calcinadas $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ Co/Cu=1.76 y O/CoCu=0.36. El contenido de oxígeno disminuye al calcar las partículas e incrementa el contenido metálico.

Tabla 3.3. Análisis elemental de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$

Muestra	Elemento (% At)				Relación atómica	
	O	C	Cu	Co	Co/Cu	O/CoCu
$\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$	22.23	30.95	23.82	22.99	0.96	0.47
$\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$	26.73		26.54	46.73	1.76	0.36

El valor aproximado de "x", "y" y "z" en las muestras se calcula tomando como referencia la estequiometría 1:2:3 y los porcentajes atómicos teóricos de CuCo_2O_4 que son: 10.85% de Cu, 32% de Co y 57.14%. Relacionado estos valores teóricos con los obtenidos experimentalmente con el EDS se tiene que los valores posibles de "x", "y" y "z" son:



3.2.3 Mapeo químico EDS

El Mapeo permite una representación descriptiva de la distribución de los elementos de la muestra. El mapeo químico de EDS de las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ se presenta en la Figura 3.14. Co, Cu, O en las partículas se distribuyen uniformemente sobre la superficie. Aparecen regiones con menor densidad de puntos en la imagen de Cu y O que probablemente corresponden a un área de menor contenido de esos átomos. La saturación del color describe mayor presencia de los elementos, el contenido de O se encuentra distribuido de la misma forma que los metales. El análisis EDS mostró que el compuesto bimetálico está constituido por Co, Cu, O y el mapeo químico EDS muestra que los elementos están distribuidos de manera homogénea en el material.

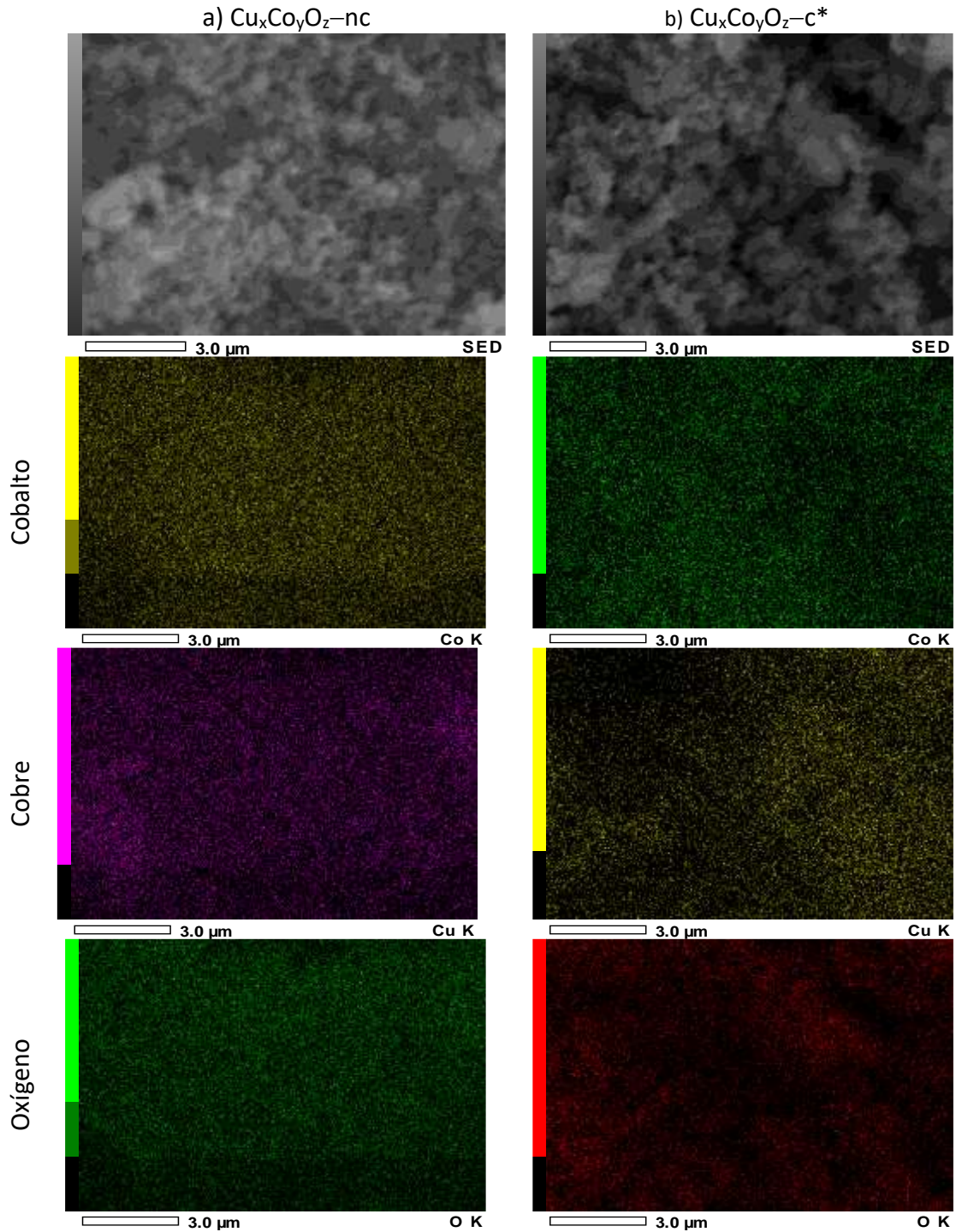


Figura 3.14. Mapeo químico de EDS: a) $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y b) $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ (morfología escala de grises), Cobalto (amarillo y verde), Cobre (Lila y amarillo) y Oxígeno (verde y rojo).

3.2.4 Estructura química

La Figura 3.15 muestra los espectros obtenidos por FTIR de las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ antes y después del tratamiento térmico en un intervalo de 4000 a 550 cm^{-1} . Cuando se analizan los espectros de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$, se observa que los espectros tienen gran similitud, muestran bandas atribuidas a la presencia de agua y/o residuos de los precursores como etanol (1373 cm^{-1} ; vibración de C-H); también presenta una banda de absorción de media intensidad en 598 y otra a 558 cm^{-1} ambas se asignan a la vibración del enlace Cu-O reportadas en la literatura [94, 102-104]. Para la vibración de Co-O se observan dos bandas a 658 y 845 cm^{-1} la primera es más intensa y ancha con respecto a la otra, y se relacionan con las bandas de absorción que se reportan para Co_3O_4 [94,103-107].

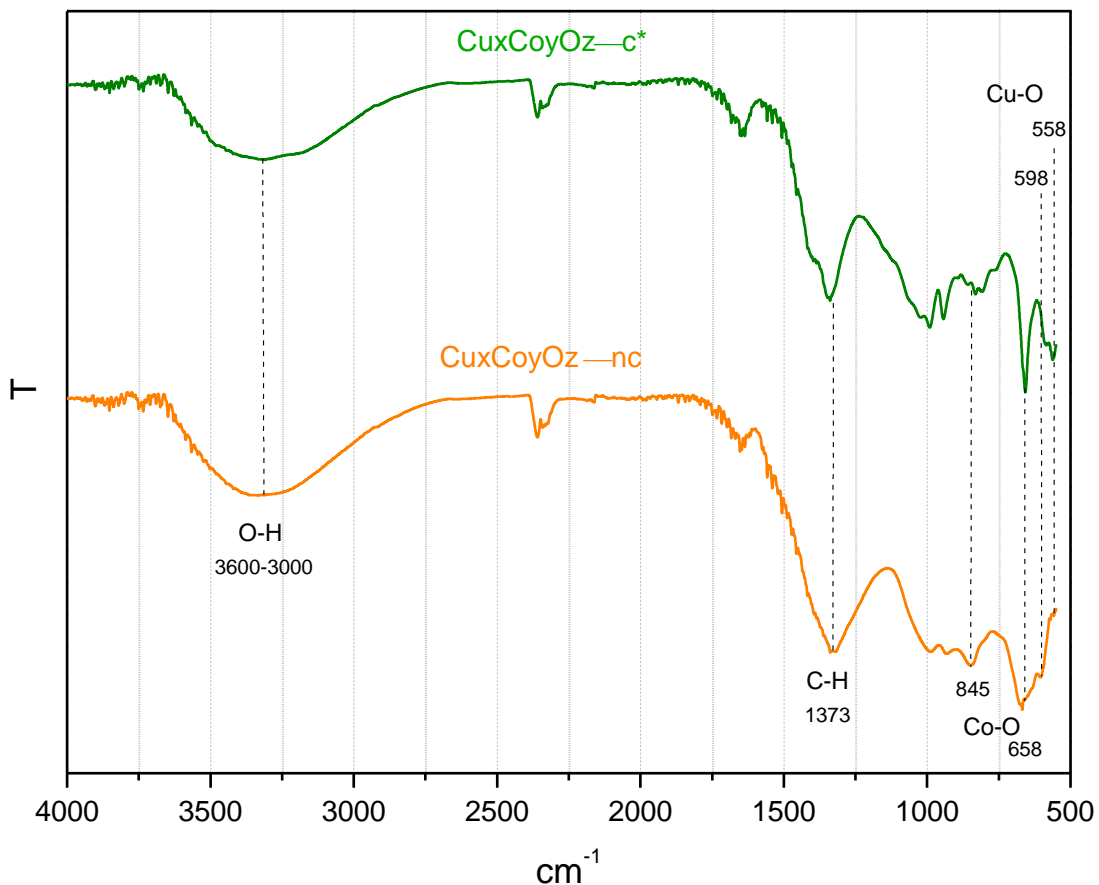


Figura 3.15. Espectro FTIR-ATR de las Partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$.

Es importante notar que dentro de estos espectros infrarrojos no se observan bandas pertenecientes a grupos orgánicos. Este resultado indica que durante el proceso de obtención no hay interacción del C con Cu y Co y que la temperatura de calcinación permite disminuir material orgánico y eliminar impurezas (las bandas son más estrechas en $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$, por lo tanto, es posible identificar los grupos químicos característicos relacionados con la estructura química de las partículas.

Las diferencias en las asignaciones de las bandas reportadas en la literatura pueden deberse a varios factores como: i) naturaleza de la muestra (polvos, suspensión coloidal, etc.) y el número de coordinación del metal, ii) la estequiometría del óxido y los dopantes, iii) la presencia de impurezas, fases secundarias, iv) la forma, el tamaño y la agregación de las partículas y v) la concentración de los grupos hidroxilos.

3.2.5 Análisis de Cristalinidad

El análisis de cristalinidad permite obtener información de cómo se ordenaron los átomos de Cu, Co y O, este arreglo constituye la estructura cristalina cuya principal característica es ser periódica y continua. Se realizó un análisis por difracción de rayos X para $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$. Cada difractograma se comparó con patrones de difracción para asociar las reflexiones de Bragg a una estructura cristalina. En la Figura 3.16 a) se muestra la comparación. Los difractogramas experimentales de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ presentan picos anchos; con posición en 2θ de 18.7° , 31.2° , 44.7° , 55.6° , 59.3° y 65.2° representan planos (111), (220), (400), (422), (511) y (440) que están asociados a la estructuras cristalinas cubica de $\text{Cu}_{0.76}\text{Co}_{2.24}\text{O}_4$ (PDF 76-1886) y Co_3O_4 (PDF 01-078-1970) con grupo espacial Fd-3m (227), los picos en 35.6° , 38.8° , 48.7° y 61.5° representan los planos ($\bar{1}11$), (111), ($\bar{2}02$) y (022) se asocian a CuO monoclínico con grupo espacial C2/c (15) (PDF 00-001-1117). En la muestra de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ (Figura 3.16 b) se observan también las reflexiones de Bragg de la fase cristalina de $\text{Cu}_{0.76}\text{Co}_{2.24}\text{O}_4$, Co_3O_4 y CuO. Estos resultados permiten establecer que las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ calcinadas y sin calcinar tienen naturaleza policristalina y son el producto de una mezcla heterogénea de estructuras cristalinas de óxidos de CuO, Co_3O_4 y CuCo_2O_4 .

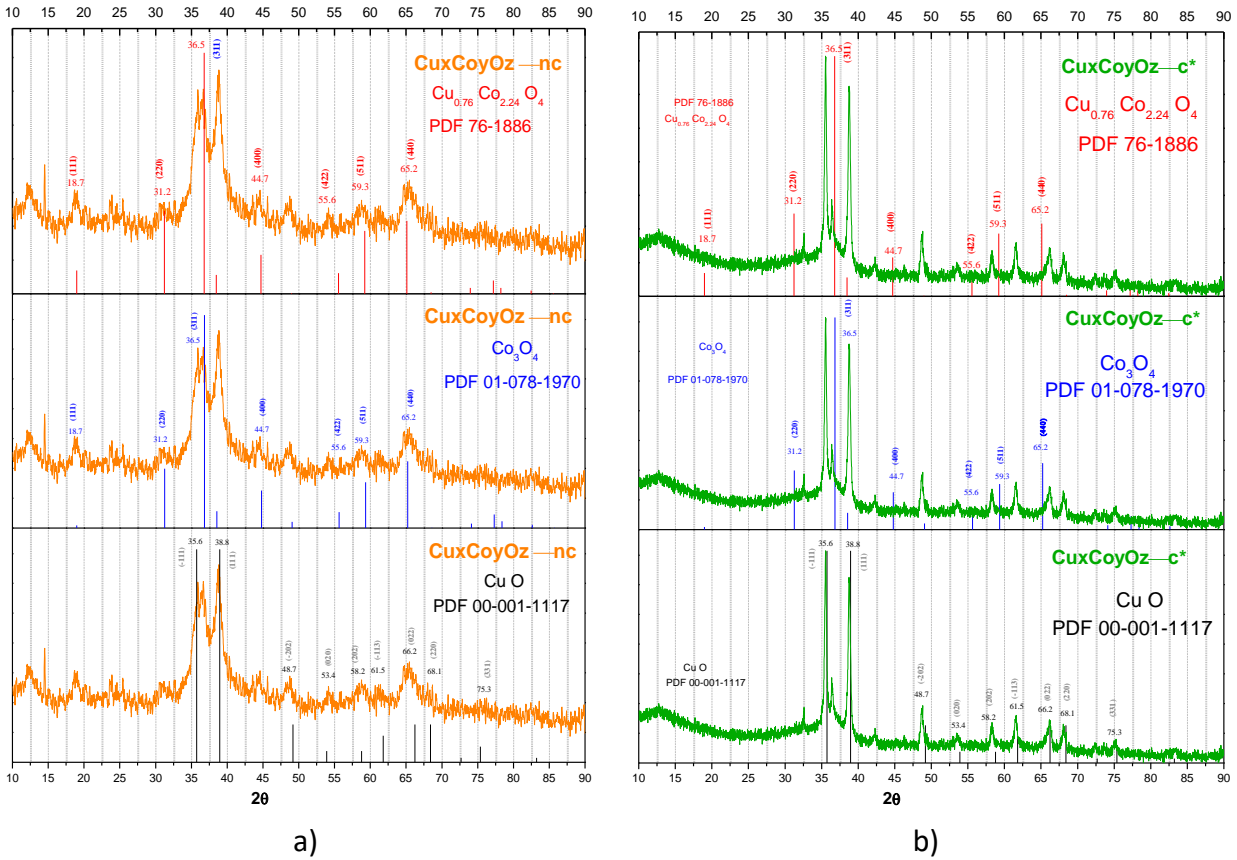


Figura 3.16. Comparación de los difractogramas experimentales de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ con los patrones de difracción PDF 76-1886, PDF 01-078-1970 y PDF 00-001-1117.

En la Figura 3.17 se observa la comparación de los espectros de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ en el segundo material los picos son delgados y con pocas distorsionados en comparación con las partículas sin calcinar.

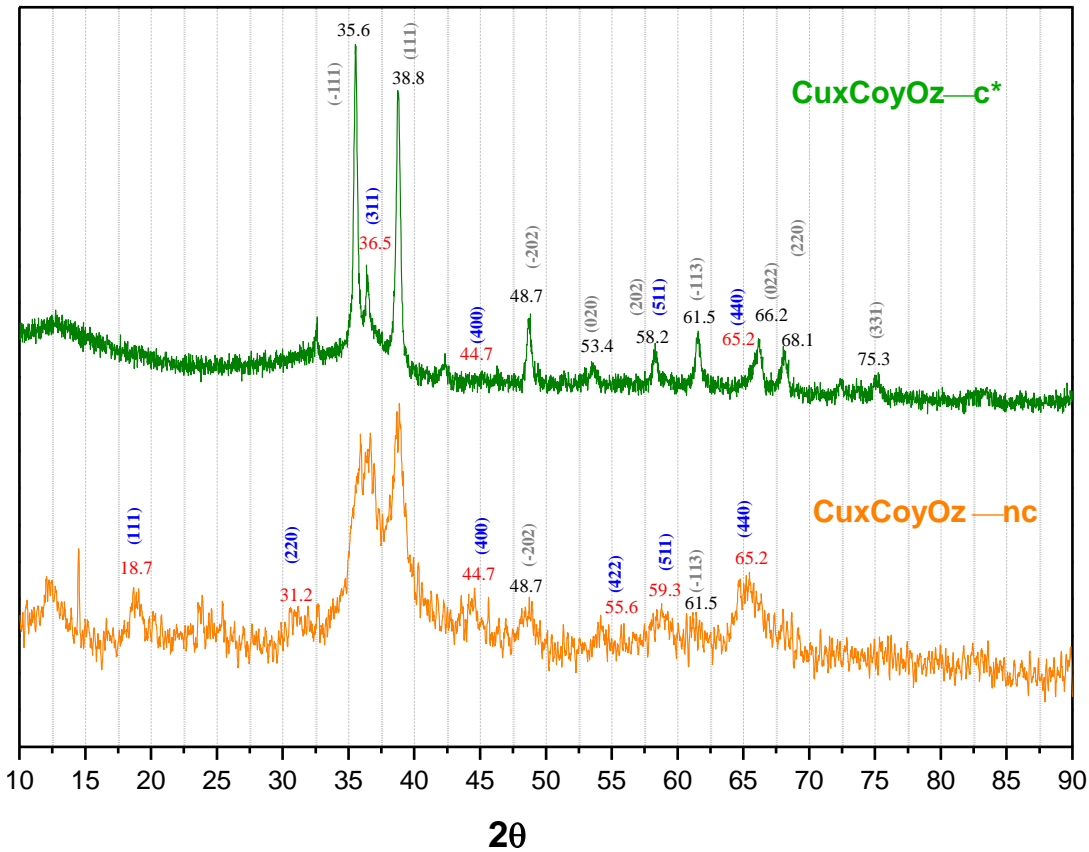


Figura 3.17. Comparación de los espectros de DRX de las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$.

El concepto de cristalinidad se puede utilizar para describir colectivamente el efecto del tamaño del cristalita. En este caso Scherrer proporciona algunas razones de por qué se puede afectar la forma de un pico de difracción; por ejemplo, los efectos instrumentales y el tamaño de la cristalita pueden contribuir al ancho de un pico de difracción; específicamente, picos anchos de difracción se asocian con la pequeñez de cristalita y con las heterogeneidades químicas. Otras imperfecciones como dislocaciones, fallas de apilamiento, identidad, límites de grano, sub-límites también pueden dar como resultado: un cambio de pico, asimetría de pico, ensanchamiento de pico anisotrópico o afectar la forma del pico. Si todas estas y otras contribuciones al ancho de pico fueran cero, entonces el ancho de pico se determinaría únicamente por el tamaño de cristalita y se aplicaría la fórmula de Scherrer [97,98, 109,110].

El tamaño de cristalita de las partículas se estimó a partir de la ecuación de Scherrer y con los parámetros FWHM obtenidos de la deconvolución de los principales picos de difracción, los resultados se resumen en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Tamaño de cristalita y parámetro FWHM de los picos principales de difracción de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$

Muestra	θ	β FWHM	Tamaño de cristalita (Å)
$\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$	35.75	1.82	13.31
	36.72	1.90	8.17
	38.77	1.11	14.37
$\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$	35.54	0.28	99.60
	36.45	0.23	70.93
	38.78	0.37	42.47

Al comparar los resultados del tamaño de cristalita entre las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ se observa que en este último material el tamaño de cristalita aumenta mientras que la relación FWHM disminuye, lo que permite relacionar este parámetro directamente con el tamaño; de acuerdo con Scherrer [96, 98], cuando se observan picos de difracción anchos el tamaño de cristalita es pequeño, además, la anchura también se asocia con la heterogeneidad química tal como se observa en el patrón de difracción de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y la naturaleza poli-atómica del material. Cuando se calcinan las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ la cristalita crece de tamaño lo cual se refleja en el espectro de DRX ya que los picos obtenidos son delgados, definidos y con una tendencia afín al CuO . Este cambio sugiere un reordenamiento en la disposición y el arreglo de las partículas y que el Cu es el que se ve afectado en mayor grado por la temperatura de calcinación, se conserva la misma estructura cristalina y la misma composición química, solo se

produce un incremento de tamaño de cristalita a través de movimientos de borde; esto ocurre con estimulación térmica [109].

La disposición regular de los átomos entre sí y el arreglo de las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$, permiten que las cargas móviles se desplacen por la acción de un campo eléctrico en distintas direcciones. La estructura cristalina de las partículas facilita que los portadores de carga encuentren distintas familias de planos paralelos según sea la dirección de su movimiento. En este caso, la combinación de las propiedades químicas de los óxidos metálicos presentes en las partículas bimetálicas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ permite obtener cierto grado de ordenamiento cristalino, esta propiedad influye directamente en la propagación de las cargas eléctricas. Además, si calcinan, la exposición y el incrementar la temperatura, aumenta la difusión de átomos dentro del material, lo que permite un orden mayor de organización estructural; el reordenamiento de la estructura de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ favorece la formación de trayectorias de transferencia de cargas eléctricas entre los átomos del cristal lo que se refleja en la conductividad eléctrica global del material como se ve en la sección 3.2.9.

3.2.6 Análisis estructural superficial

Se realizó el análisis estructural superficial a 0, 30, 60, 90 s a las partículas con y sin tratamiento térmico, sin embargo, solo se reportan los resultados a 0 y 90s debido a que los resultados a 30 y 60 fueron similares a los de 90 s. En la Figura 3.18 se presentan los estados energéticos atómicos superficiales que se estudiaron a través de los orbitales Cu2p, Co2p y O1s, ya que la contribución atómica más importante se atribuye a **Cu**, **Co** y **O**, átomos que constituyen la estructura de las partículas.

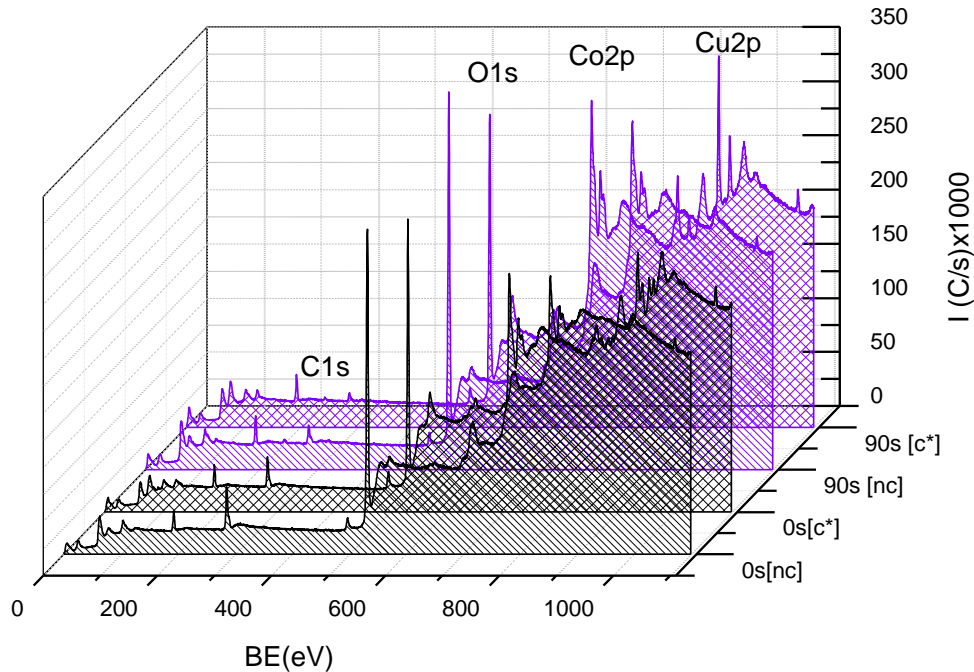


Figura 3.18. Espectro amplio XPS de las partículas $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ a 0s y 90s de erosión.

La Tabla 3.5 Muestra el porcentaje elemental para cada tiempo de erosión, así como la relación estequiométrica de los principales elementos que conforman la superficie del material respecto al oxígeno. Los datos muestran que el contenido de **Co** es superior al contenido de **Cu** y **O**, y que la relación Co/Cu para las muestras sin calcinar indica que hay 3.66 veces más átomos de Co por átomo de Cu y que la relación $\psi_{\text{exp}}=\text{O}/\text{CoCu}$ es de 2; un valor alto de ψ_{exp} indica que la cantidad de átomos de oxígeno es mayor. Cuando las muestras son calcinadas, la relación Co/Cu disminuye indicando que hay hasta 1.5 átomos de Co por átomo de Cu; mientras que $\psi_{\text{exp}}=2.3$ aumenta indicando que el material está más oxidado.

Tabla 3.5. Porcentaje elemental y relaciones atómicas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ a 0s y 90s.

Muestra	Erosión	Elemento (% At)				Relación atómica	
		O	C	Cu	Co	Co/Cu	$\psi_{\text{exp}} = \text{O}/\text{CoCu}$
$\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$	0s [nc]	34.20	24.43	3.63	13.30	3.66	2.02
	90s [nc]	52.19	10.86	6.01	20.07	3.34	2.00
$\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$	0s [c*]	41.19	42.27	7.41	10.18	1.37	2.34
	90s [c*]	57.62	8.77	9.45	15.39	1.63	2.32

El valor aproximado de "x", "y" y "z" en las muestras se calcula tomando como referencia la estequiometría 1:2:3 y los porcentajes atómicos teóricos de CuCo_2O_4 que son: 10.85% de Cu, 32% de Co y 57.14%. Relacionado estos valores teóricos con los obtenidos experimentalmente con el análisis XPS para el análisis en la superficie se tiene que los valores posibles de "x", "y" y "z" son:



3.2.6.1 Análisis del orbital Co2p: óxidos asociados a Co2p 3/2

Los espectros cercanos que se presentan en las Figuras 3.19 se obtuvieron graficando la energía del orbital BE en eV respecto a la intensidad de la señal (I) en C/s para el orbital bimodal Co2p de las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ a 0s y 90s. El orbital Co2p está subdividido en 3/2 y 1/2, ambos tienen prácticamente los mismos estados energéticos de Co, en este trabajo solo se analiza el orbital 2p3/2 que es más intenso. La base de este pico se encuentra en el intervalo de BE de 777 a 785 eV, con centro en 781.5 eV. En la Figuras 3.19 se observa que la distribución energética del orbital Co2p3/2 es más intensa para las partículas sin calcinar y que disminuye al tratar térmicamente las partículas. Al comparar la superficie (0s) de las partículas con el interior se observa que la distribución energética a 90 s es más intensa para ambos tipos de partículas.

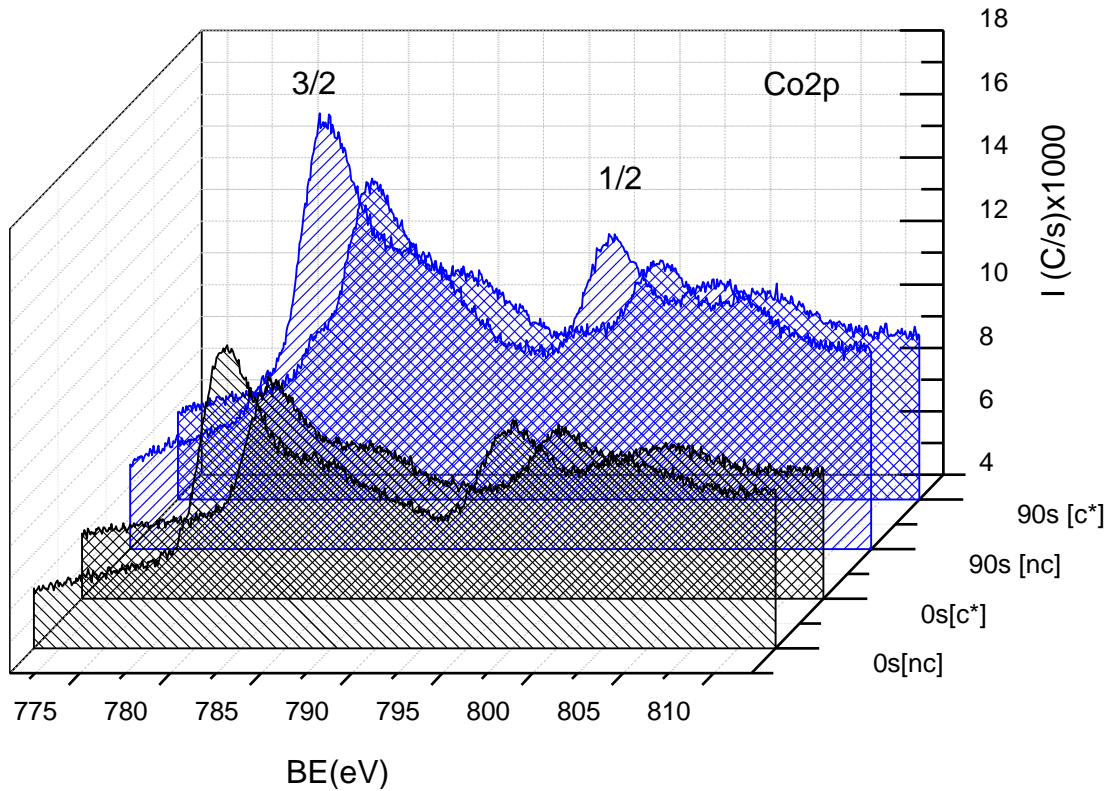


Figura 3.19. Espectro cercano de la distribución de energía del orbital Co2p 3/2 y 1/2 de las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ a 0s y 90s de erosión.

Para la deconvolución de las curvas de energía del orbital Co2p 3/2 para cada tiempo de erosión; se usó $\text{FWHM} = 1.1 \pm 0.1 \text{ eV}$; se obtuvieron 4 curvas Gaussianas para la superficie y de 6 para la erosión a 90 s. La Figura 3.20 muestra el análisis a 90s de las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$, así como el posible óxido asignado a cada curva energética y el porcentaje de área que le corresponde. El tipo de óxido se asignó tomando en cuenta los siguientes óxidos $\text{Cu}_\alpha\text{O}_\gamma$, $\text{Co}_\beta\text{O}_\gamma$ y $\text{Cu}_\alpha\text{Co}_\beta\text{O}_\gamma$ asociados a la estructura de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ calcinadas y sin calcinar donde, los subíndices “ α ”, “ β ” y “ γ ”, representan el número de átomos presentes; para asignar los valores de “ α ” y “ β ” se tomó como referencia los resultados del análisis elemental de las partículas (Tabla 3.3 y Tabla 3.5), de acuerdo a los porcentajes atómicos, hay el doble de átomos de Co que de Cu por lo tanto la relación $\text{Co/Cu}=2$ de ahí que $\alpha=1$ y $\beta=2$ en $\text{Cu}_\alpha\text{Co}_\beta\text{O}_\gamma$. Otro parámetro utilizado para asignar los tipos de óxidos a las curvas Gaussianas es $\psi = \text{O/CoCu}$ de los óxidos derivados de $\text{Cu}_\alpha\text{Co}_\beta\text{O}_\gamma$. Óxidos con un valor pequeño de ψ y con menor cantidad de átomos de oxígeno se localizan a valores

En la Figura 3.22 se muestra la distribución energética de la deconvolución del orbital $\text{Co}2p\ 3/2$ a $0s$ y $90s$ de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$. Para el análisis del orbital se encontró que los principales óxidos en la superficie para ambas partículas son los que tiene un valor $\psi=2$ los cuales son CuO_2 y CuCo_2O_6 con más del 30% de participación. Para las partículas no calcinadas experimentalmente el óxido de mayor participación con $\psi_{\text{exp}}=2.02$ es $\text{Cu}_{0.254}\text{Co}_{0.931}\text{O}_{2.394}\text{-nc}$ con 38% y para las partículas calcinadas es $\text{Cu}_{0.518}\text{Co}_{0.712}\text{O}_{2.883}\text{-c}^*$ con 36%. Los óxidos en segundo lugar de participación son los que tienen un valor $\psi>2$ (localizados a valores altos de BE), esto indica que hay mayor cantidad de átomos de oxígeno generando superficies oxidadas. Cuando $\psi<2$ (localizados a valores bajos de BE) se ubican los óxidos con menos átomos de oxígeno como: Co_2O , CoO , Co_2O_3 , $\text{CuCo}_2\text{O}_{1.5}$, CuCo_2O_3 y $\text{CuCo}_2\text{O}_{4.5}$ con menor participación.

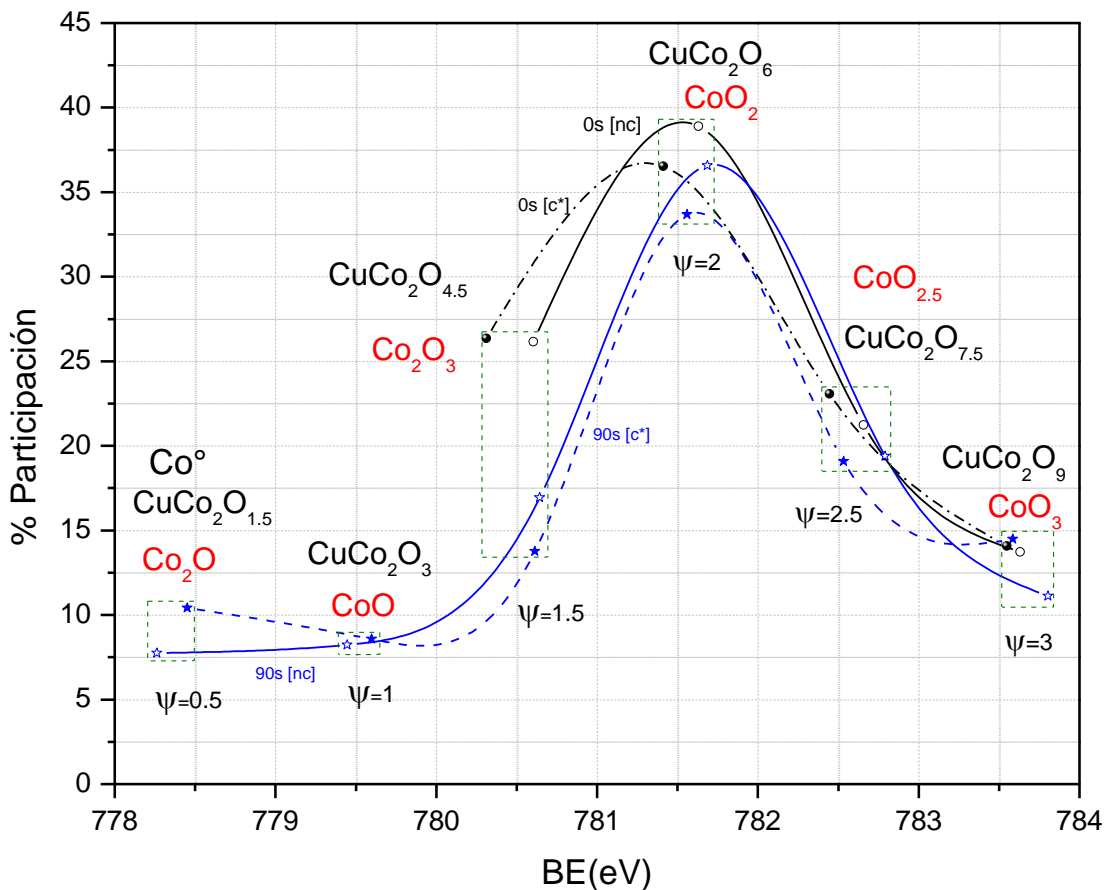


Figura 3.22. Estados químicos de los óxidos asociados al orbital $\text{Co}2p\ 3/2$ de las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$.

3.2.6.2 Análisis del orbital Cu2p: óxidos asociados a Cu2p 3/2

Los espectros cercanos que se presentan en las Figuras 3.23 corresponden al orbital bimodal Cu2p de las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ a 0s y 90s. El orbital Cu2p está subdividido en 3/2 y 1/2, ambos tienen los mismos estados energéticos de Cu, en este trabajo se analiza el orbital Cu2p3/2 que es más intenso. La base del pico se encuentra en el intervalo de 930 a 938.5 eV, con centro en 933.6 eV. En las Figuras 3.23 se observa que la distribución energética del orbital Cu2p a 0s y 90s para las partículas calcinadas es más intensa que las distribuciones de 0s y 90s de las partículas sin tratar térmicamente. La distribución de la superficie (0s) $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ tiene baja intensidad y base ancha.

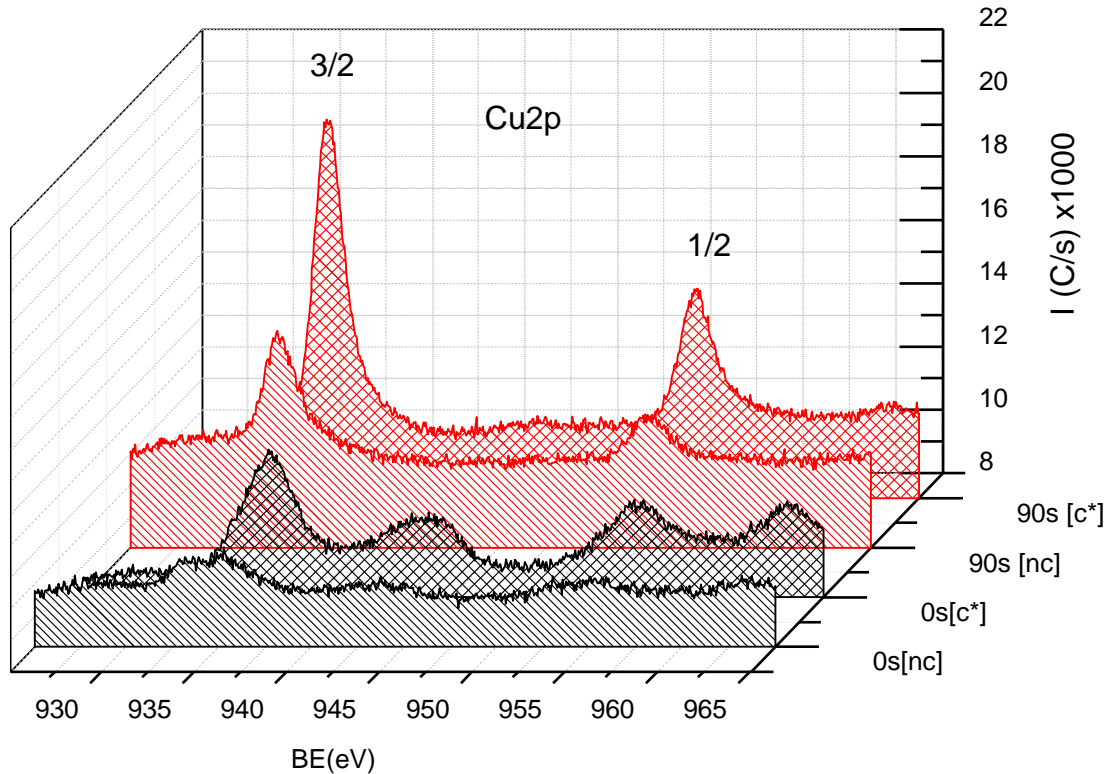


Figura 3.23. Espectro cercano de la distribución de energía del orbital Cu2p 3/2 y 1/2 de las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ a 0s y 90s de erosión.

Para la deconvolución de las curvas de energía del orbital Cu2p se usó $\text{FWHM} = 1.4 \pm 0.1$ eV. Las deconvoluciones se realizaron con 6 curvas Gaussianas para la superficie y 5 para la erosión a 90

s. La Figura 3.24 muestra las 5 curvas Gaussianas para el orbital Cu2p 3/2 a 90s de las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$, así como el posible óxido asignado a cada curva energética y el porcentaje de área que le corresponde. La asignación de los óxidos para Cu2p 3/2 se realizó con las mismas consideraciones establecidas para Co2p 3/2. También se utilizó como referencia la Figura 3.25 donde se pueden ver las posiciones de diferentes óxidos y compuestos relacionados con el orbital Cu2p3/2.

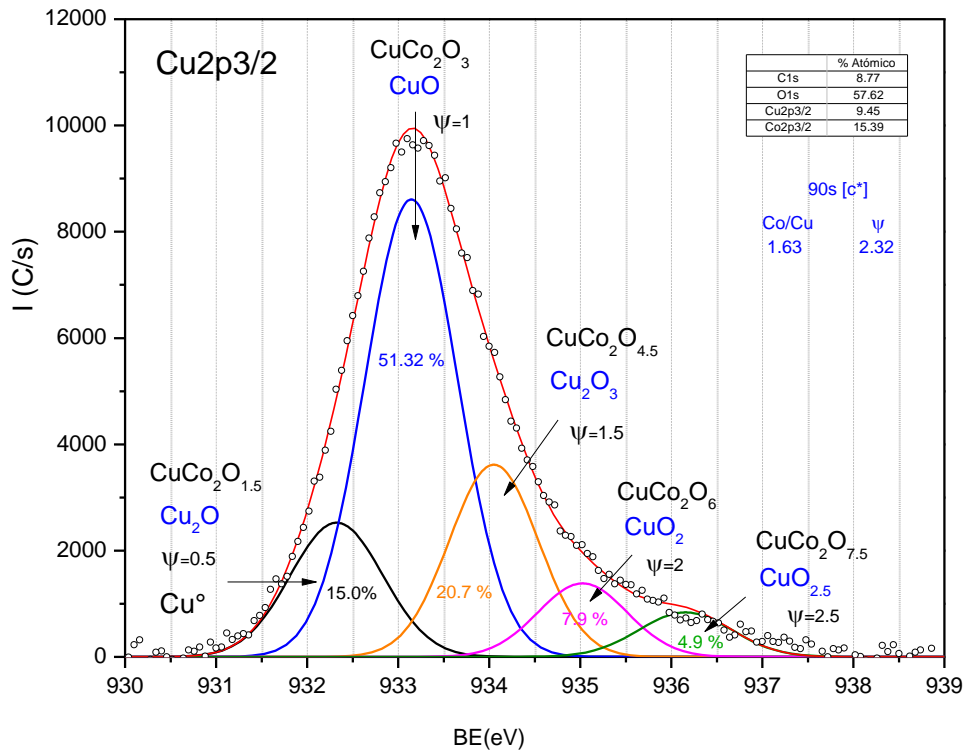


Figura 3.24. Distribución energética deconvolucionada del orbital Cu2p3 de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ a 90s.

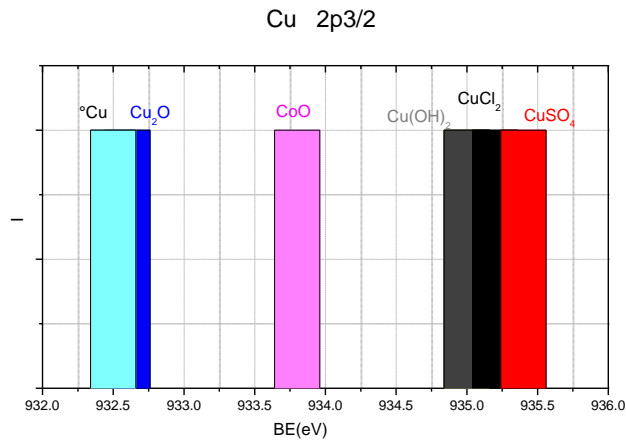


Figura 3.25. Diferentes compuestos relacionados con el orbital Cu2p_{3/2}. Basada en [100].

En la Figura 3.26 se presentan los porcentajes de participación derivados de la deconvolución de los orbitales Cu2p 3/2 a 0s y 90s de $Cu_xCo_yO_z-nc$ y $Cu_xCo_yO_z-c^*$. Para el análisis del orbital se encontró que los principales óxidos en la superficie para ambas partículas son los que tiene un valor $\psi=2$ los cuales son CuO_2 y $CuCo_2O_6$ con más del 30% de participación. Para las partículas no calcinadas experimentalmente el óxido de mayor participación con $\psi_{exp}=2.02$ es $Cu_{0.254}Co_{0.931}O_{2.394}-nc$ con 25% y para las partículas calcinadas es $Cu_{0.518}Co_{0.712}O_{2.883}-c^*$ con 36%.

Los óxidos en segundo lugar de participación son los que tienen un valor $\psi>2$ esto indica que hay mayor cantidad de átomos de oxígeno generando superficies muy oxidadas. Los de menor participación son los que tienen $\psi<2$. Al interior de las partículas, los óxidos principales son CuO y $CuCo_2O_3$ con $\psi=1$ con 50% de participación.

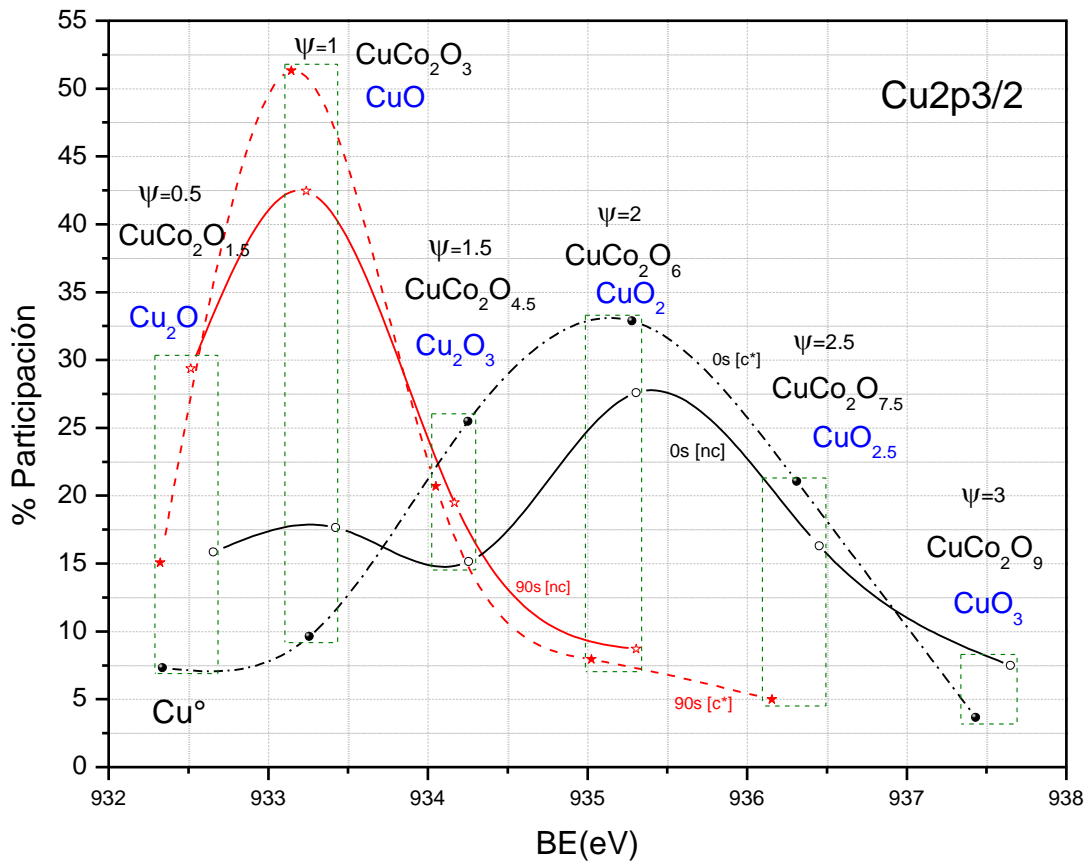


Figura 3.26. Estados químicos de los óxidos asociados al orbital Cu2p 3/2 de las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$.

3.2.6.3 Análisis del orbital O1s: Estados químicos del Oxígeno

Los espectros cercanos que se presentan en las Figuras 3.27 corresponden al orbitales O1s a 0s y 90s de erosión de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ con centros a 532.0 y 531.8 eV, respectivamente. En la Figuras 3.27 se observa que la curva de la superficie (0 s) para ambas partículas tiene menor intensidad con respecto a su interior. También se observa que, al calcar las partículas, la intensidad de las curvas disminuye y el contenido de oxígeno aumenta como se muestra en la Tabla 3.5.

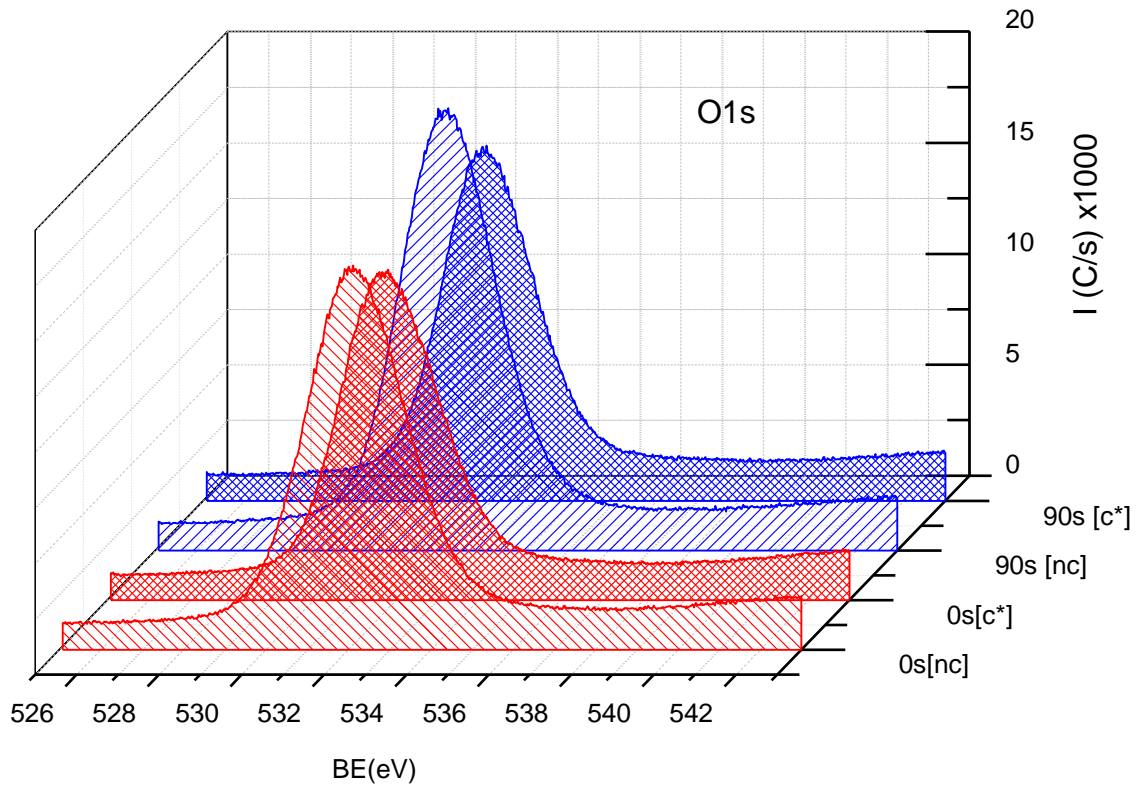


Figura 3.27. Espectro cercano de la distribución de energía del orbital O1s de las partículas $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ a 0s y 90s de erosión.

Las curvas se deconvolucionaron usando $\text{FWHM}=1.4\pm 0.1$ eV para O1s. Las deconvoluciones se realizaron con 6 curvas Gaussianas. A cada curva se le asoció un porcentaje de área que corresponde al porcentaje de un estado o combinación de estados tomando en cuenta todos los enlaces posibles entre la interacción de Co, Cu y O que forman la estructura de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ en sus dos versiones.

En la Figura 3.28 se presentan los porcentajes de participación derivados de la deconvolucion de los orbitales O1s. Se encontró que los principales estados químicos en la superficie y en el interior del material son: Cu-O-Co, Co-O-Co, Co-O-C, Cu-O-C y C-O-C con un 52% y sumatoria de energía de enlace (Σ_{Ee}) en el intervalo de 7.33 a 7.62 con centro a 532.1 eV. A valores bajos de BE se encuentra el estado Cu-O1.5-Cu con 20% de participación y $\Sigma_{Ee} = 8.9$ eV. Cuando BE aumenta los estados identificados son: C=O con 30% y $\Sigma_{Ee}=6.4$ eV; Cu-O-Cu con 12% y $\Sigma_{Ee}=5.9$ eV. Estos estados

químicos están asociados a los óxidos $\text{Cu}_\alpha\text{O}_\gamma$, $\text{Co}_\beta\text{O}_\gamma$ y $\text{Cu}_\alpha\text{Co}_\beta\text{O}_\gamma$. Los estados relacionados con Co tienen mayor participación porque hay el doble de átomos de Co que de Cu como lo indican los análisis de composición elemental reportados en la Tabla 3.3.

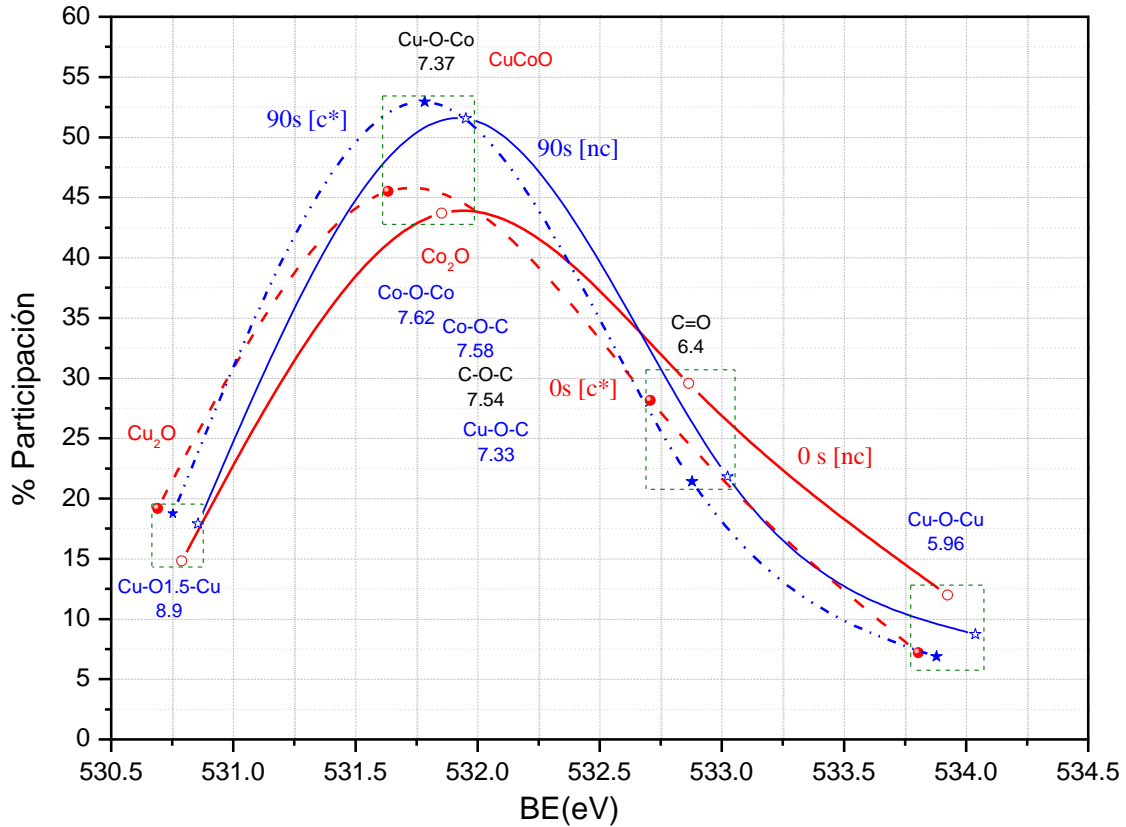


Figura 3.28. Estados químicos asociados al orbital O1s de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ a 0s y 90s erosión.

El análisis XPS permitió determinar la composición elemental en la superficie y la evolución del porcentaje atómico en función de la profundidad de los dos tipos de partículas. Se pudo establecer que en los óxidos CuCo_2O_4 y CuCo_2O_2 el estado de combinación de los metales es Cu^{1+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} y O^{2-} .

3.2.7 Estimulación y respuesta óptica

En la Figura 3.29 se observan las imágenes de la morfología obtenidas por microscopía óptica de la absorción y reflexión de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$. Los polvos fueron irradiados con longitudes de onda (λ) de 403 nm (azul), 532 nm (verde), 660 nm (rojo) y un haz visible con el fin de simular la radiación electromagnética y analizar su respuesta óptica. Al exponer los materiales a la iluminación visible se observa el carácter metálico de las partículas ya que adquieren un “brillo plateado”. Con la estimulación de $\lambda=403$ nm de onda corta, el haz interacciona con las capas electrónicas más profundas de los átomos y permite observar más absorción (zonas oscuras). La estimulación con longitudes de 532 nm y 630 nm se puede observar regiones oscuras y puntos brillantes asociados a regiones con tendencia a absorber y/o reflejar el haz incidente. La absorción de la radiación electromagnética también está asociada con la morfología y el tamaño de la partícula, superficies rugosas tienden a absorber más, mientras que superficies lisas reflejan el haz incidente.

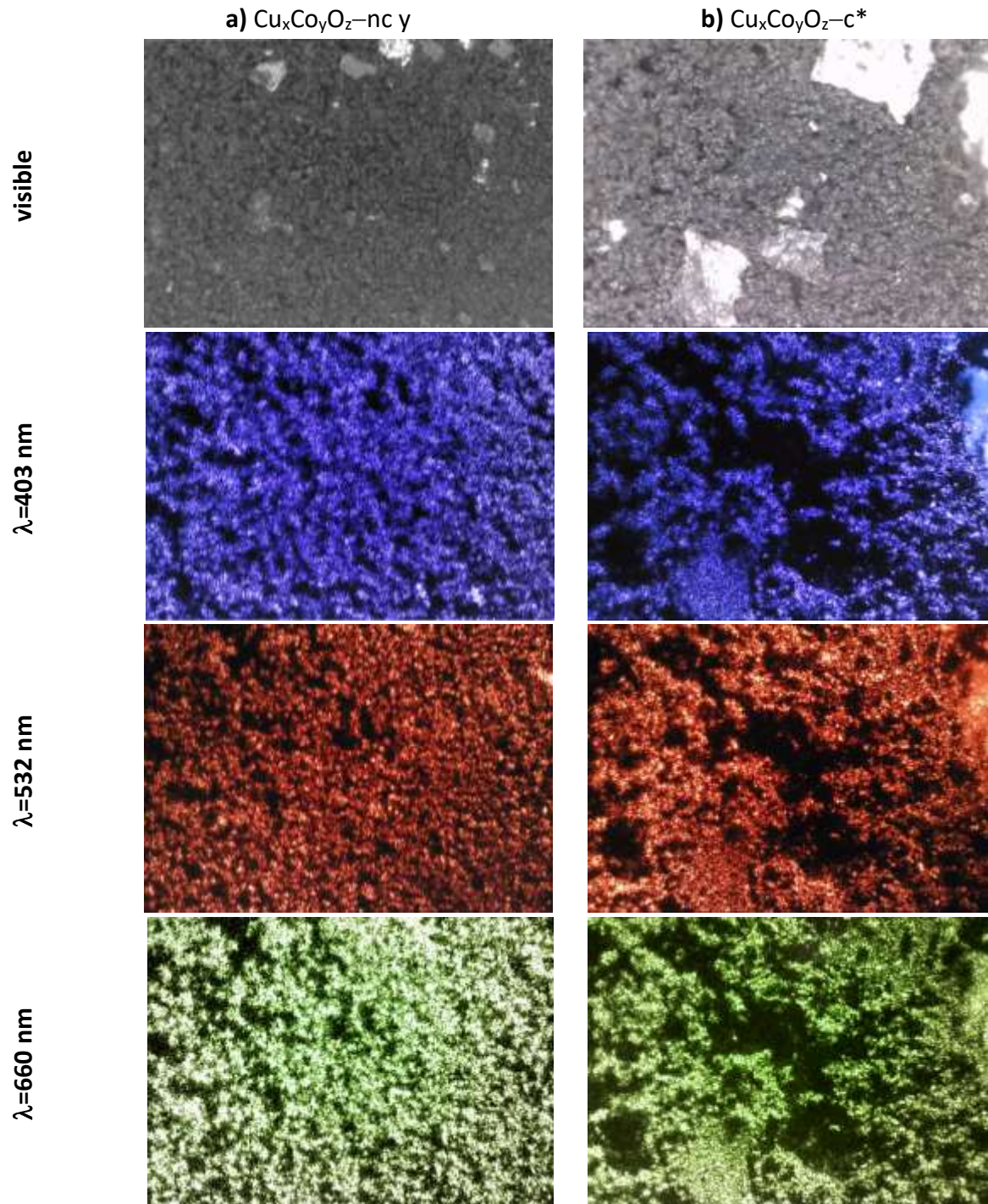


Figura 3.29. Absorción y reflexión de radiación electromagnética de la superficie de a) $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y b) $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$; estimulación con haz visible, $\lambda=403$ nm, c) $\lambda=660$ nm y d) $\lambda=532$ nm.

3.2.8 Absorción Electromagnética

La absorción electromagnética (AE_λ) de $Cu_xCo_yO_z-nc$ y $Cu_xCo_yO_z-c^*$ en el intervalo de 180 a 850 nm de las regiones UV-Vis se presenta en la Figura 3.30. Entre 180 y 370 nm, $Cu_xCo_yO_z-nc$ presentaron sensibilidad electromagnética en la región UV cercana con un máximo de 4.3 de absorbancia que desciende hasta 2 y se mantiene constante hasta 800 nm. Las partículas calcinadas presentan AE_λ a partir de 330 nm con un máximo de 5.3 de absorción; en 370 nm se presenta una absorción aproximada de 3.6, y al aumentar la longitud de onda la sensibilidad electromagnética desciende hasta llegar a un mínimo de 2.3. Los dos tipos de óxidos presentan mayor AE_λ en la región UV cercana que corresponde a la primera etapa de absorción como producto de la absorción fotónica de los óxidos. En términos generales $Cu_xCo_yO_z-c^*$ presenta absorción electromagnética ligeramente mayor respecto a $Cu_xCo_yO_z-nc$, ya que el tamaño de las partículas calcinadas es menor, lo que favorece la respuesta electromagnética.

Es importante mencionar que los fenómenos de AE_λ en superficies están relacionados con la morfología, tamaño de partículas, dispersión de luz o en caso contrario, a la reflexión de energía que se puede manifestar en las partículas. Superficies rugosas absorben más mientras que las lisas tienden a reflejar los fotones. De esta manera los óxidos de $Cu_xCo_yO_z-c^*$ presentan mayor sensibilidad electromagnética en la región visible debido al tamaño nanométrico, morfología esférica de partícula, al reordenamiento cristalográfico y al contenido elemental de los metales en estas partículas; de acuerdo con el análisis elemental, hay 2 átomos de Co por átomo de Cu de tal manera que el comportamiento de $Cu_xCo_yO_z-c^*$ se favorece cuando hay más Co hasta 2 órdenes de magnitud.

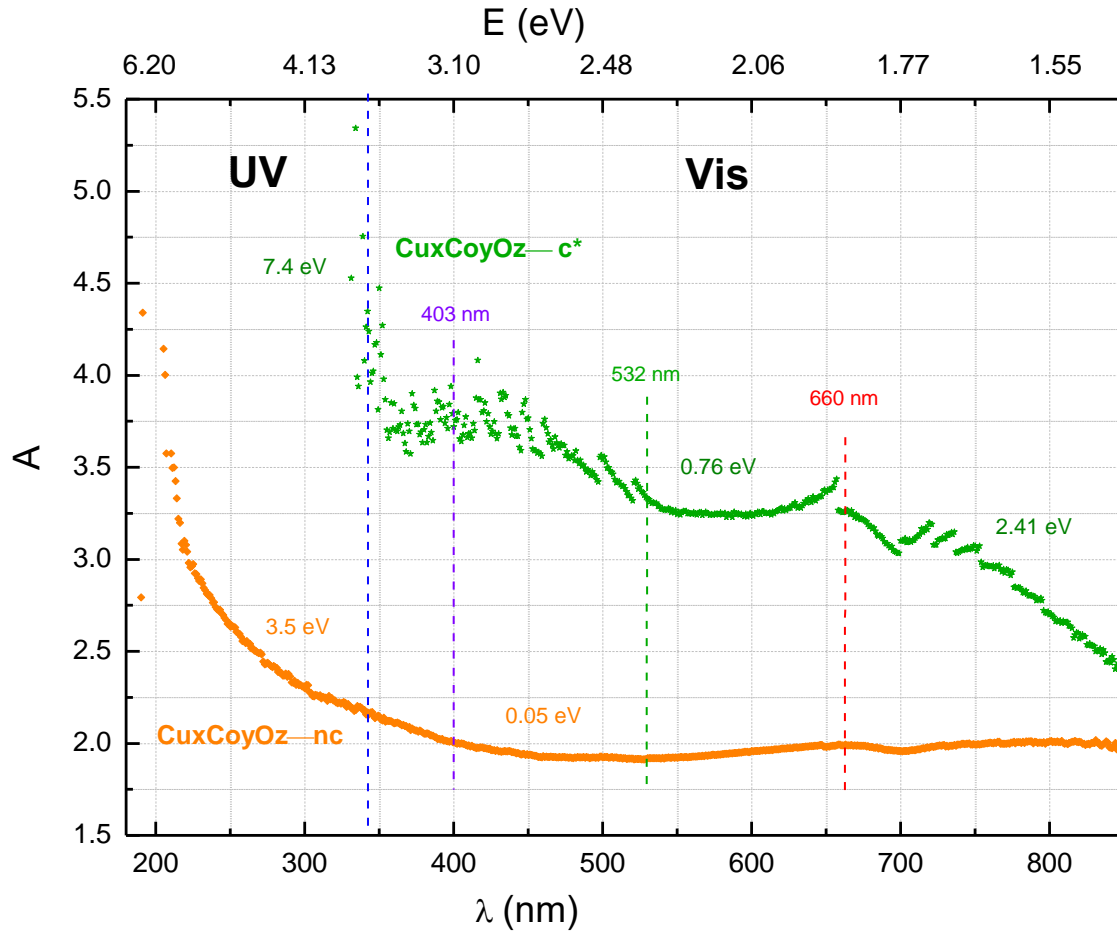


Figura 3.30. Espectro UV-Vis de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$.

Asociando los valores de absorción con la estimulación con láser de diferente longitud de onda, se observa que el haz con longitud de onda corta de $\lambda=403$ nm de color azul, interacciona con las capas electrónicas más profundas de los átomos y permite obtener valores de absorción más altas tal y como se muestra en a Figura 3.30. Cuando se irradia la muestra con las longitudes de 532 nm y 660 nm la respuesta de las superficies de los polvos bajo la irradiación disminuye puesto que incrementa la reflexión del haz incidente.

3.2.8.1 Energías de activación

Las regiones de variabilidad de AE_{λ} de $Cu_xCo_yO_z-nc$ y $Cu_xCo_yO_z-c^*$ así como el cálculo de sus respectivas energías de activación electrónica (Ea_{λ}) se pueden ver en la Figura 3.31, la cual muestra los intervalos de absorbancia como función del recíproco de la temperatura electrónica. Para cada curva de la Figura 3.31, Ea_{λ} se calculó con una ecuación combinada de Boltzmann y Arrhenius, (véase la sección 2.5).

Los datos de Ea_{UV} (energías de activación electrónica en la región UV) y Ea_{Vis} (energías de activación electrónica en la región visible) mostraron variabilidad en el proceso de absorción electromagnética. Las Ea_{λ} para $Cu_xCo_yO_z-nc$ son $Ea_{UV}=3.50$ eV y $Ea_{Vis}=0.05$ eV. Para $Cu_xCo_yO_z-c^*$ $Ea_{UV}=7.4$ eV y para la región visible hay dos zonas de variabilidad por lo que se calcularon dos Ea_{Vis} una de 0.76 eV y otra de 2.41 eV. Estas gráficas muestran que la energía del haz incidente excita de diferentes maneras el material, al menos en dos regiones separadas, UV y visible, con diferente Ea_{λ} debido al reacomodo en la estructura y al contenido elemental de estas partículas.

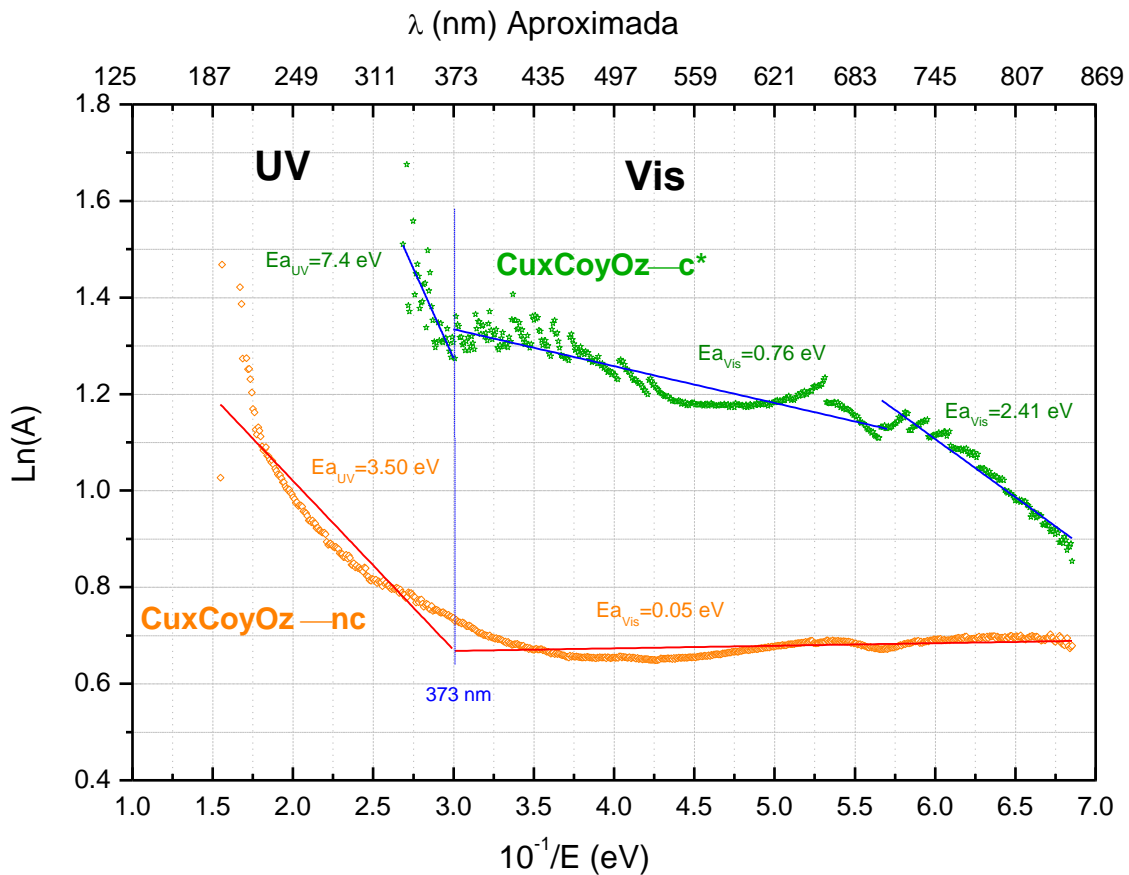


Figura 3.31. Grafica de Arrhenius para calcular las energías de activación de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$.

3.2.9 Banda óptica E_g

En la Figura 3.32 se presenta el cálculo de la banda óptica E_g de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ usando el modelo de Tauc's. La extrapolación de la línea recta a $(Ahu)^2 = 0$, da el valor E_g directo. Para $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ los valores de E_g son 3.62 y 1.82 eV respectivamente. En las partículas tratadas térmicamente los electrones de los átomos se pueden mover con mayor facilidad a los estados de mayor energía y pasar de la banda de valencia a la banda de conducción, ya que la brecha de energía es menor en comparación con las partículas sin calcinar. En semiconductores hay una E_g de entre 1 y 3 eV [11,12]. En la literatura para el óxido Co_3O_4 se han reportado valores de E_g entre 1.77 a 3.55 eV y para CuO $\sim 1.4\text{-}1.85$ eV [11,12,18,19, 58, 56]. Los

valores calculados en este trabajo concuerdan con los reportados en otras investigaciones, además las partículas tienen un comportamiento similar a los semiconductores.

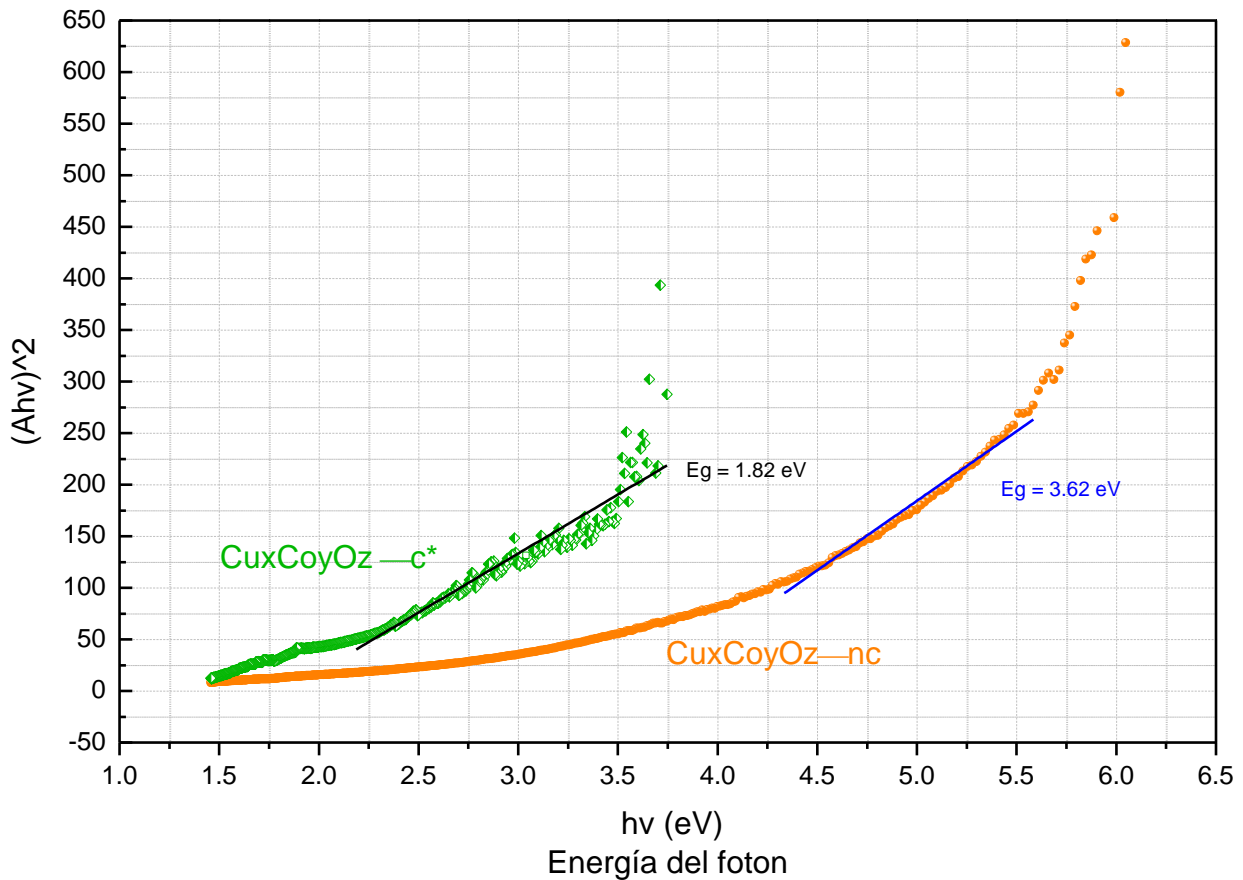


Figura 3.32. Cálculo de E_g de $Cu_xCo_yO_z-nc$ y $Cu_xCo_yO_z-c^*$ usando el modelo de Tauc's.

3.2.10 Conductividad Eléctrica

La Figura 3.33 muestra la conductividad eléctrica de las partículas de $Cu_xCo_yO_z-nc$ y $Cu_xCo_yO_z-c^*$ en función de la temperatura en un intervalo de temperatura de 20° a 100° °C, en calentamiento y enfriamiento. Se observa que en ambos materiales la conductividad aumenta al incrementar la temperatura. El compuesto $Cu_xCo_yO_z-nc$ en el calentamiento presentó valores de conductividad máxima de 1.0×10^{-5} S/m y en el enfriamiento fue de 3.0×10^{-5} S/m. Para $Cu_xCo_yO_z-c^*$ en el calentamiento fue de 4.0×10^{-4} S/m y para el enfriamiento fue cercana a 1.0×10^{-3} S/m. La diferencia entre los valores de conductividad de las partículas en el calentamiento es de 1 orden

de magnitud y para el enfriamiento de 2. La conductividad en los óxidos de Co_3O_4 y CuO oscila entre 1.1×10^3 a 1.5×10^3 S/cm [11,12,18,19, 58, 56].

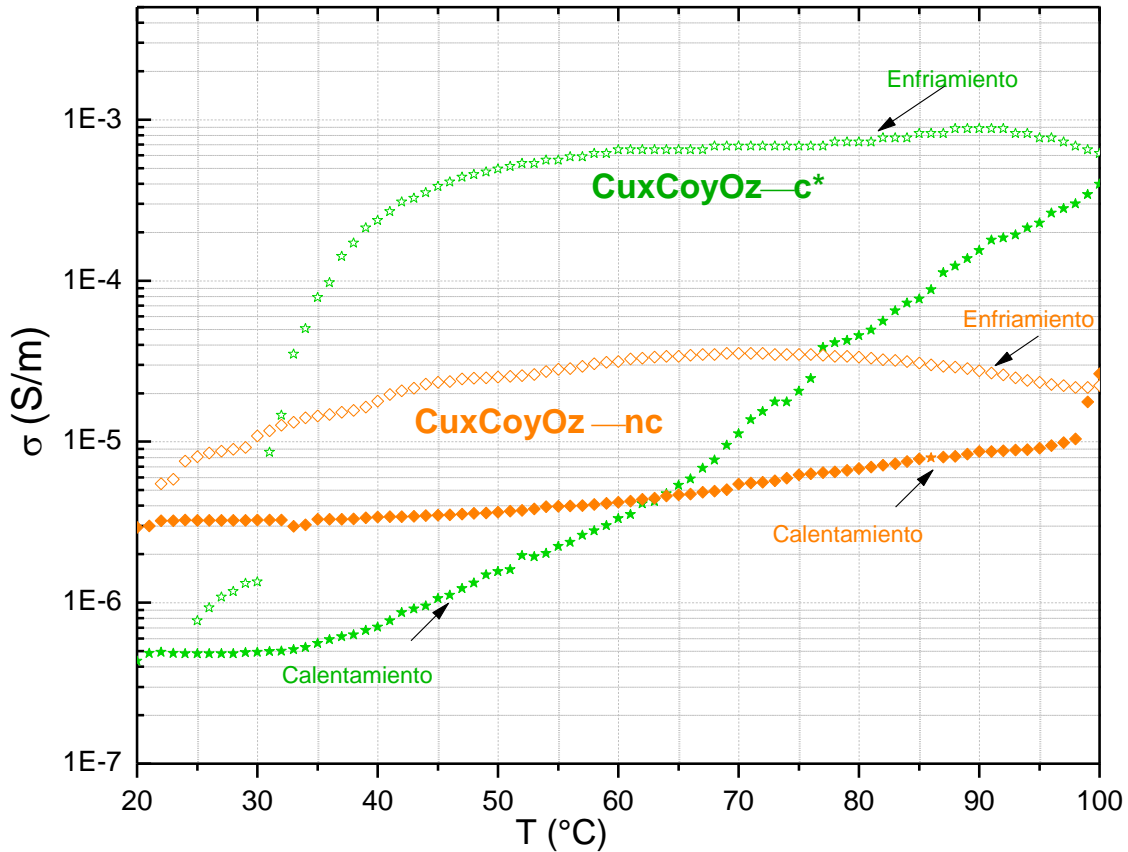


Figura 3.33. Conductividad eléctrica y energías de activación de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$.
Calentamiento (símbolos sólidos) enfriamiento (símbolos huecos).

3.2.10.1 Energías de activación

Para el proceso de conducción se calcularon las energías de activación ($E_{a\sigma}$) en el calentamiento y enfriamiento para las partículas $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ calcinadas y sin tratamiento térmico. Los valores de conducción de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ presentan variabilidad en la continuidad de las mediciones, esto se relaciona con algunos mecanismos de transferencia de cargas durante el calentamiento; cuando

los valores presentan tendencia lineal se asocia a que el mecanismo de transferencia de cargas es el mismo durante todo el proceso. Las $E_{a\sigma}$ se calculan considerando los cambios de pendiente como se observa en la Figura 3.34. $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ al calentar presenta una tendencia lineal con una sola pendiente, por lo tanto, $E_{a\sigma} = 0.15$ eV y al disminuir la temperatura presenta dos pendientes entonces $E_{a\sigma}$ es de 0.12 y 0.36 eV. En el caso de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ con la temperatura tiene dos pendientes, entonces $E_{a\sigma}$ vale 0.12 y 0.42 eV y para la fase de enfriamiento también hay cambio de pendiente y los valores de $E_{a\sigma}$ son 0.14 y 3.69 eV.

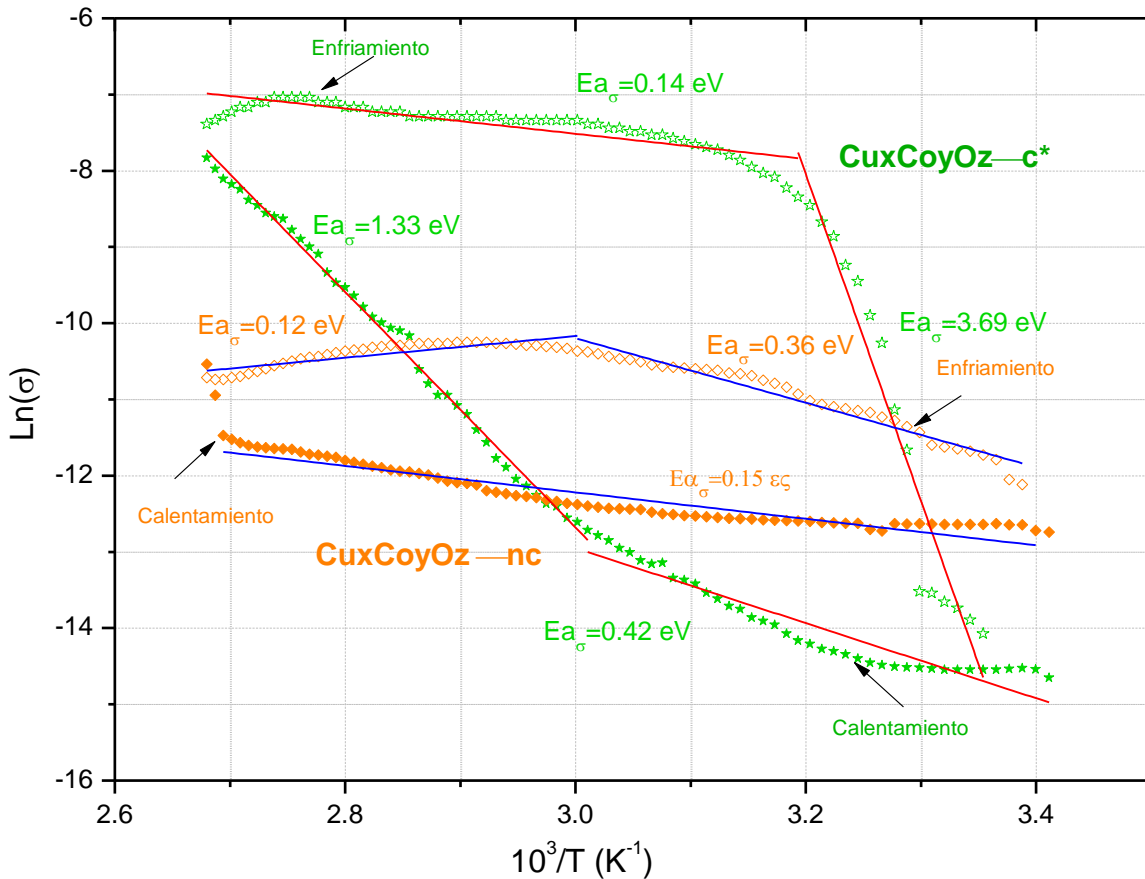


Figura 3.34. Grafica de Arrhenius para calcular las energías de activación de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ durante el proceso de conducción.

3.2.11 Conclusión

La obtención de partículas bimetálicas sin calcinar ($\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$) y calcinadas ($\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$) fue llevada a cabo por reducción química obteniendo partículas con diámetro promedio de 65 y 57 nm. Como las partículas son una mezcla hetero atómica de Cu, Co y O que interactúan formando diferentes relaciones estequiométricas (O/CoCu), se calcularon los valores aproximados de "x", "y" y "z" en las muestras a partir de los datos obtenidos experimentalmente con el análisis EDS, DRX y XPS que se resumen en la Tabla 3.6:

Tabla 3.6. Valores aproximados de "x", "y" y "z" en el óxido bimetálico

Óxido Bimetálico	DRX		EDS		XPS	
	O/CoCu	Co/Cu	O/CoCu	Co/Cu	O/CoCu	Co/Cu
$\text{Cu}_{0.76}\text{Co}_{2.24}\text{O}_4$	1.33	2.94				
$\text{Cu}_{1.66}\text{Co}_{1.60}\text{O}_{1.55}\text{-nc}$			0.47	0.96		
$\text{Cu}_{1.85}\text{Co}_{3.27}\text{O}_{1.87}\text{-c}^*$			0.36	1.76		
$\text{Cu}_{0.254}\text{Co}_{0.931}\text{O}_{2.394}\text{-nc}$ superficie					2.02	3.66
$\text{Cu}_{0.42}\text{Co}_{1.4}\text{O}_{3.65}\text{-nc}$ ~90 nm					2.00	3.34
$\text{Cu}_{0.518}\text{Co}_{0.712}\text{O}_{2.883}\text{-c}^*$ superficie					2.34	1.37
$\text{Cu}_{0.66}\text{Co}_{1.08}\text{O}_{4.03}\text{-nc}$ ~90 nm					2.32	1.63

Las partículas $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ calcinadas y sin calcinar son una mezcla policristalina de óxidos, por difracción de rayos X se identificaron estructuras cristalinas asociadas a los óxidos de CuO , Co_3O_4 y $\text{Cu}_{0.76}\text{Co}_{2.24}\text{O}_4$ y con los espectros infrarrojos se identificaron los enlaces Cu-O y Co-O relacionados con estos óxidos.

El análisis XPS permitió determinar que la composición elemental en la superficie es diferente a los porcentajes atómicos en función de la profundidad. En la superficie hay más átomos de oxígeno.

Los estados de combinación de los Cu, Co y O son Cu^{1+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} y O^{2-} , formando diferentes óxidos con relación $\psi = \text{O}/\text{CoCu}$ entre 0.5 a 3. Los óxidos con mayor participación en la superficie de las muestras son los que tienen una relación $\psi_{\text{exp}}=2$, como CoO_2 , CuO_2 , $\text{Cu}_{0.254}\text{Co}_{0.931}\text{O}_{2.394}\text{-nc}$ y $\text{Cu}_{0.518}\text{Co}_{0.712}\text{O}_{2.883}\text{-c}^*$ con 25 a 40 % de participación.

Las partículas $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ presentan mayor absorción electromagnética en la región visible que el compuesto $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$, las energías $E_{a\lambda}$ calculadas se encuentran en el intervalo de 0.05-7.4 eV. Para $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ $E_g=3.6$ y para $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ $E_g=1.82$.

La conductividad de las partículas aumenta con el incremento de la temperatura, comportándose como semiconductores. Las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ conducen en el intervalo de 1×10^{-6} a 1×10^{-5} S/m y para la misma variable el compuesto $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ de 1×10^{-7} a 1×10^{-4} el cual presenta mayor movilidad electrónica puesto que se refleja en los valores obtenidos de conductividad. Las energías $E_{a\sigma}$ calculadas se encuentran en el intervalo de 0.12-3.69 eV.

3.3 Híbridos: PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$

3.3.1 Formación de los híbridos

En la Figura 3.35 se observa la apariencia física de los compuestos polímero/partícula, el inciso de b) corresponde a una pieza de película de PFu sin partículas, su coloración es ámbar y traslúcida, a la izquierda se observa la combinación PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ de apariencia opaca y color café y a la derecha la combinación PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ de aspecto brillante y color café.

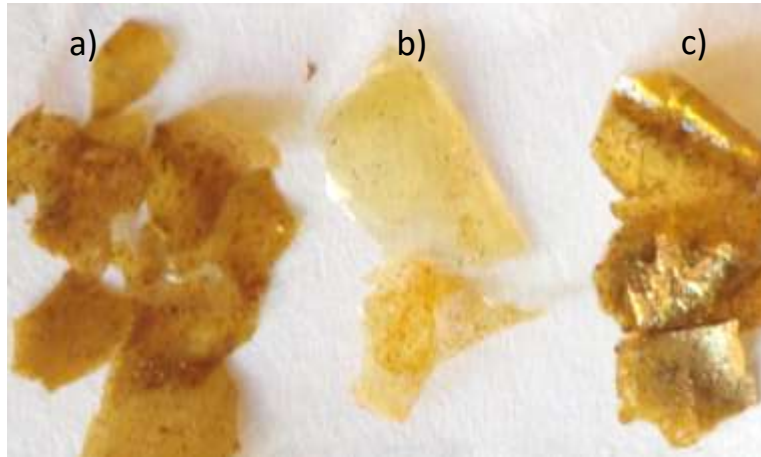
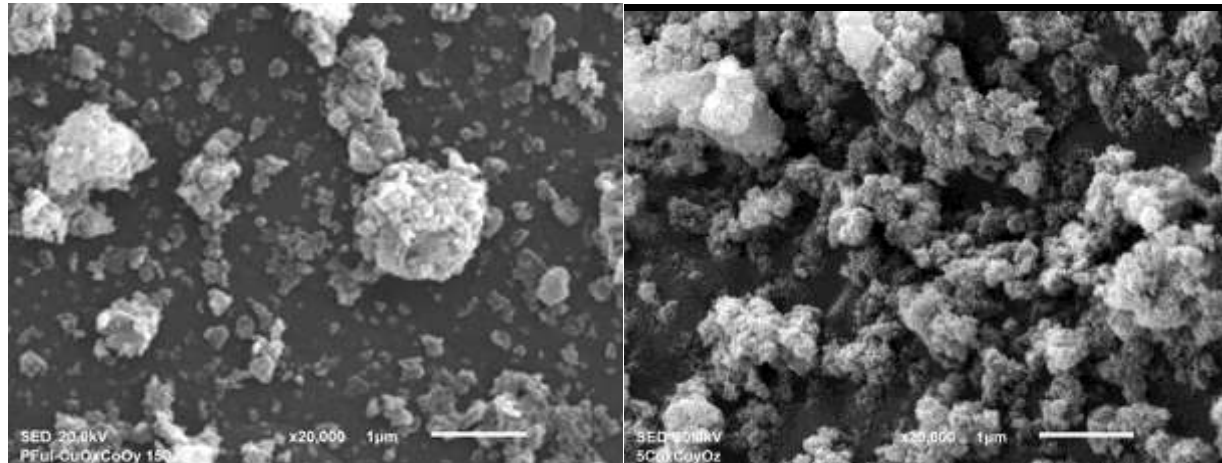


Figura 3.35. Apariencia física de: a) PFu/Cu_xCo_yO_z-nc, b) PFu y c) PFu/Cu_xCo_yO_z-c*.

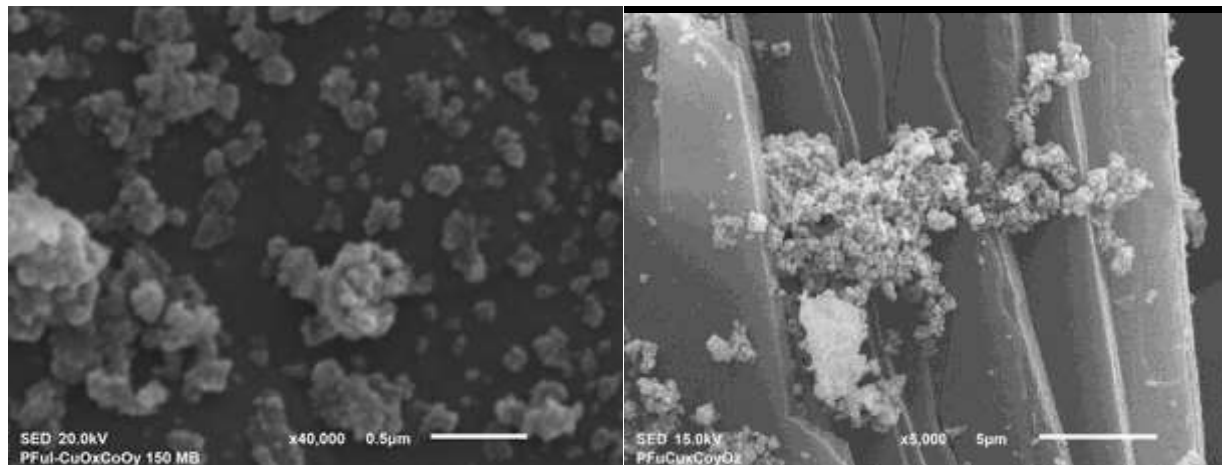
3.3.2 Análisis Morfológico y composición Elemental

En la Figura 3.36. a)-d) se observan las imágenes de la morfología de los compuestos híbridos PFu/Cu_xCo_yO_z-nc y PFu/Cu_xCo_yO_z-c* a diferentes magnificaciones. Cuando se analiza el aspecto de los materiales se observa que sobre la superficie del polímero se encuentran dispersadas de manera heterogénea las partículas bimetalicas de los óxidos; también en algunas zonas hay aglomerados de partículas y en otras se nota que las partículas están embebidas en el polímero.



a)

c)



b)

d)

Figura 3.36. Morfología de los compuestos híbridos, a) PFu/Cu_xCo_yO_z-nc a 20000X y b) a 40000X; c) PFu/Cu_xCo_yO_z-c* a 20000X y d) a 5000X.

En la Tabla 3.7 se muestran la composición elemental de los compuestos, los elementos en mayor porcentaje son **C** y **O** asociados al polímero y en menor porcentaje se encuentran los metales. Cuando se cuantifica el contenido elemental se pondera el total de **C**, **O**, **Co** y **Cu** presente en la muestra. Para determinar el porcentaje de **O** asociado a **C**, se utilizó la relación C/O=5.78 de PFu la cual indica que hay ~6 átomos de carbono por cada átomo de oxígeno; utilizando esta relación y el porcentaje atómico de **C** en PFu/Cu_xCo_yO_z-nc es posible calcular el porcentaje atómico de **O**

asociado al carbón de PFu (% O_C); así que $\%O_C = \%C/5.78$. El porcentaje de O asociado a Co-Cu (% O_{Co-Cu}) será la diferencia entre el oxígeno total cuantificado y % O_C . La Tabla 3.7 contiene las relaciones estequiométricas para los compuestos híbridos. La relación O/CoCu es mayor en el híbrido con partículas sin calcinar por lo tanto la superficie de PFu/ $Cu_xCo_yO_z-nc$ esta oxidada.

Tabla 3.7. Composición elemental de los compuestos PFu/ $Cu_xCo_yO_z-nc$ y PFu/ $Cu_xCo_yO_z-c^*$

Material	% Atómico				Relación atómica			
	O		C	Cu	Co	C/O	Co/Cu	O/CoCu
	O_C	O_{Co-Cu}						
PFu	14.74		85.26			5.78		
PFu/ $Cu_xCo_yO_z-nc$	14.10	3.73						
	17.83		81.54	0.25	0.38	5.78	1.52	5.92
PFu/ $Cu_xCo_yO_z-c^*$	13.85	3.78						
	17.63		80.09	0.95	1.34	5.78	1.41	1.65

3.3.3 Mapeo químico EDS

El mapeo químico EDS de PFu/ $Cu_xCo_yO_z-nc$ y PFu/ $Cu_xCo_yO_z-c^*$ se presenta en la Figura 3.37 a) y B). En las micrografías se observa la dispersión de las partículas sobre la superficie del polímero. La saturación del color amarillo describe el contenido y distribución del Co y la coloración en lila la del Cu en la superficie de la película de PFu. Las regiones tenues en la imagen probablemente corresponden a un área de menor contenido de Co y Cu a las zonas con mayor densidad de puntos un mayor contenido. Todas las especies de interés Co, Cu y O de las partículas bimetalicas se distribuyen uniformemente sobre la superficie. Para representar el C en la muestra se usó el color rojo, el cual muestra una distribución saturada representando en totalidad la superficie del polímero en el híbrido.

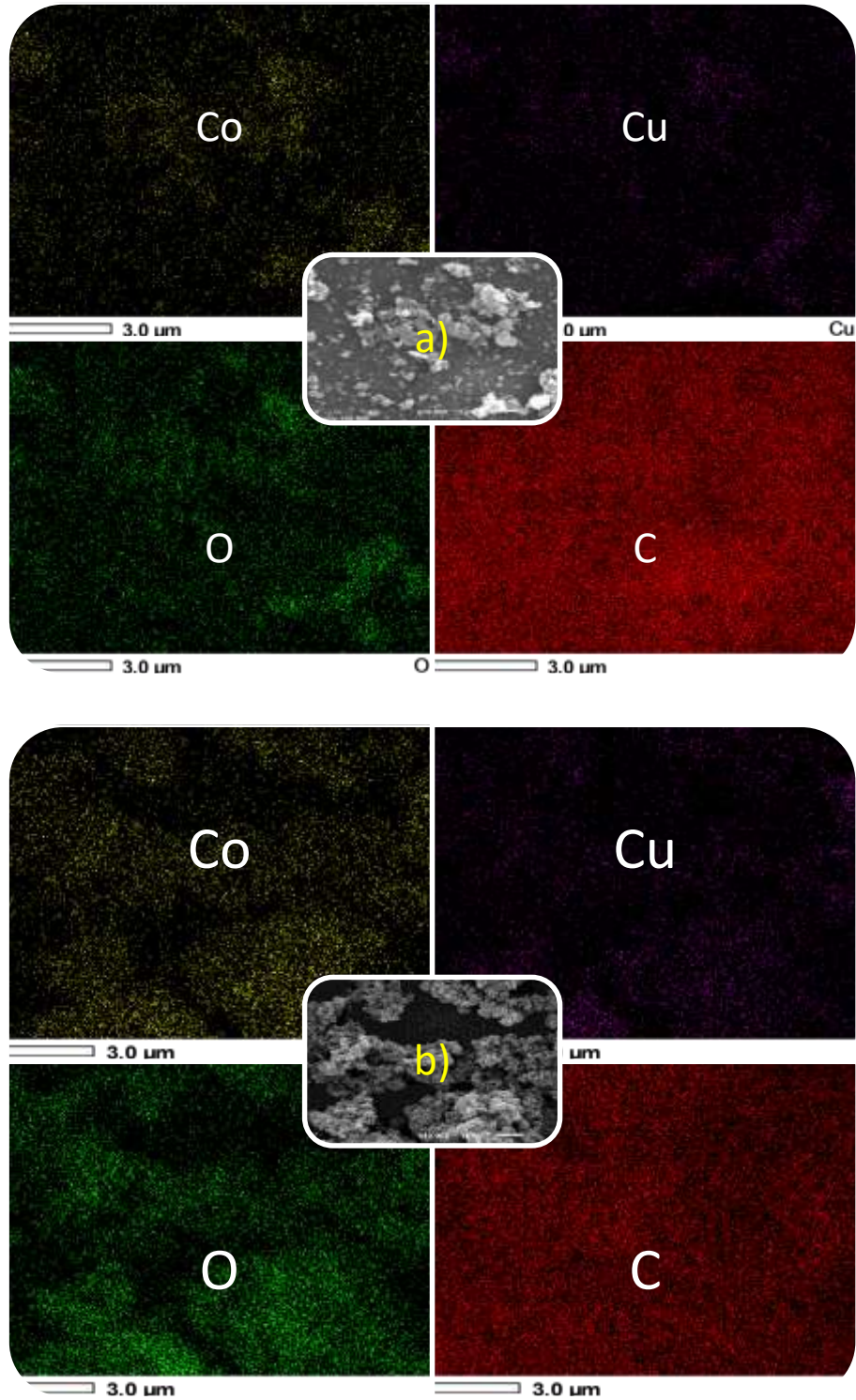


Figura 3.37. Mapeo químico EDS de a) $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y b) $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ (morfología escala de grises), Co (amarillo), Cu (Lila), O (verde) y C (rojo).

3.3.4 Estructura química

En la Figura 3.38 se muestran los espectros FTIR-ATR de los compuestos híbridos $\text{PFu}/\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{PFu}/\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$. La absorción en 2362 cm^{-1} corresponde a grupos resonantes característicos de los polímeros por plasma como: $\text{O}=\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{C}=\text{C}$, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ y se incrementan con la potencia. También se observan las bandas de absorción de enlaces inorgánicos asociados a las vibraciones del enlace $\text{Cu}-\text{O}$ y $\text{Co}-\text{O}$. Las vibraciones de los grupos orgánicos provenientes del furano y las vibraciones de enlaces inorgánicos de las partículas

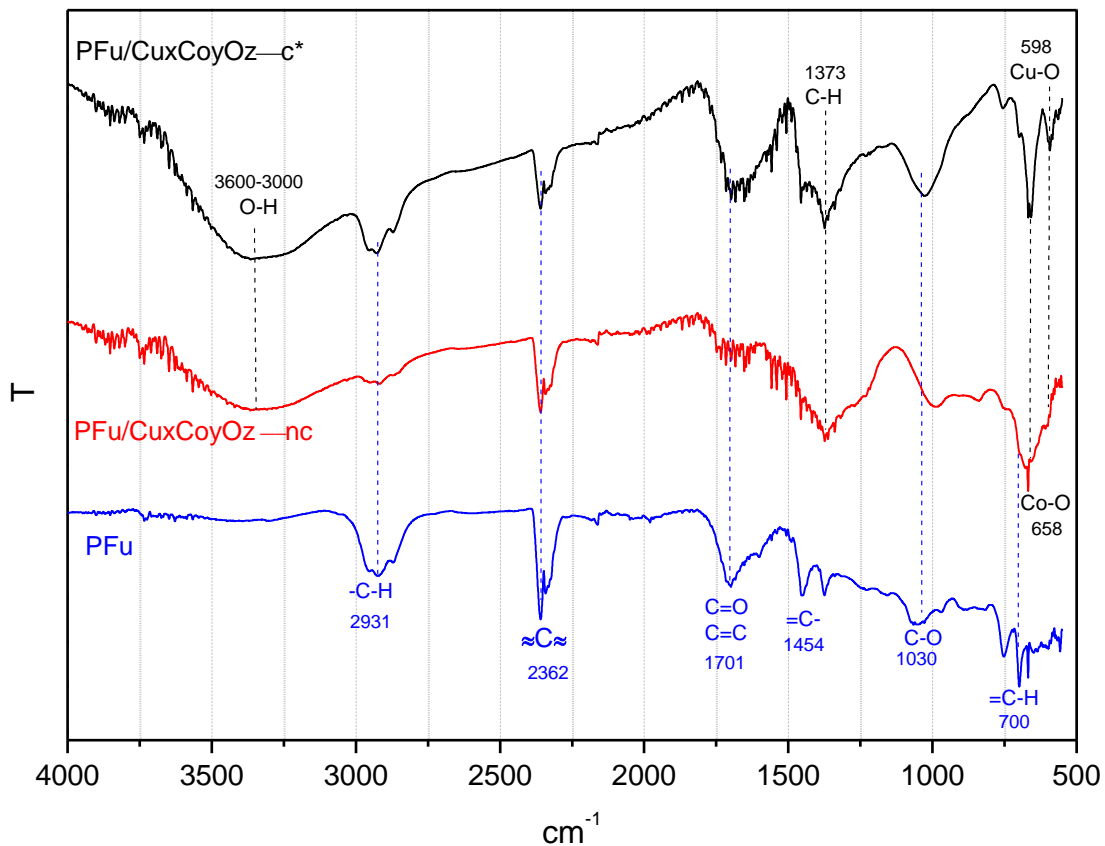


Figura 3.38. Espectro FTIR-ATR de: película de PFu, $\text{PFu}/\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{PFu}/\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$.

3.3.5 Análisis de Cristalinidad

En el PFu, las cadenas poliméricas pueden agruparse de manera ordenada dando origen a regiones cristalinas, también se forman secciones desordenadas formando regiones amorfas, las regiones cristalinas otorgan rigidez y resistencia además aumentan la dispersión de la luz, especialmente si las regiones cristalinas son de tamaño significativo comparable con la longitud de onda de la luz, mientras que las amorfas dan flexibilidad y tenacidad. En la Figura 3.39 se presenta el patrón de difracción de la película de PFu, se observa que la película es amorfa, sin embargo, en el patrón DRX se observa un pico ancho de gran intensidad con centro en 2θ de 15.0° . En la Figura 3.39 se presenta la comparación de los patrones de difracción de PFu con los compuestos híbridos PFu/Cu_xCo_yO_z-nc y PFu/Cu_xCo_yO_z-c*.

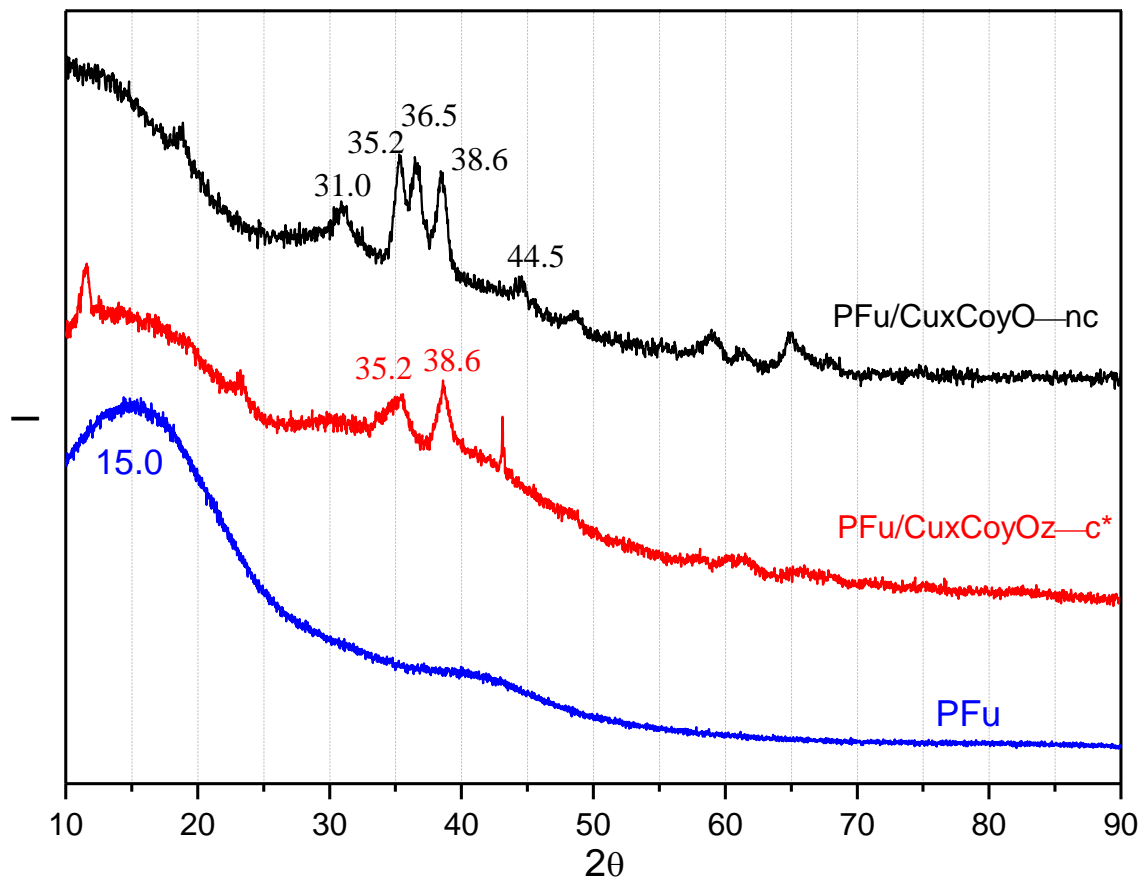


Figura 3.39. Espectro DRX de las películas de PFu y de los compuestos PFu/Cu_xCo_yO_z-nc y PFu/Cu_xCo_yO_z-c*.

En los patrones DRX se observa la predisposición amorfa asociada a las películas de PFu, además se observan diminutos picos de difracción relacionados con las reflexiones representativas de las partículas $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$. La existencia de estos picos es indicio de la presencia de los óxidos metálicos en los compuestos híbridos, de tal manera que las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ forman una red cristalina a través de la matriz polimérica. A medida que aumenta la concentración de las partículas bimetálicas, se desarrollan redes conductoras continuas hasta una cierta fracción de volumen. Por lo tanto, la estructura cristalina de la red conductora es clave para una mejor conductividad eléctrica. En este caso, si se incrementa la concentración de las partículas se favorece la formación de la red de conducción y aumenta la presencia de picos de difracción asociados a los elementos inorgánicos sobre las películas de PFu. [100].

Al comparar los picos adicionales de la fracción inorgánica en los híbridos se observa que en son anchos en ambos casos, lo cual se puede asociar a la heterogeneidad química de la muestra y se puede calcular el tamaño de cristalito como se hizo con las partículas, no obstante, hay que recordar que de acuerdo con Scherrer, existen otras razones por las cuales se puede afectar la forma de un pico de difracción; (efectos instrumentales, imperfecciones, dislocaciones, fallas de apilamiento e identidad. Si todas estas y otras contribuciones al ancho de pico fueran cero, entonces el ancho de pico se determinaría únicamente por el tamaño de cristalita y se aplicaría la fórmula de Scherrer. Si las otras contribuciones al ancho no son cero, entonces el tamaño del cristalito puede ser mayor que el calculado por la fórmula de Scherrer, con el ancho máximo "extra" que proviene de los otros factores [98, 99].

El tamaño de cristalita de los materiales híbridos $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ se estimó a partir de la ecuación de Scherrer y FWHM, los resultados se resumen en la Tabla 3.8. En estos casos es posible que el tamaño de cristalita sea mayor al que se está reportando, de acuerdo a lo mencionado en el párrafo anterior.

Tabla 3.8. Tamaño de cristalita y parámetro FWHM de los picos principales de difracción de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc y PFu/Cu_xCo_yO_z-c*

Muestra	θ	β FWHM	Tamaño de cristalita (Å)
PFu/Cu _x Co _y O _z -nc	34.84	1.46	66.43
	35.55	1.32	21.68
	38.63	1.11	13.79
PFu/Cu _x Co _y O _z -c*	35.29	0.83	45.71
	36.59	1.15	13.95
	38.47	0.93	15.93

3.3.6 Análisis superficial

En la Figura 3.40 se presentan los espectros XPS del compuesto híbrido PFu/Cu_xCo_yO_z-nc a diferentes tiempos de erosión (0, 30, 60 y 90 s) en función de la energía del orbital (BE). En el compuesto híbrido, la contribución atómica más importante se atribuye a **C** y **O** átomos que constituyen la estructura del PFu; el **O** también está asociado a los óxidos de **Co-Cu**. Los principales estados energéticos superficiales se estudiaron a través de los orbitales C1s, O1s, Co2p y Cu2p.

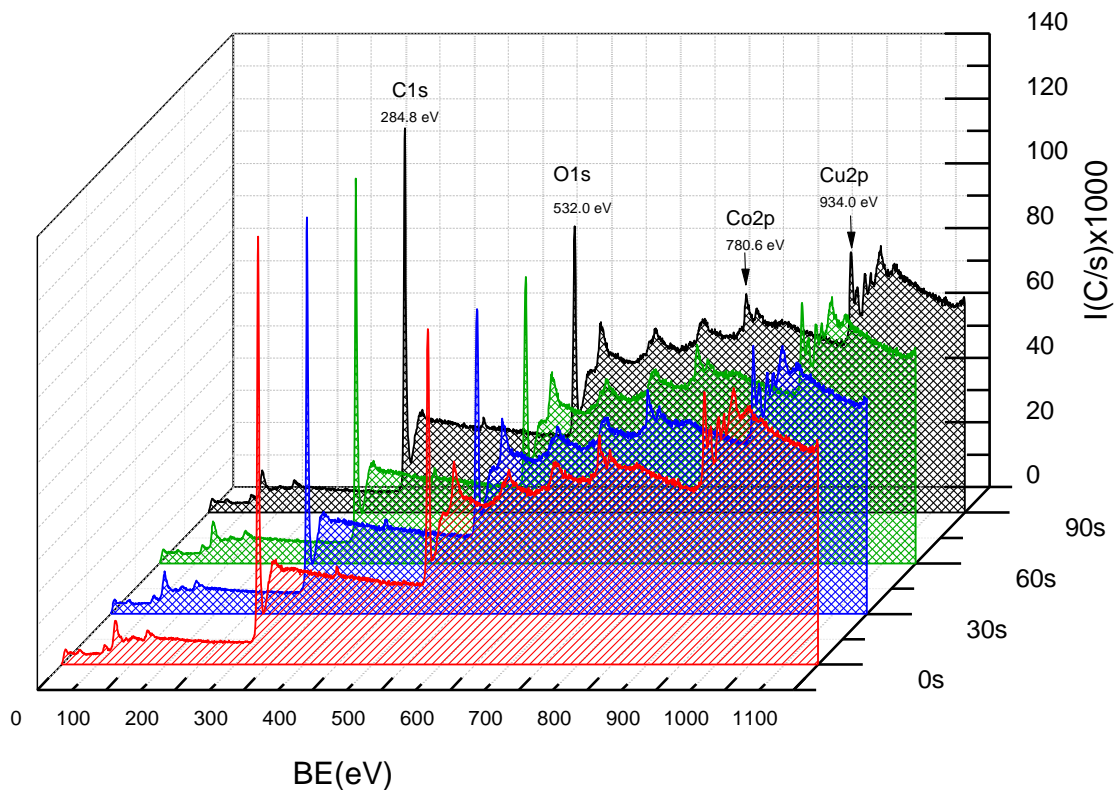


Figura 3.40. Espectro amplio XPS del compuesto híbrido de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc a diferentes tiempos de erosión.

Cuando se cuantifica el contenido elemental se pondera el total de **C**, **O**, **Co** y **Cu** presente en la muestra. Para determinar el porcentaje de **O** asociado a **C**, se utilizó la relación C/O experimental calculada anteriormente (Sec. 3.1.4) de PFu, que establece que C/O=14.97 e indica el número de átomos de **C** por átomo de **O**; utilizando esta relación y el porcentaje atómico de **C** en PFu/Cu_xCo_yO_z-nc es posible calcular el porcentaje atómico de **O** asociado al carbón de PFu (%O_C); así que %O_C=%C/14.97. El porcentaje de O asociado a Co-Cu (%O_{Co-Cu}) será la diferencia entre el oxígeno total cuantificado y %O_C. La Tabla 3.9 muestra el porcentaje elemental para cada análisis, así como la relación estequiométrica de los elementos que conforman la superficie y el interior de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc. La relación C/O aumenta al interior de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc indicando que hay

más átomos de C por átomo de O presentando una superficie oxidada. La relación ψ_{exp} está en el intervalo de 3.08 a 3.73 y Co/Cu entre 0.44 y 0.56.

Tabla 3.9. Porcentaje elemental y relaciones atómicas del compuesto híbrido PFu/Cu_xCo_yO_z-nc a diferentes tiempos de erosión.

Material	Erosión	% Atómico					Relación atómica		
		O		C	Cu	Co	C/O	Co/Cu	$\psi = O/CoCu$
		O _C	O _{Co-Cu}						
PFu/Cu _x Co _y O _z -nc	0s	4.89	16.49	73.27	3.57	1.78	14.97	0.50	3.08
	30s	1.72	19.24	73.89	3.59	1.57	42.86	0.44	3.73
	60s	1.34	19.20	74.14	3.41	1.91	55.16	0.56	3.61
	90s	1.34	18.42	74.96	3.58	1.69	56.11	0.50	3.50

3.3.6.1. Análisis del orbital C1s: Estados químicos del Carbono

En las Figuras 3.41 se presentan los espectros cercanos para el orbital unimodal C1s a los diferentes tiempos de erosión de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc, se observa que la curva de la superficie (0 s) y las del interior son iguales y tienen intensidades parecidas.

Las curvas de C1s se deconvolucionaron usando FWHM=1.1 ± 0.1 eV. Se obtuvieron 5 curvas Gaussianas para todas las erosiones y su respectivo porcentaje de participación; para la asignación se tomaron en cuenta los posibles enlaces presentes en la estructura de PFu y los que se forman cuando hay presencia de Co y Cu.

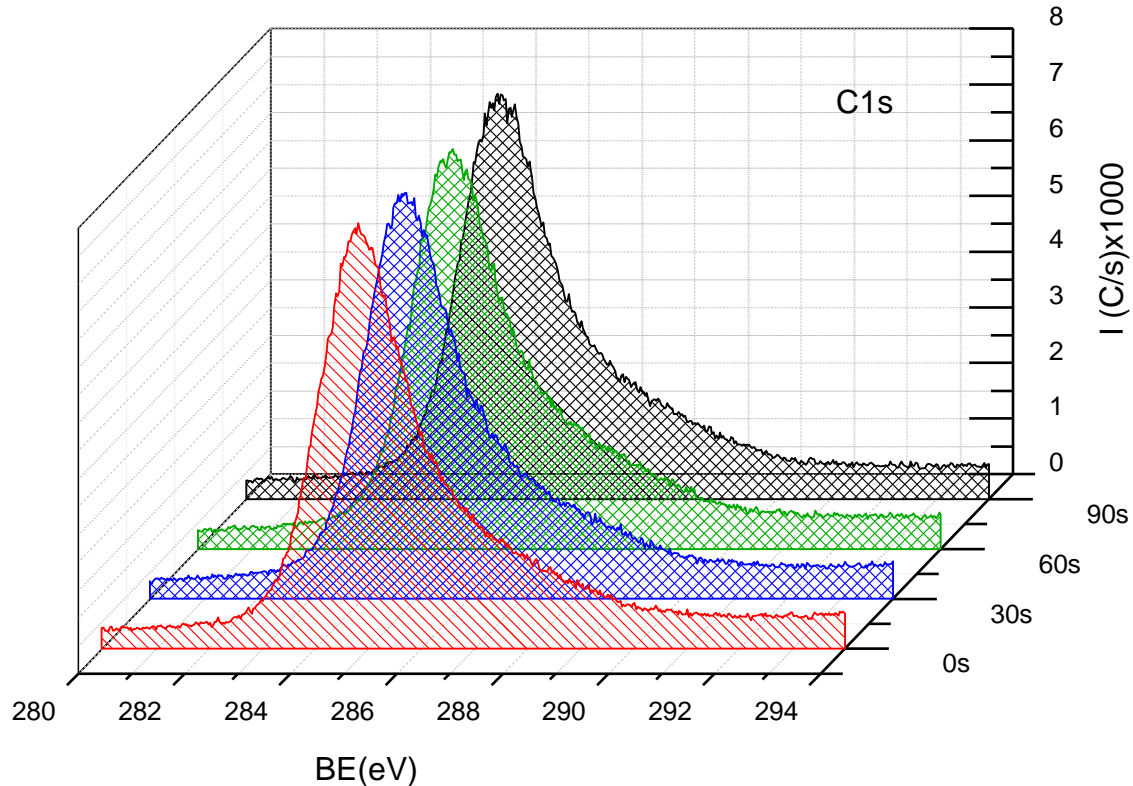


Figura 3.41. Espectro cercano que contiene la distribución de energía del orbital C1s de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc a diferentes erosiones.

En la Figura 3.42 se presentan los porcentajes de participación. En el análisis del orbital C1s se encontró que la curva Gaussiana centrada a 284.8 eV con 40% representa el mayor porcentaje de participación y se asignó a estado químico: O-C-C3, Cu-CC2-O y Cu-C-C3 con sumatoria de energía de enlace (Σ_{Ee}) de 14.0 eV. Los estados en donde hay C, H y O corresponden a la composición estructural y oxidación del PFu. Estados químicos con mayor cantidad de átomos de hidrogeno se localizan a valores bajos de BE por ejemplo: Cu-CH2-C, H2-C-C2 y H2-CC-O con un 20% de participación con $\Sigma_{Ee}=14.6$ eV, al aumentar BE el contenido de H es menor debido al proceso de deshidrogenación o como resultado de una mayor oxidación, en esta zona se encuentran los estados químicos con menor Σ_{Ee} como: O=C-C2 y C=CC-Cu con 22% y $\Sigma_{Ee}=13.4$ eV; Co-CH2-C con 10% y $\Sigma_{Ee} =12.7$ eV; C≡C-Cu y Co-C-C3 con 6% y $\Sigma_{Ee}\approx 12$ eV y finalmente C=CC-Co con 4% y $\Sigma_{Ee} =11.5$ eV.

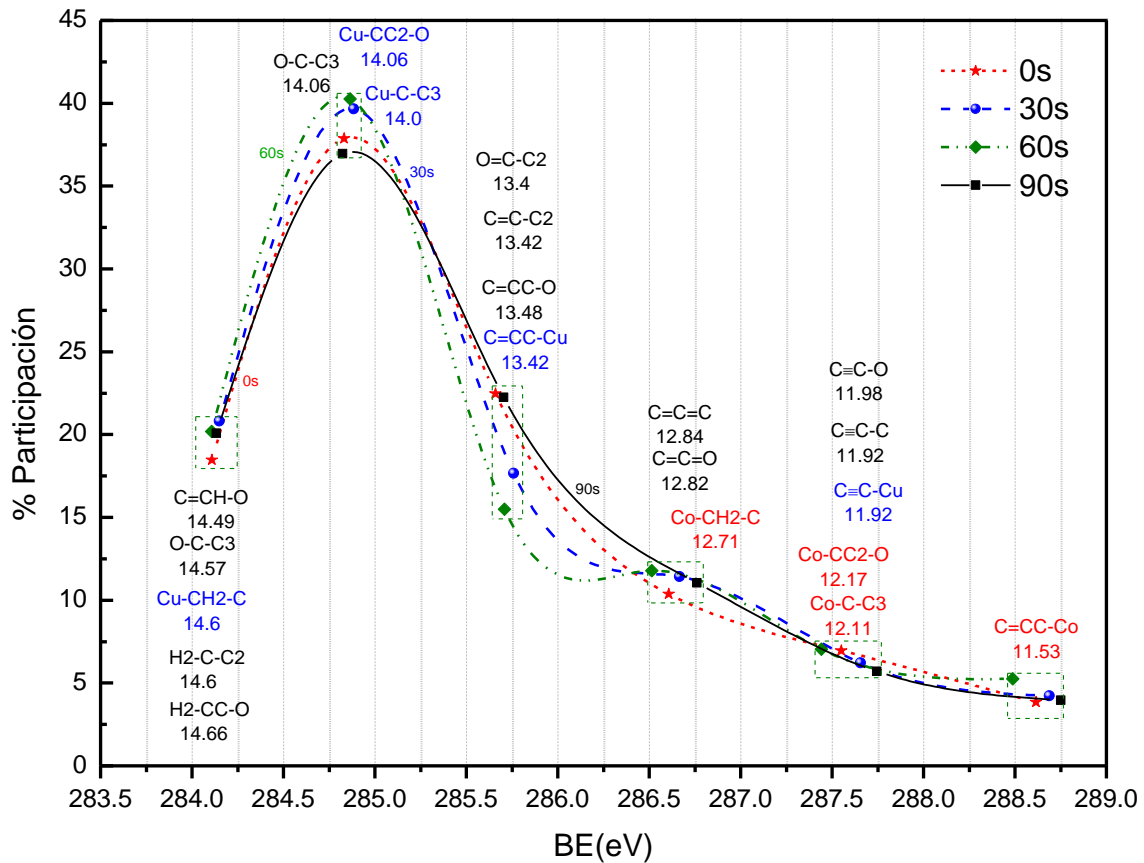


Figura 3.42. Estados químicos del orbital C1s de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc a diferentes erosiones.

3.3.6.1 Análisis del orbital O1s: Estados químicos del Oxígeno

En las Figuras 3.43 se presentan los espectros cercanos para el orbital unimodal O1s a los diferentes tiempos de erosión de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc; se observa que la curva de la superficie (0 s) y las del interior son iguales y tienen intensidades parecidas.

Las curvas de O1s se deconvolucionaron usando FWHM=1.4 ± 0.1 eV. Se obtuvieron 6 curvas Gaussianas para todas las erosiones y su respectivo porcentaje de participación.

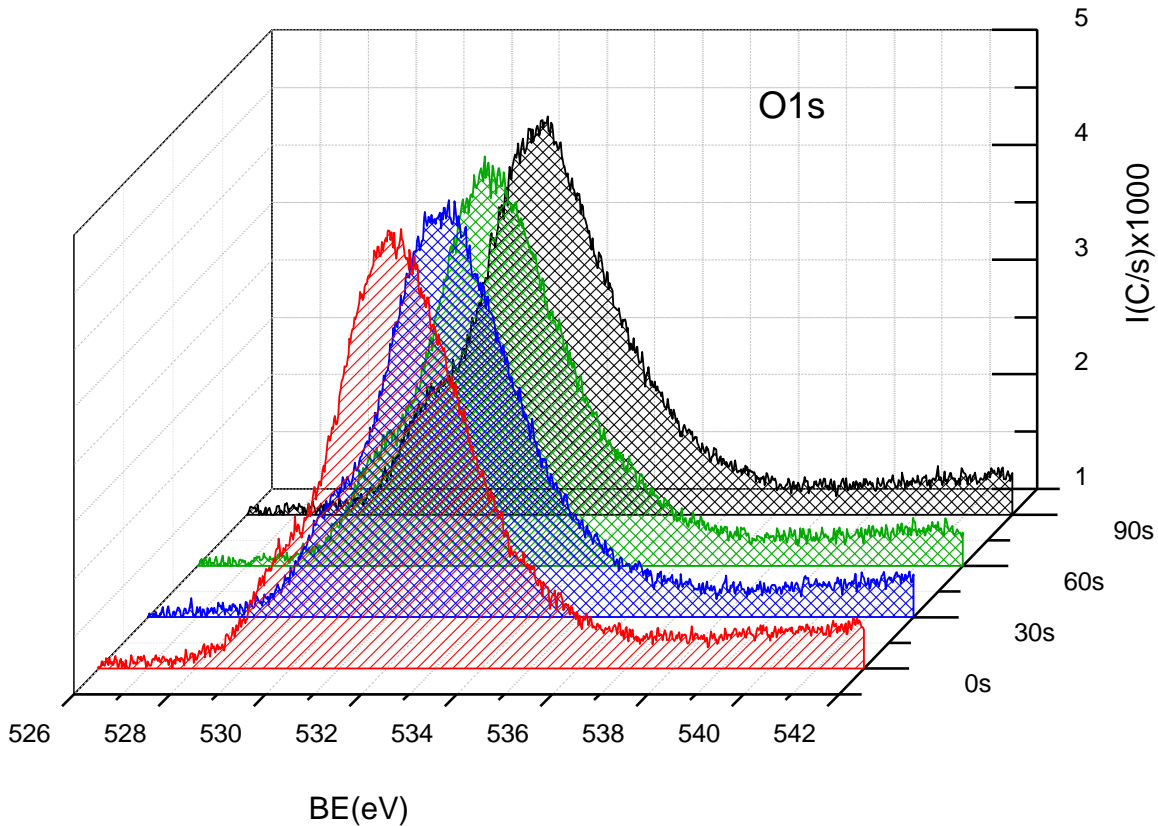


Figura 3.43. Espectro cercano que contiene la distribución de energía del orbital O1s PFu/Cu_xCo_yO_z-nc a diferentes erosiones.

En la Figura 3.44 se presentan los porcentajes de participación para el análisis del orbital O1s de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc; donde se encontró que la curva Gaussiana centrada a 532.1 eV con 41% representa el mayor porcentaje de participación y se asignó a estados químicos como: Cu-O-Co y Co-O-C con $\Sigma_{Ee}=7.37$ eV. Los estados con C, H y O corresponden a la composición estructural y oxidación del PFu. Estados químicos con mayor cantidad de átomos de hidrogeno y alta Σ_{Ee} se localizan a valores bajos de BE por ejemplo: Co-O-H, Cu-O-H y C-O-H con un 20% de participación y $\Sigma_{Ee}\approx 8.4$ eV. Al aumentar BE el H es menor debido al proceso de deshidrogenación o como resultado de una mayor oxidación, en esta zona se encuentran los estados químicos con menor energía de formación como C=O 18% y $\Sigma_{Ee}=6.4$ eV; Co-O-O con 11% y $\Sigma_{Ee}=5.2$ eV; Cu-O-O y C-O-O con 5 % y $\Sigma_{Ee}=4.9$ eV.

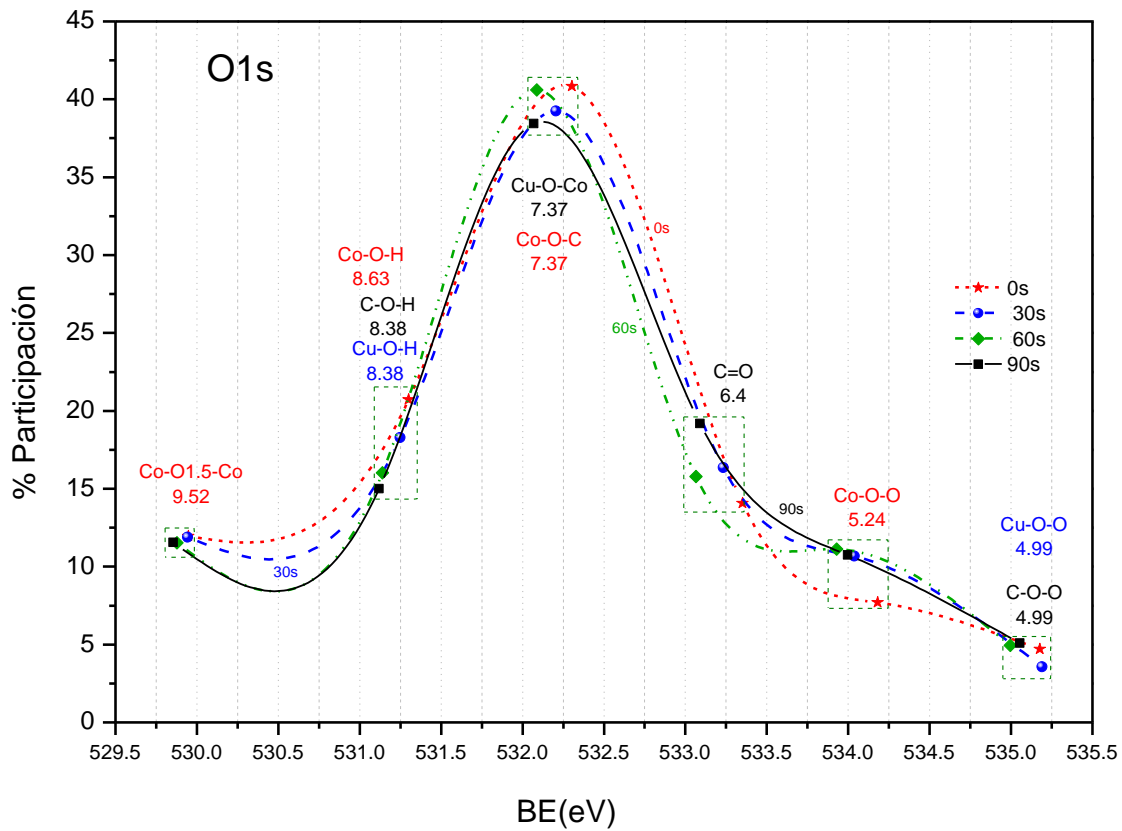


Figura 3.44. Estados energéticos del orbital O1s de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc a diferentes erosiones.

3.3.6.2 Análisis del orbital Co2p: óxidos asociados a Co2p 3/2

En las Figuras 3.45 se presentan los espectros cercanos para el orbital bimodal Co2p a los diferentes tiempos de erosión de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc; se observa que las curvas son semejantes y cercanas en intensidad.

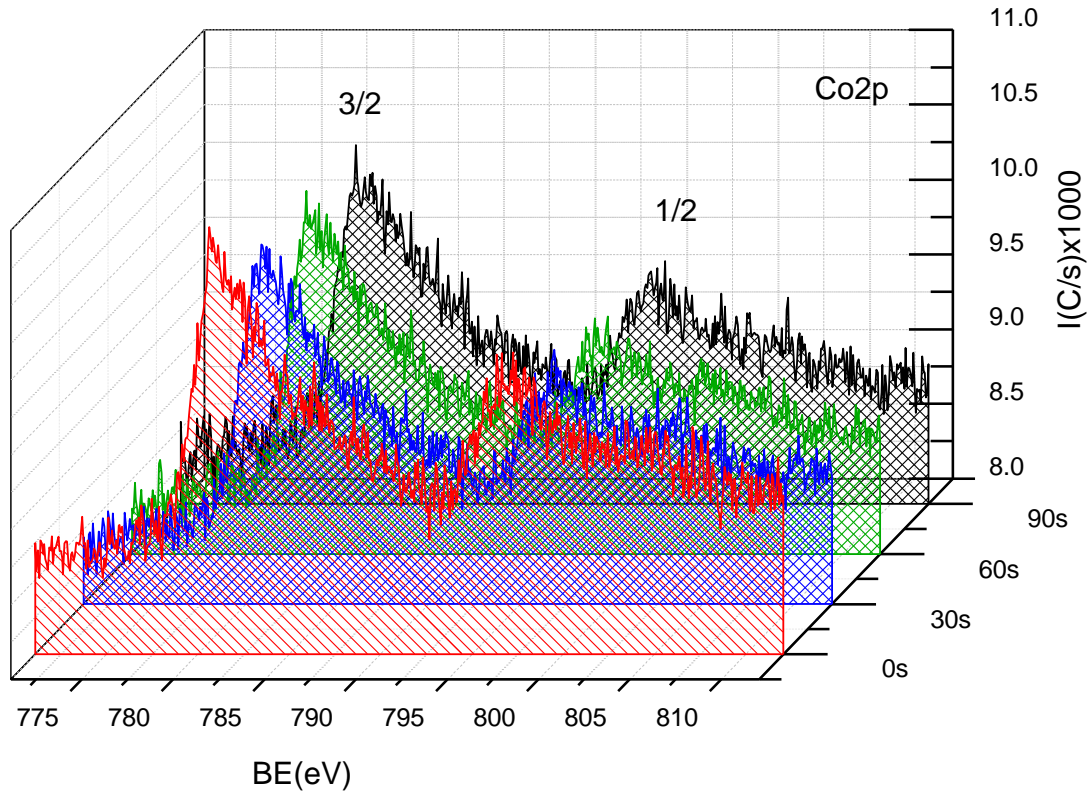


Figura 3.45. Espectro cercano que contiene la distribución de energía del orbital Co2p 3/2 y 1/2 de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc a diferentes erosiones.

Las curvas de Co2p3/2 se deconvolucionaron usando $FWHM=1.1 \pm 0.1$ eV. Se obtuvieron 4 curvas Gaussianas para todas las erosiones y su respectivo porcentaje de participación; para la asignación se tomaron en cuenta los óxidos Cu_αO_γ, Co_βO_γ y Cu_αCo_βO_γ y las mismas consideraciones establecidas para Co2p 3/2 de las partículas. En la Figura 3.46 se presentan los porcentajes de participación para el análisis del orbital Co2p 3/2 de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc. La curva Gaussianas de mayor participación centrada a 780.4 eV se asignó a los óxidos Co₂O₃ y CuCo₂O_{4.5} con $\psi=1.5$; a mayor BE se encuentran los óxidos con más átomos de O como: CoO₂ y CuCo₂O₆ con 38%; CoO_{2.5} y CuCo₂O_{7.5} con 22% y CoO₃ y CuCo₂O₉ con 16%.

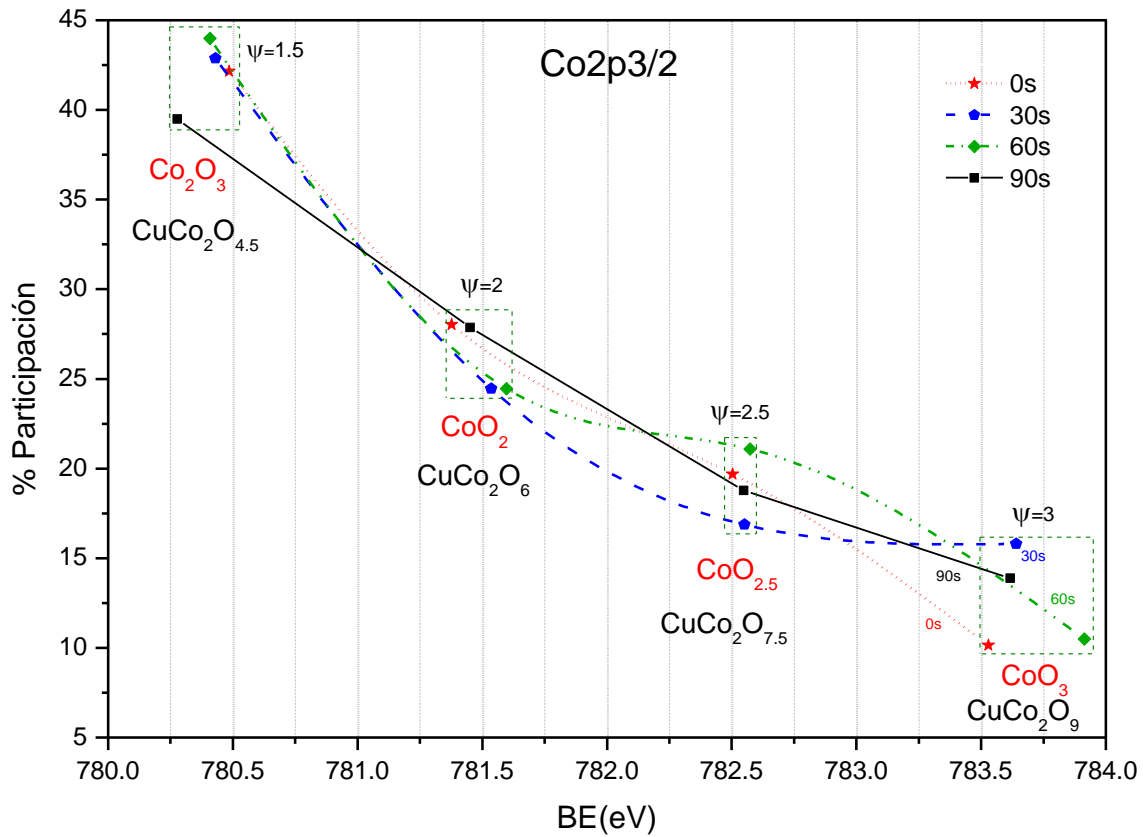


Figura 3.46. Estados químicos del orbital Co2p 3/2 de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc a diferentes erosiones.

3.3.6.3 Análisis del orbital Cu2p: óxidos asociados a Cu2p 3/2

En las Figuras 3.47 se presentan los espectros cercanos para el orbital bimodal Cu2p diferentes tiempos de erosión de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc; se observa que las curvas son semejantes y cercanas en intensidad.

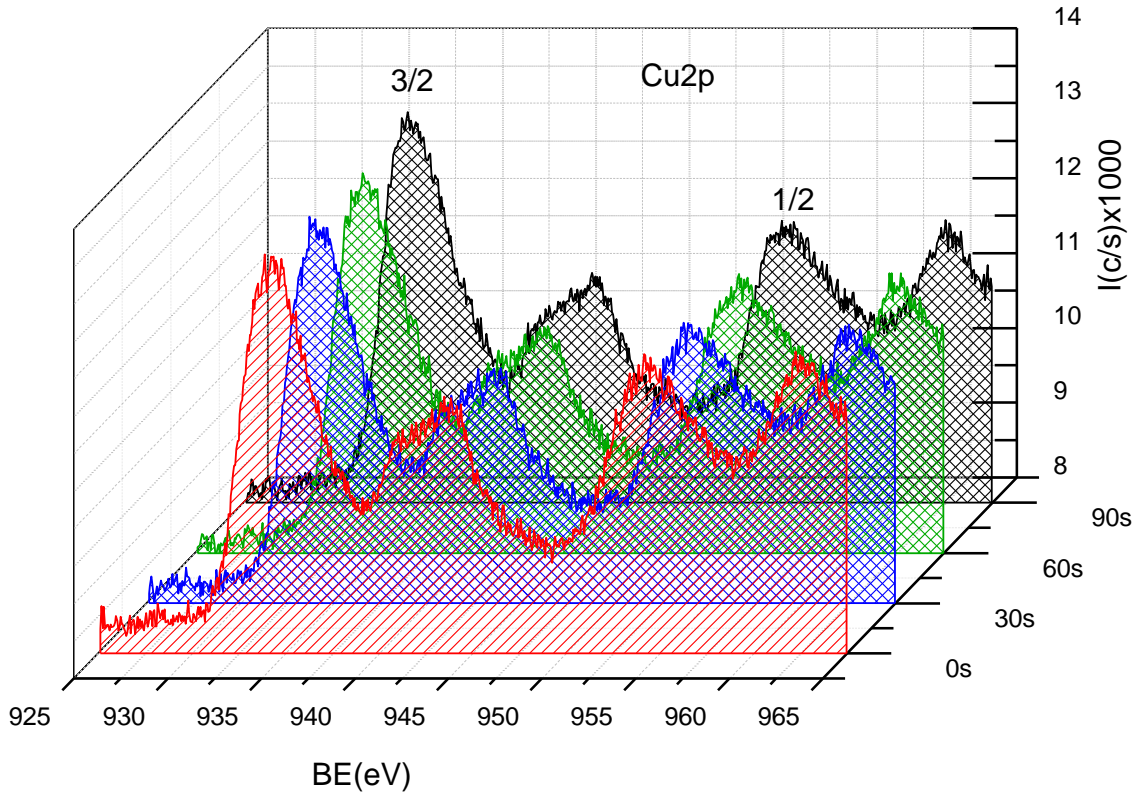


Figura 3.47. Espectro cercano que contiene la distribución de energía del orbital Cu2p 3/2 y 1/2 de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc a diferentes erosiones.

Las curvas de Cu2p_{3/2} se deconvolucionaron usando FWHM=1.4 ± 0.1 eV. Se obtuvieron 6 curvas Gaussianas para todas las erosiones y su respectivo porcentaje de participación; para la asignación se tomaron en cuenta los óxidos Cu_αO_γ, Co_βO_γ y Cu_αCo_βO_γ y las mismas consideraciones establecidas para Cu2p 3/2 de las partículas. En la Figura 3.48 se presentan los porcentajes de participación para el análisis del orbital Cu2p 3/2 de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc. La curva Gaussiana de mayor participación centrada a 933.5 eV se asignó a los óxidos CuO y CuCo₂O₃ con ψ=1; a mayor BE se encuentran los óxidos con más átomos de O como: Cu₂O₃ y CuCo₂O_{4.5} con 22%; CuO₂ y CuCo₂O₆ con 22%; CuO_{2.5} y CuCo₂O_{7.5} con 14%; CoO₃ y CuCo₂O₉ con 8%.

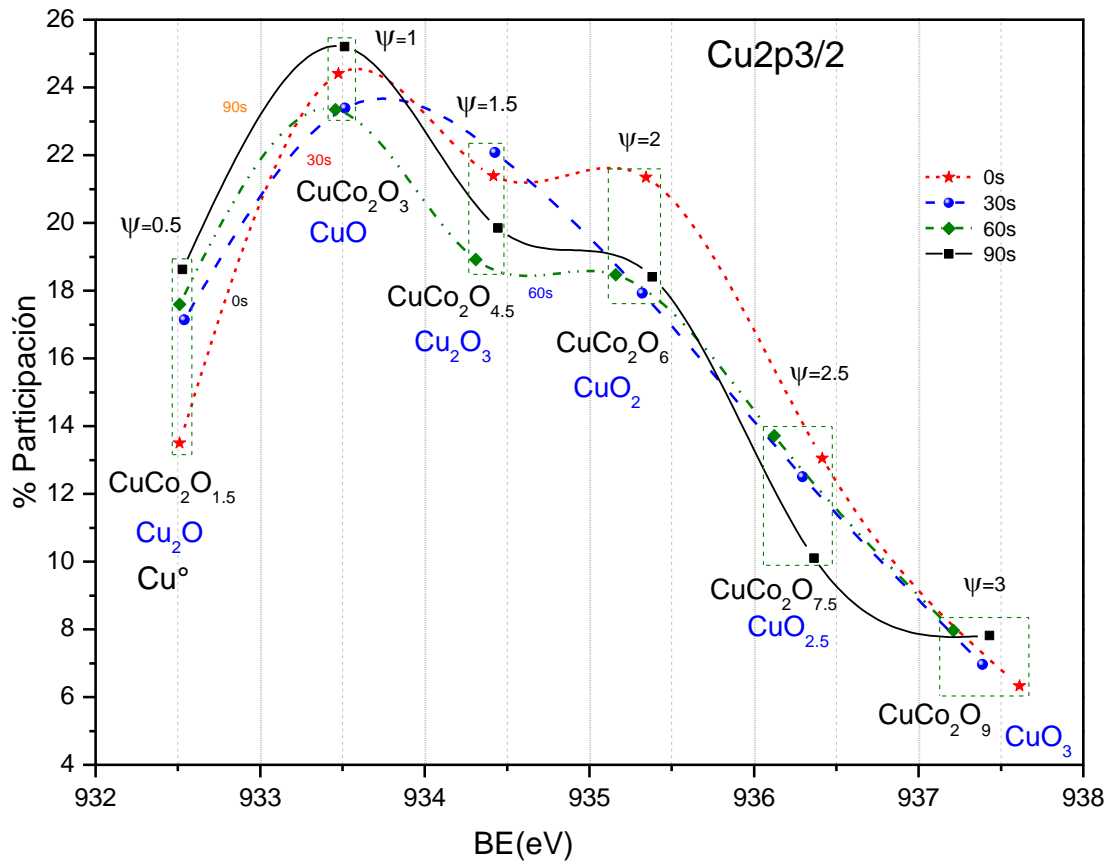


Figura 3.48. Estados químicos del orbital Cu2p 3/2 de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc a diferentes erosiones.

3.3.7 Estimulación y respuesta óptica

En la Figura 3.49 y se observan las imágenes de la morfología obtenidas por microscopía óptica de la película de PFu y los compuestos híbridos PFu/Cu_xCo_yO_z-nc y PFu/Cu_xCo_yO_z-c*. La superficie de los materiales fue irradiada con longitudes de onda de 403 nm (azul), 532 nm (verde), 660 nm (rojo) y un haz visible con el fin de simular la radiación electromagnética y analizar su respuesta óptica.

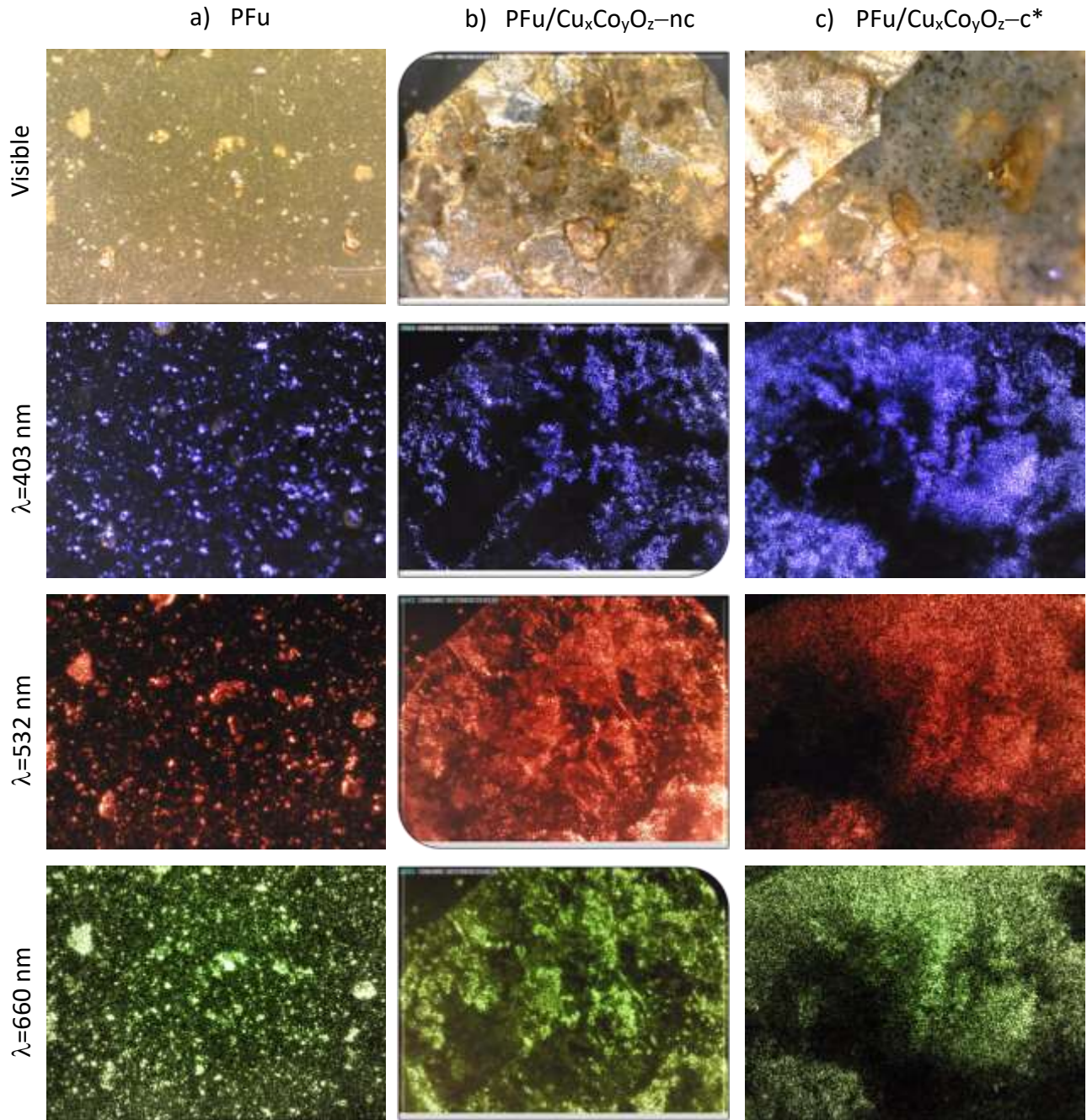


Figura 3.49. Absorción y reflexión de radiación electromagnética de la superficie; a) PFu, b) PFu/Cu_xCo_yO_z-nc y c) PFu/Cu_xCo_yO_z-c*; estimulación con a) haz visible, b) $\lambda=403$ nm, c) $\lambda=660$ nm y d) $\lambda=532$ nm.

El haz visible permite observar las superficies de los materiales, la de PFu es rugosa y con protuberancias de color ámbar, en PFu/Cu_xCo_yO_z-nc se observan zonas plateadas y brillantes. En PFu/Cu_xCo_yO_z-c* se observan aglomerados de partículas de color grisáceo con algunos puntos negros, así como zonas brillantes y plateadas. La respuesta de las superficies muestra reflejos del color del haz incidente, producto de la reflexión de la onda por superficies lisas en el polímero o con partículas de tamaño grande. Las zonas oscuras representan la fracción con tendencia a absorber.

3.3.8 Absorción y Reflexión Electromagnética

La absorción electromagnética en el intervalo de 180 a 800 nm de las regiones UV-Vis de PFu, PFu/Cu_xCo_yO_z-nc y PFu/Cu_xCo_yO_z-c* se presentan en la Figura 3.50.

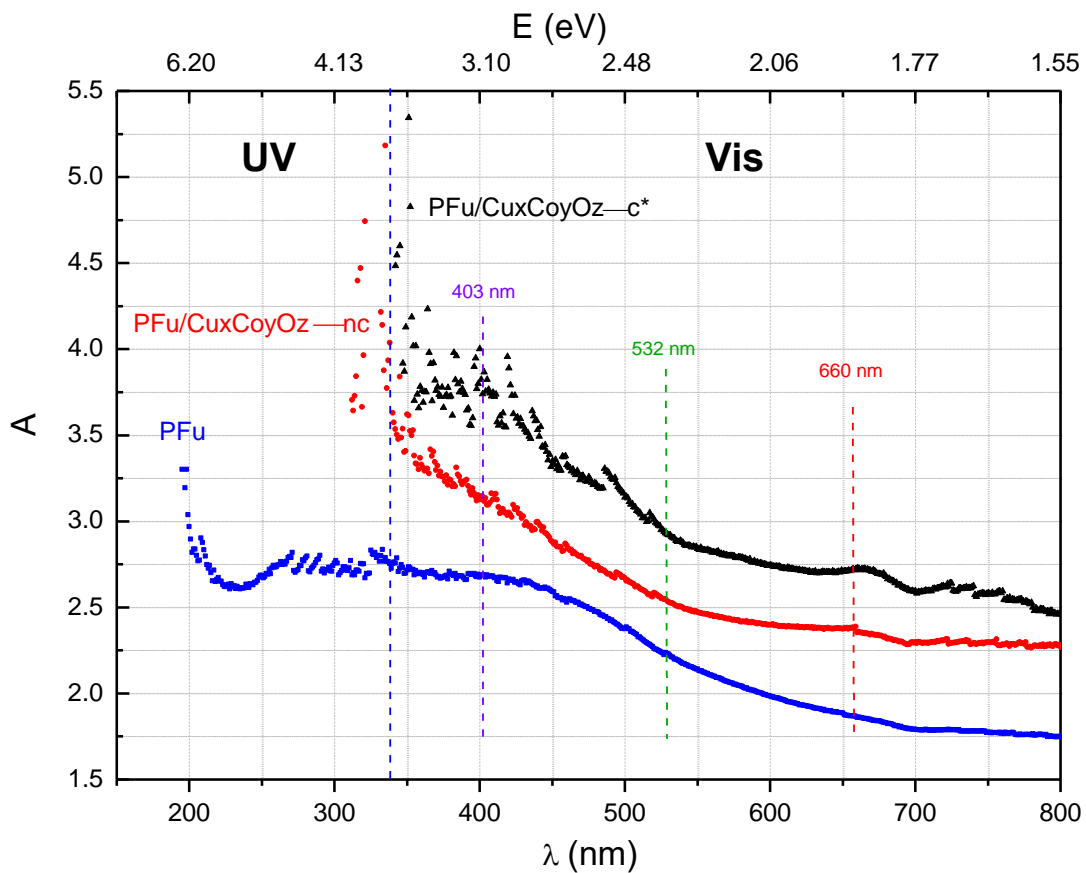


Figura 3.50. Espectro UV-Vis de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc y PFu/Cu_xCo_yO_z-c.

La película de PFu entre 180 a 370 nm presentan sensibilidad electromagnética en la región UV cercana con un máximo de 3.25 de absorbancia que desciende hasta 2.30 y se mantiene constante hasta 400 nm para después descender a 1.75 hasta 800 nm. El material híbrido PFu/Cu_xCo_yO_z-nc presenta una máxima absorbancia de 5.18 a 335 nm para después decrecer al aumentar la longitud de onda hasta un mínimo de 2.5.

En el caso de la combinación PFu y Cu_xCo_yO_z-c*, presenta mayor absorción electromagnética que PFu y la combinación PFu/Cu_xCo_yO_z-nc alcanzando un máximo de absorbancia de 5.4 en 350 nm para después descender hasta 2.5.

PFu presentan mayor sensibilidad electromagnética en el rango UV, que probablemente se asocie a la absorción fotónica de los enlaces de carbón resonantes de su estructura. Al comparar la sensibilidad electromagnética de la película de PFu con PFu/Cu_xCo_yO_z-nc y PFu/Cu_xCo_yO_z-c* se observa que la absorción en visible incrementa cuando hay presencia de partículas metálicas en la película de PFu por el efecto de absorción aditiva de ambos materiales. También es importante mencionar que la absorción electromagnética en la superficie puede favorecerse con el tamaño pequeño de las partículas, de la morfología de las partículas y películas, sin embargo, puede verse afectada por la dispersión de luz por las partículas, o en caso contrario por la reflexión del haz en superficies lisas como la de las películas.

Cuando se analizó la estimulación con láser de diferente longitud de onda, se observó que el haz de onda corta de $\lambda=403$ nm de color azul, permite obtener absorciones más altas. Cuando se irradia la muestra con las longitudes de 532 nm y 660 nm, la respuesta de las superficies de los materiales bajo la irradiación disminuye puesto que se produce la reflexión del haz incidente como se observa en las Figura 3.49 y Figura 3.50.

3.3.8.1 Energías de activación

El cálculo de las respectivas energías de activación electrónica (Ea) de PFu, PFu/Cu_xCo_yO_z-nc y PFu/Cu_xCo_yO_z-c* se puede ver en la Figura 3.51. Los datos de energía de activación mostraron un

cambio significativo en el proceso de absorción electromagnética de las regiones UV-Vis, se calculó un valor de E_a para cada material compuesto en la región UV y visible.

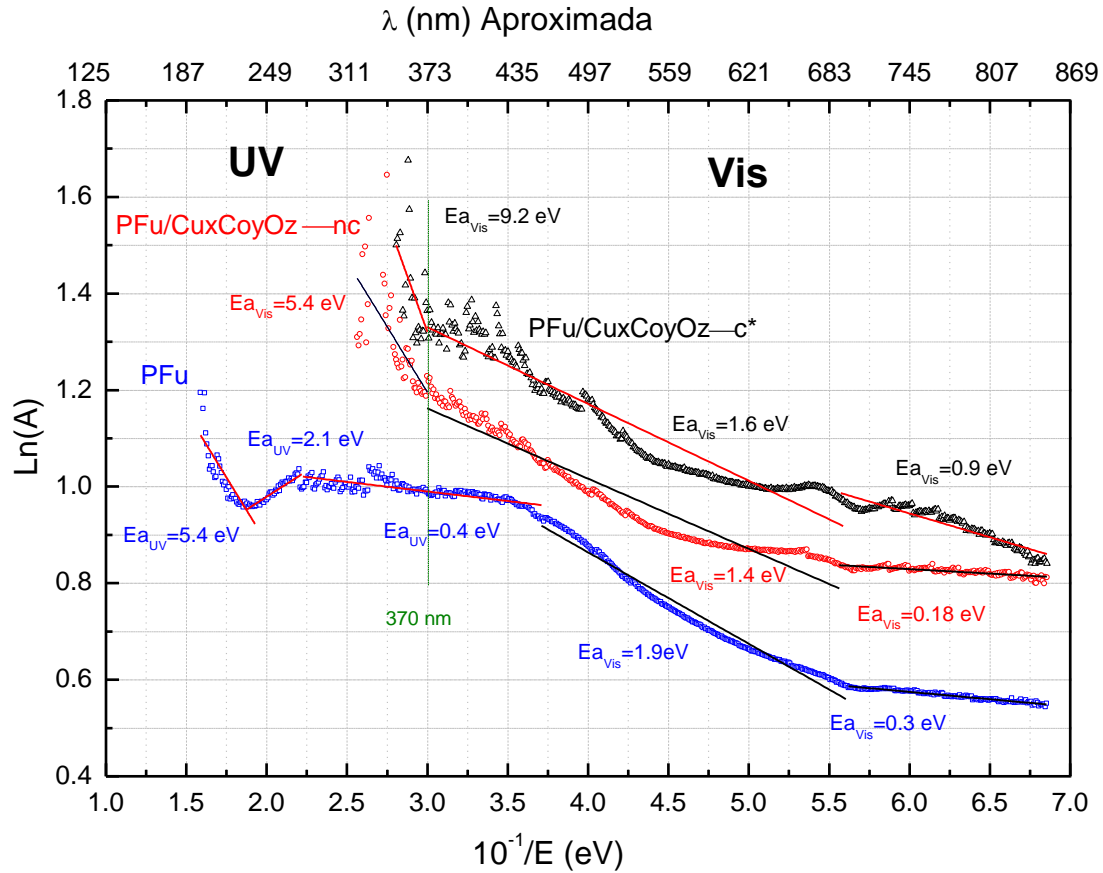


Figura 3.51. Grafica de Arrhenius para calcular las energías de activación de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc y PFu/Cu_xCo_yO_z-c*.

Para PFu, $E_{a_{UV}}$ oscila entre 0.4 y 5.4 eV y $E_{a_{Vis}}$ son de 1.9 y 0.3 eV. Para PFu/Cu_xCo_yO_z-nc $E_{a_{UV}} = 5.4$ eV y las $E_{a_{Vis}}$ son de 0.18 y 1.4 eV. Para PFu/Cu_xCo_yO_z-c* $E_{a_{UV}} = 9.2$ eV y las $E_{a_{Vis}}$ son de 1.6 y 0.9 eV. Estas gráficas muestran que la energía del haz incidente excita de diferentes maneras el material, al menos en dos regiones separadas, UV y visible, con diferentes E_a .

3.3.9 Brecha energética E_g

En la Figura 3.52 se presenta el cálculo de la banda óptica E_g de PFu, PFu/Cu_xCo_yO_z-nc y PFu/Cu_xCo_yO_z-c* usando el modelo de Tauc's.

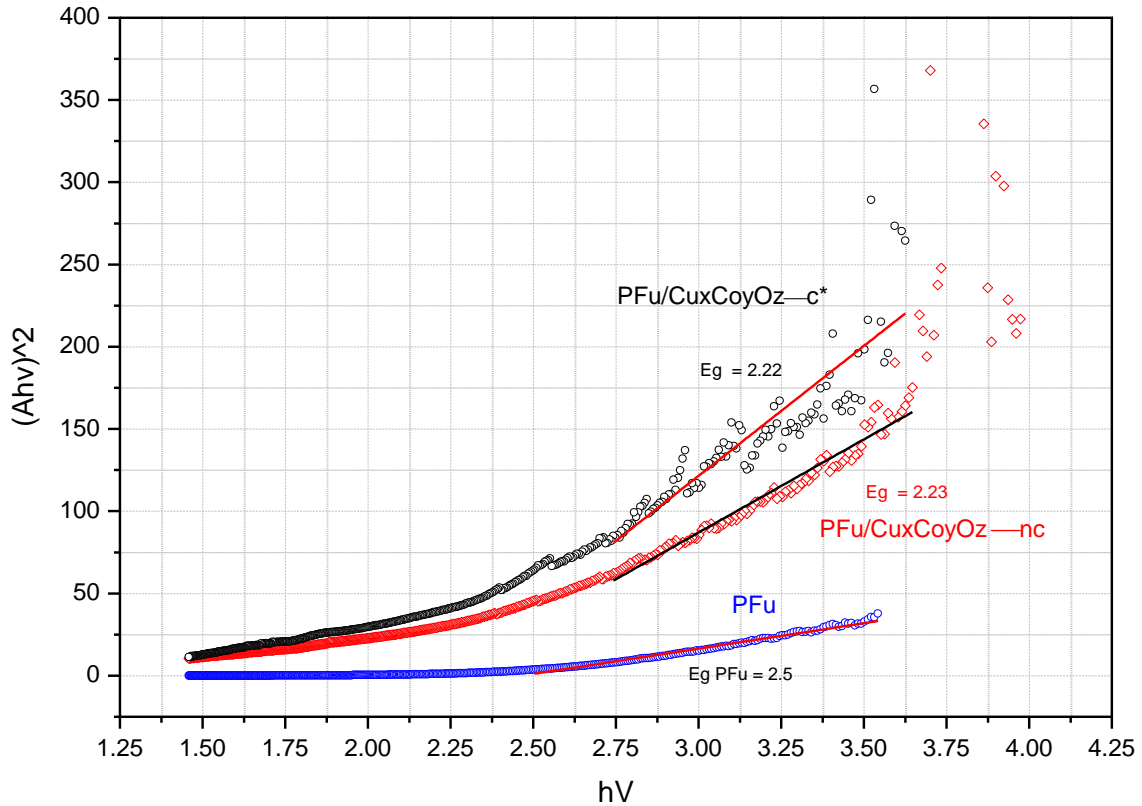


Figura 3.52. Cálculo de E_g de PFu/Cu_xCo_yO_z-nc y PFu/Cu_xCo_yO_z-c* usando el modelo de Tauc's.

Para PFu/Cu_xCo_yO_z-nc y PFu/Cu_xCo_yO_z-c* E_g es de 2.23 y 2.22 eV respectivamente, en el caso de PFu E_g es de 2.5 eV, los valores son muy cercanos para ambos materiales. Sin embargo, en los materiales compuestos, los electrones de los átomos se pueden mover con mayor facilidad a los estados de mayor energía y pasar de la banda de valencia a la de conducción, ya que E_g es menor en comparación con la de PFu.

3.3.10 Conductividad Eléctrica

La Figura 3.53 muestra la conductividad eléctrica de PFu, PFu/Cu_xCo_yO_z-nc y PFu/Cu_xCo_yO_z-c* en función de la temperatura en el intervalo de 20° a 100°C. En PFu, al aumentar la temperatura la conductividad incrementa de 1.0x10⁻⁹ a 1.0x10⁻⁷ S/m comportándose como semiconductor. La alternancia de enlaces simples y dobles en la estructura de PFu permite poseer orbitales electrónicos π extendidos sobre toda la estructura mejorando la conductividad.

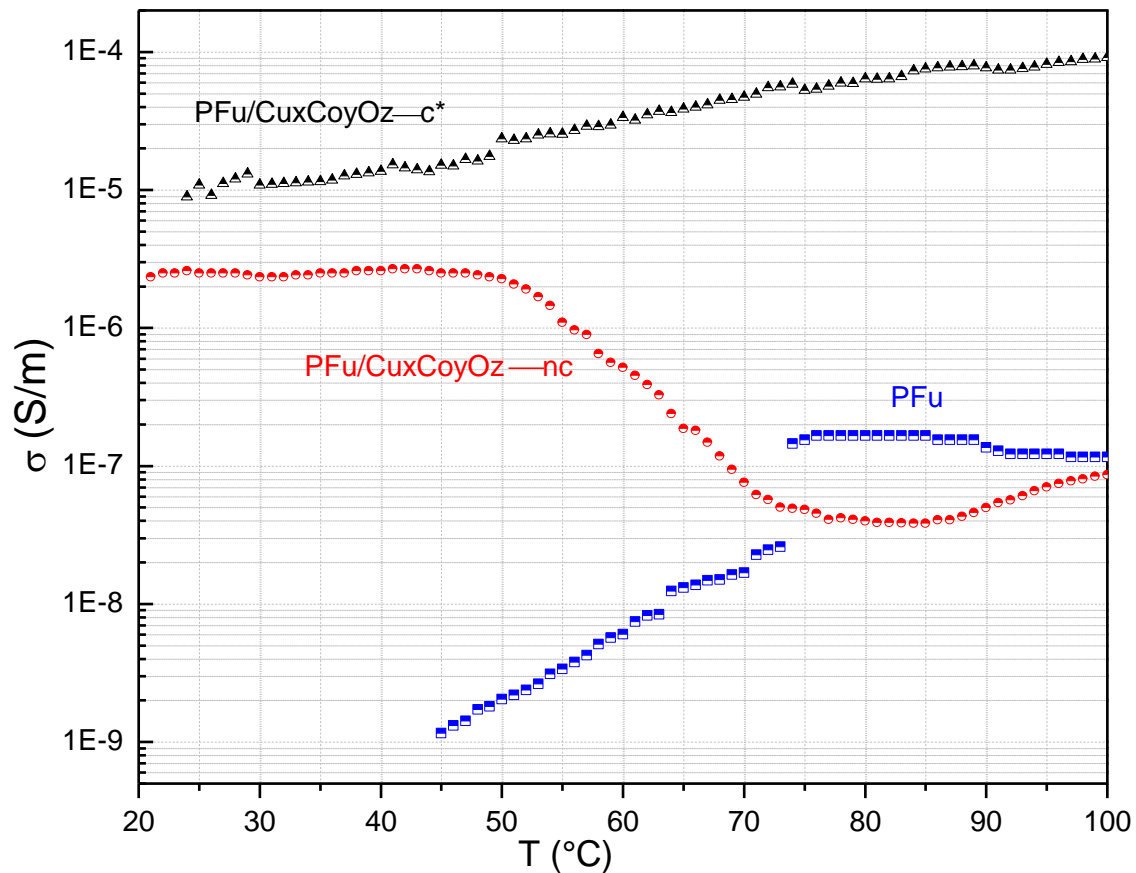


Figura 3.53. Conductividad eléctrica de PFu, PFu/Cu_xCo_yO_z-nc y PFu/Cu_xCo_yO_z-c* en el intervalo de temperatura de 20°C a 100°C.

Cuando se analiza el comportamiento de los materiales híbridos se observa que la conductividad de estos materiales es superior a la obtenida únicamente con PFu, ya que las partículas favorecen la conductividad.

En $\text{PFu}/\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ la conductividad decrece de 1.0×10^{-6} a 1.0×10^{-8} al aumentar la temperatura y en $\text{PFu}/\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ se incrementa de 1.0×10^{-5} a 1.0×10^{-4} . Los resultados obtenidos muestran que al conjugar las características de las partículas de óxido de cobalto y cobre con las películas de PFu, la conductividad eléctrica incrementa, los valores más altos de conductividad se obtienen cuando se combina el PFu con las partículas tratadas térmicamente, ya que la conductividad eléctrica aumentó 4 órdenes de magnitud respecto a PFu.

3.3.10.1 Energías de activación

La tendencia de los valores de conductividad presenta diferentes pendientes, para cada recta se calcularon las energías de activación E_a , el cambio en la pendiente se relaciona con algún mecanismo de transferencia de cargas durante el calentamiento como se puede ver en la Figura 3.54.

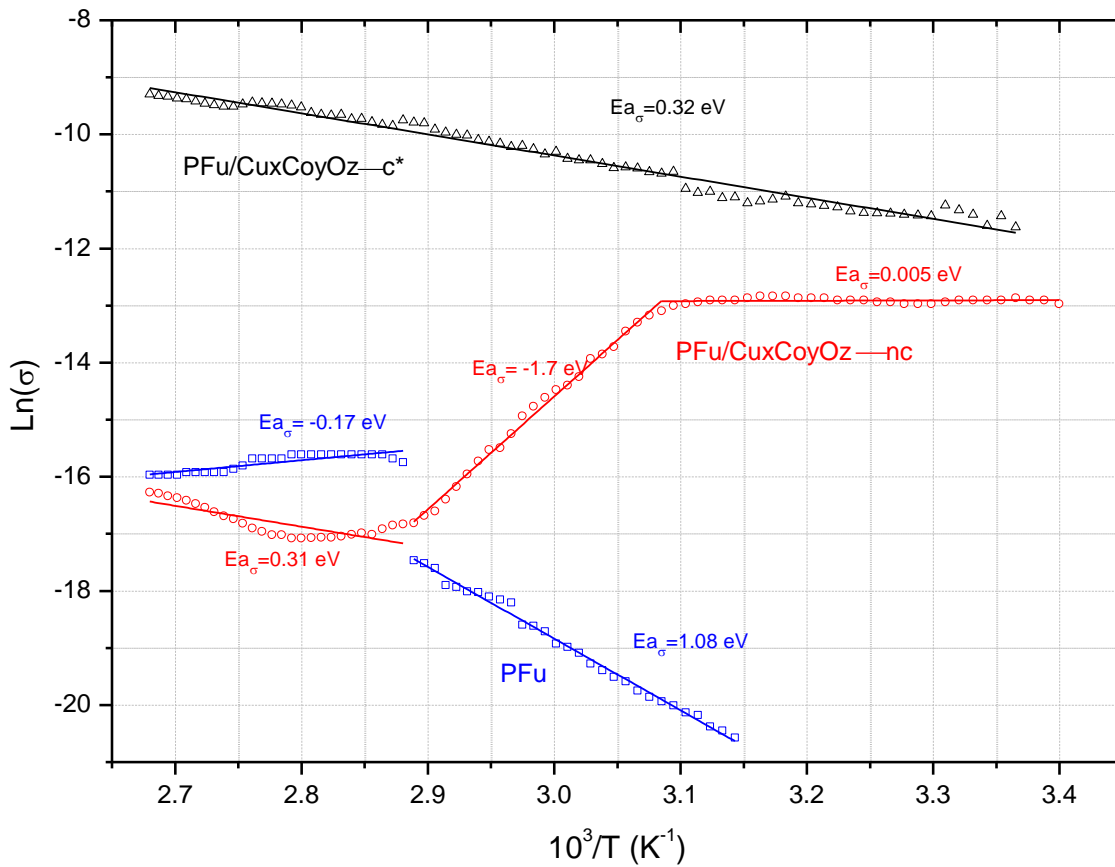


Figura 3.54. Energías de activación de PFu, PFu/Cu_xCo_yO_z-nc y PFu/Cu_xCo_yO_z-c*.

Para PFu hay dos $E_{a\sigma}$ de -0.17 y 1.08 eV.; para PFu/Cu_xCo_yO_z-nc $E_{a\sigma}$ está en el intervalo de 0.005 a 1.7 eV. Con respecto a PFu/Cu_xCo_yO_z-c* la tendencia de los valores de conductividad es lineal lo cual sugiere que el mecanismo de transferencia de cargas es el mismo durante todo el proceso dando como resultado $E_{a\sigma} = 0.32$ eV.

3.3.11 Conclusión

PFu/Cu_xCo_yO_z-nc y PFu/Cu_xCo_yO_z-c* fueron obtenidas a través de la combinación de partículas de Cu_xCo_yO_z-nc y Cu_xCo_yO_z-c* con películas de Polifurano. Se evaluaron los cambios de los

compuestos híbridos con respecto a los de sus antecesores individuales. Los materiales están constituidos principalmente por C y O y en menor participación Cu y Co.

En el análisis por infrarrojo se observan las bandas de absorción relacionadas con las vibraciones de enlaces orgánicos resonantes característicos del Polifurano por plasma, así como los enlaces Cu-O y Co-O de las partículas bimetálicas.

El análisis por DRX se observa la predisposición amorfa de PFu, después de dopar la película con las partículas se observan picos de difracción asociados a las reflexiones representativas de las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ de tal manera que los compuestos híbridos presentan heterogeneidad química y estructural.

El análisis XPS permitió determinar que la composición elemental en la superficie y los porcentajes atómicos en función de la profundidad. Los materiales están constituidos principalmente por C y O y en menor participación Cu y Co. Los estados químicos de mayor participación relacionados con la estructura del Polifurano son: O-C-C3 con 40%, C-O-H y C=O con 18%. Los estados relacionados con la interacción química entre PFu y partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ son: Cu-CC2-O, Cu-C-C3 y Cu-O-Co con 40%. Los estados químicos de mayor participación relacionados con las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ son los óxidos con $\psi=1.5$ (Co_2O_3 , $\text{CuCo}_2\text{O}_{4.5}$) y con $\psi=1$ (CuO, CuCo_2O_3).

El compuesto $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ presentan mayor absorción electromagnética en la región visible; en segundo lugar, el compuesto $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y el que absorbe en menor cantidad es PFu. Las energías $E_{a\lambda}$ calculadas se encuentran en el intervalo de 0.4-9.2 eV. Para $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ $E_g=2.23$, para $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ $E_g=2.22$ y para PFu $E_g=2.5$.

La conductividad de PFu se encuentra en el intervalo de 1×10^{-9} a 1×10^{-7} S/m, después de dopar la película con las partículas sin calcinar se observa que la movilidad electrónica incrementa y el compuesto $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ conduce en el intervalo de 1×10^{-8} a 1×10^{-6} . El dopado de PFu con partículas calcinadas mejora aún más la movilidad de las cargas eléctricas y ahora el compuesto

híbrido PFu/Cu_xCo_yO_z-c* conduce en el intervalo de 1x10⁻⁵ a 1x10⁻⁴ S/m. Las energías E_{aσ} calculadas se encuentran en el intervalo de -1.7-1.08 eV.

3.4 Resumen

En la Tabla 3.10 se presentan las propiedades optoelectrónicas de los materiales.

Tabla 3.10. Propiedades optoelectrónicas de los materiales

Propiedades optoelectrónicas						
Material	Absorción	E _{aλ} (eV)		E _g (eV)	Conductividad S/m	E _{aσ} (eV)*
		UV	Vis			
PFu	3.3 en 200 nm	0.4-5.4	0.3-1.2	2.5	1.0x10 ⁻⁹ 1.0x10 ⁻⁷	1.08
Cu _x Co _y O _z -nc	4.3 en 200 nm	3.5	0.05	3.62	3.0x10 ⁻⁶ 1.0x10 ⁻⁵	0.15
Cu _x Co _y O _z -c*	5.3 en 370 nm	7.4	0.76-2.41	1.82	5.0x10 ⁻⁶ 3.0x10 ⁻⁴	0.42
PFu/Cu _x Co _y O _z -nc	5.2 en 335 nm	-	0.18-5.4	2.23	2.0x10 ⁻⁸ 8.0x10 ⁻⁶	0.31
PFu/Cu _x Co _y O _z -c*	5.4 en 350 nm	-	0.9-9.2	2.22	2.0x10 ⁻⁵ 8.0x10 ⁻⁴	0.32

*Valor más alto

En resumen, se tiene que:

- 1) Las partículas $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ absorben más radiación electromagnética, tienen mayor transferencia de cargas eléctricas, se comportan como semiconductor y tienen la menor E_g con respecto a los otros materiales.
- 2) Los materiales compuestos $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ presenta valores de absorción, E_g y $E_{a\sigma}$ cercanos, la conductividad eléctrica es mayor en $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ superando a $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ hasta 4 órdenes de magnitud.
- 3) El dopaje de PFu con las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ (nc y c^*) mejora las propiedades optoelectrónicas del polímero.

El PFu absorbe en menor cantidad, al adicionar las partículas sin calcinar y calcinadas a la superficie del polímero, esta propiedad incrementa en 2 órdenes de magnitud, la morfología semiesférica de las partículas promueve la propagación de la radiación electromagnética en la superficie de PFu. La máxima absorbancia de los materiales se encuentra en el intervalo de λ de 200-370 nm. Esto ocurre porque las partículas son más absorbentes cuando tienen tamaño nanométrico (57 y 65 nm) se da una mejor absorción de la radiación electromagnética a longitudes de onda corta porque hay una interacción con las capas electrónicas más profundas de los átomos de las partículas. Cuando la longitud de onda aumenta las partículas reflejan posiblemente porque se da una interacción superficial, este comportamiento se observó visualmente cuando se realizó la estimulación de los materiales con diferentes λ (403, 532 y 660 nm) y en los espectros UV-Vis de los materiales.

Con respecto a conductividad en los materiales, PFu transfiere menor cantidad de cargas eléctricas, esta movilidad se le atribuye a su estructura conjugada π extendida, esto es, los átomos de carbono en la cadena están unidos entre sí por una sucesión de enlaces sencillos y dobles alternados en donde los electrones pueden moverse libremente, pasando del orbital HOMO al LUMO más cercano que es el nivel energético de transporte de electrones en el polímero. Al conjugar las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ (nc y c^*) con las películas de PFu se rompe el balance electrónico, propiciando cambios de estados redox, la inyección de electrones genera reducción

y una conductividad tipo p y la extracción de electrones oxidación y conductividad tipo n, aumentado así la cantidad de portadores de carga y en consecuencia la conductividad cambia hasta 4 órdenes de magnitud como se ve al comparar PFu con PFu/Cu_xCo_yO_z—c*.

Los resultados demuestran que el dopaje de PFu con Cu_xCo_yO_z (nc y c*) produce un cambio en las posiciones de los átomos debido a la introducción de carga, dando como resultado que la E_g disminuya hasta 0.3 eV y que E_{aσ} se reduzca 75%

La E_{aσ} de PFu de este trabajo está entre 1.08 los cuales son similares a los reportados por Olayo [2] y Zuñiga [39] entre 0.03- 3.83 eV. La conductividad de PFu está en el intervalo de 1.0x10⁻⁹ 1.0x10⁻⁷ S/m los cuales son superiores a los reportados por Olayo [2] y Zuñiga [39] en el intervalo de 1.0x10⁻¹¹ 1.0x10⁻⁹ S/m. Con respecto a los materiales híbridos se han reportado valores de E_{aσ}= 0.008 eV y 1.8 eV para polianilina Ag-Cu (Pan/Ag-Cu) [111, 112] y pirrol y TiOx (TiOx-Py) [101] respectivamente. En estas investigaciones se observó que el dopaje con metales mejora la conductividad, en el caso de Pan/Ag-Cu fue de 1.0x10⁻² S/m, antes del dopaje el valor de conductividad de polianilina es de 1.0x10⁻¹⁰ S/m y para TiOx-Py está entre 1.0x10⁻⁸-1.0x10⁻⁶ S/m y para pirrol ente 1.0x10⁻¹⁰-1.0x10⁻⁶ S/m.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

Con los experimentos realizados en esta investigación se obtuvieron los siguientes materiales: PFu, $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$, $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$, $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$, $\text{PFu/Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$.

Se sintetizaron películas de Polifurano con yodo actuando como dopante durante el transcurso de la polimerización. El crecimiento de la película, la morfología, la composición elemental indican que se tiene homogeneidad y reproducibilidad en la síntesis.

La síntesis de PFu se realizó mediante plasma de descarga de resplandor a 13,56 MHz, 0,65 mbar a 100 W. El grosor de la película se encuentra en el intervalo de 10-90 μm y su morfología está constituida por superficies semi-rugosas. El análisis de difracción muestra que el polímero es amorfo. Los análisis químicos de las películas poliméricas mostraron grupos de furano y otros grupos C-O, C=O y $\approx\text{C}\approx$ que pueden originarse por anillos de furano oxidados y/o rotos. El análisis a la superficie muestra que las superficies de las películas de PFu están oxidadas y que el interior del material presenta homogeneidad.

Se sintetizaron partículas $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ con diámetros promedio de 65.2 y 58.9 nm respectivamente, el tamaño disminuye al calcinar la muestra. Los análisis de composición elemental muestran que hay el doble de átomos de Co respecto a Cu. El valor de los subíndices x , y y z en $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ se calcularon los datos experimentales de los porcentajes atómico, por lo tanto, $0.42 \leq x \leq 1.66$, $0.71 \leq y \leq 3.27$ y $1.55 \leq z \leq 4.03$.

En los espectros de IR se observaron bandas de absorción del Co-O en 650 y Cu-O en 590 cm^{-1} . El análisis de los difractogramas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ muestra que los compuestos presentan heterogeneidad química y estructural ya que son una mezcla de fases cristalinas de los

óxidos CuO, Co₃O₄ y Cu_{0.76}Co_{2.24}O₄. El tamaño de cristalita de las muestras oscila entre los 8.17 y 99.6 Å, el tamaño de cristal aumenta cuando se calcinan las partículas.

El análisis XPS en las partículas permitió determinar que la composición elemental en la superficie es diferente a los porcentajes atómicos en función de la profundidad. En la superficie hay más átomos de oxígeno. Los estados de combinación de los Cu, Co y O son Cu¹⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Co³⁺ y O²⁻, formando diferentes óxidos con relación $\psi = O/CoCu$ entre $0.5 \leq \psi \leq 3$. Los óxidos con mayor participación en la superficie de las partículas son los que tienen una relación $\psi_{exp} = 2$, como CoO₂, CuO₂, Cu_{0.254}Co_{0.931}O_{2.394}-nc y Cu_{0.518}Co_{0.712}O_{2.883}-c* con 25 a 40 % de participación.

Los resultados de estimulación con diferentes longitudes de onda indican que ambos tipos de partículas son capaces de absorber energía electromagnética incidente y que la excitación de la estructura superficial puede incrementar la transferencia de cargas y la actividad fotocatalítica. Las partículas Cu_xCo_yO_z-c* presentan mayor absorción electromagnética en la región visible que el compuesto Cu_xCo_yO_z-nc, las energías E_{aλ} calculadas se encuentran en el intervalo de 0.05-7.4 eV. Para Cu_xCo_yO_z-nc E_g=3.6 y para Cu_xCo_yO_z-c* E_g=1.82.

La conductividad de las partículas aumenta con el incremento de la temperatura, comportándose como semiconductores. Las partículas de Cu_xCo_yO_z-nc conducen en el intervalo de 1x10⁻⁶ a 1x10⁻⁵ S/m y para la misma variable el compuesto Cu_xCo_yO_z-c* de 1x10⁻⁷ a 1x10⁻⁴ el cual presenta mayor movilidad electrónica reflejándolo en los valores obtenidos de conductividad. Las energías E_{aσ} calculadas se encuentran en el intervalo de 0.12-3.69 eV.

Se obtuvieron los materiales híbridos PFu/Cu_xCo_yO_z-nc y PFu/Cu_xCo_yO_z-c* usando un método criogénico novedoso para la conjugación de una fase sólida de naturaleza orgánica y una fase dispersa de índole inorgánica. Se analizaron los cambios en las propiedades físicas, químicas y optoelectrónicas antes y después de la unión organometálica. Los resultados muestran que el dopaje de PFu con Cu_xCo_yO_z (nc y c*) mejora las propiedades optoelectrónicas del polímero. Se observaron las siguientes mejoras:

Los sustratos de PFu tienen una alta sensibilidad a los estímulos eléctricos y las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ son partículas pequeñas, que en general, modificaron la morfología superficial, promovieron la formación de una red entre partículas y polímero. La inclusión permitió observar que los compuestos híbridos absorben más energía electromagnética que el PFu, como resultado de una absorción aditiva de la fracción sólida de naturaleza orgánica y la fase dispersa de índole inorgánica.

El compuesto PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ presentan mayor absorción electromagnética en la región visible; en segundo lugar, el compuesto PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ y el que absorbe en menor cantidad es PFu. Las energías $E_{a\lambda}$ calculadas se encuentran en el intervalo de 0.4-9.2 eV. Para PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ $E_g=2.23$ eV, para PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ $E_g=2.22$ eV y para PFu $E_g=2.5$ eV.

La conductividad de PFu se encuentra en el intervalo de 1×10^{-9} a 1×10^{-7} S/m, después de dopar la película con las partículas sin calcinar se observa que la movilidad electrónica incrementa y el compuesto PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-nc}$ conduce en el intervalo de 1×10^{-8} a 1×10^{-6} . El dopado de PFu con partículas calcinadas mejora aún más la movilidad de las cargas eléctricas y ahora el compuesto híbrido PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$ conduce en el intervalo de 1×10^{-5} a 1×10^{-4} S/m. Las energías $E_{a\sigma}$ calculadas se encuentran en el intervalo de -1.7-1.08 eV.

Al conjugar las partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ (nc y c^*) con las películas de PFu se rompe el balance electrónico, propiciando cambios de estados redox, la inyección de electrones genera reducción y una conductividad tipo p y la extracción de electrones oxidación y conductividad tipo n, aumentado así la cantidad de portadores de carga y en consecuencia la conductividad cambia hasta 4 órdenes de magnitud como se ve al comparar PFu con PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$.

Los materiales desarrollados exhiben propiedades de movilidad de cargas eléctricas óptimas, pero adicionalmente responden a estímulos de radiación electromagnética en UV y visible. El material que presenta mejores propiedades optoelectrónicas fue la combinación PFu/ $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-c}^*$, la calcinación de las partículas causó una restructuración de las propiedades, físicas, químicas y optoelectrónicas de las partículas permitiendo una interacción sinérgica de



ambos materiales. Por lo tanto, el Polifurano electro activado con partículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ (nc y c*) tienen potencial para su aplicación en dispositivos foto-estimulados.

REFERENCIAS

- [1] Armour M., Davies A.G., Upadhyay J., Wassermann A., 1967. Colored electrically conducting polymers from furan, pyrrole, and thiophene. *Journal of Polymer Science: PMT A-1* 5, 1527-1538.
- [2] Olayo M. G., Zúñiga R., González-Salgado F., Gómez L. M., González-Torres M., Basurto R., Cruz G. J., 2017. Structure and morphology of plasma polyfuran particles. *Polym. Bull.* Doi: 74(4), 1253-1266.
- [3] Yin M., Wu C.-K., Lou Y., Burda C., Koberstein J.T., Zhu Y., O'Brien S., 2005. Copper oxide nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* 9:127:26, 9507.
- [4] Lanje A. S., Sharma S.J., Pode R.B., Ningthoujam R.S., 2010. Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles. *Advances in Applied Science Research* 1(2), 36-40.
- [5] Lagunas A., Jimeno C., Font D., Solá L., Pericás M.A., 2006. Mechanistic studies on the conversion of dicobalt octacarbonyl into colloidal cobalt nanoparticles. *Langmuir* 22, 3823-3829.
- [6] Nguyen-Tri P., Anh Nguyen T., Carriere P., Ngo Xuan C., 2017. Nanocomposite coatings: preparation, characterization, properties, and applications, Review Article. *Hindawi International Journal of Corrosion*, Article ID 4749501, 19. 10.1155/2018/4749501.

- [7] Delgado K., Quijada R., Palma R., Palza H., 2011. Polypropylene with embedded copper metal or copper oxide nanoparticles as a novel plastic antimicrobial agent. *Letters in Applied Microbiology* 53, 50–54.
- [8] Benvenuti F., Raspolli Galletti A.M., Carlinit C., Sbrana G., 1996. Synthesis, structural characterization and electrical properties of highly conjugated soluble poly(furan)s*. *Polymer* 38:19, 4973-4982.
- [9] Sreelekha K., Subramanyam D., Reddy A., Murali G., Ramu S., Rahul Varma K., Vijayalakshmi R.P., 2016. Structural, optical, magnetic and photocatalytic properties of Codoped CuS diluted magnetic semiconductor nanoparticles. *Applied Surface Science*, 378, 330–340.
- [10] Pal J., Chauhan P., 2010. Study of physical properties of cobalt oxide (Co_3O_4) nanocrystals. *Materials characterization* 61, 575–579.
- [11] Devadoss I., Muthukumar S., 2015. Influence of Cu doping on the microstructure, optical properties and photoluminescence features of $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}$ nanoparticles. *Physica E*, 72, 111–119
- [12] Morton O., 2006. Solar Energy: A New Day Dawning? Silicon valley sunrise. *Nature*, 443, 19.
- [13] Panwar N.L., Kaushik S.C., Kothari S., 2011. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 1513–1524.
- [14] Kannan N., Vakeesan D., 2016. Solar energy for future world: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 1092–1105.
- [15] ASTM G173-03 Reference Spectra Derived from SMARTS v. 2.9.2.

- [16] Dong Y. S., Lin P. H., Wang H. X., 2010. Electroplating preparation of $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ graded composite coatings using a rotating cathode. *Surface and Coatings Technology*, 200, 11,3633–3636.
- [17] Chen H., Ginzburg V.V., Yang J., Yanga Y., Liua W., Huang Y., Dua L., Chena B., 2016. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications. *Progress in Polymer Science* 59 41–85.
- [18] Indulal C. R., Kumar G. S., Raveendran R., Vaidyan A. V., 2011. Dielectric and optical band gap studies of Cobalt-Manganese oxide nanoparticles at different temperatures. The 4th IEEE International Nano Electronics Conference, Tao-Yuan, 1-2. DOI: 10.1109/INEC.2011.5991677.
- [19] Thangeeswari T., Tresa George A., Arun Kumar A., 2016. Optical Properties and FTIR Studies of Cobalt Doped ZnO Nanoparticles by Simple Solution Method. *Indian Journal of Science and Technology*, 9. Doi: 10.17485/ijst/2016/v9i1/85776
- [20] De Koninck M., Poirier S.-C., Marsan B., 2006. $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ used as bifunctional electrocatalyst. *Journal of The Electrochemical Society* 153, A2103. 153. L34-L34. Doi: 10.1149/1.2374937.
- [21] Volkova G.G., Yurieva T.M., Plyasova L.M., Naumova M.I., Zaikovskii V.I., 2000. Role of the Cu–Co alloy and cobalt carbide in higher alcohol synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 158, 389–393.
- [22] Beekman M., Salvador J., Shi X., Nolas G.S., Yang J., 2010. Characterization of delafossite-type CuCoO_2 prepared by ion exchange. *Journal of Alloys and Compounds*, 489, 336–338.
- [23] Singh D.J., 2007. Electronic and thermoelectric properties of CuCoO_2 : density functional calculations. *Physical Review B*, 76 085110.

- [24] Le T.-H., Kim Y., Yoon H., 2017. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. *Polymers*, 9, 150. Doi: 10.3390/polym9040150
- [25] Maissel L.I., Glang R., 1970. *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill, New York, USA.
- [26] Kumar A., Sharma K., Dixit A.R., 2019. A review of the mechanical and thermal properties of graphene and its hybrid polymer nanocomposites for structural applications. *Journal of Materials Science. J. Mater. Sci.*, 54: 5992. Doi: 10.1007/s10853-018-03244-3.
- [27] Hess P.H., Parker Jr. P.H. 1966 Polymers for stabilization of colloidal cobalt particles. *Journal of Applied Polymer Science*, 10, 1915-1927.
- [28] Mamunya Ye.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V., 2002. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *European Polymer Journal*, 38 (2002) 1887–1897.
- [29] Zois H., Apekis L., Mamunya Ye.P. 2003. Dielectric properties and morphology of polymer composites filled with dispersed iron. *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 3013–3020.
- [30] Boiteux G., Mamunya Ye.P., Lebedev E.V., Boullanger C, Cassagnau P., Adamczewski A., Seytre G., 2007. From conductive polymer composites with controlled morphology to smart materials. *Synthetic Metals*, 157, 1071–1073.
- [31] Won J.O., Kang Y.S. Jung B.S., Yoon Y.S., 2004. Composite polymers containing nanometer-sized metal particles and manufacturing method thereof. Patent No.: US 6,712,997 B2. Appl. No.: 09/840,138.
- [32] Black D., Salaoru I., Shashi P., 2011. Fabrication of photovoltaic devices using novel organic polymer/nanostructure blends. *MRS Proceedings*. *MRS Proceedings*, 1303. Doi: 10.1557/opl.2011.403.

- [33] Black D., Shashi P., 2011. Photoconductivity measurements of organic polymer/nanostructure blends. *MRS Proceedings*, 1270. Doi: 10.1557/PROC-1270-GG04-09.
- [34] Salaoru I., Shashi P., 2008. Bistability in electrically writable non-volatile polymer memory devices. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1114. Doi: 10.1557/PROC-1114-G12-09.
- [35] Black D., Shashi P., Salaoru I., 2010. Ferroelectric nanoparticles in polyvinyl acetate (PVAc) matrix—A method to enhance the dielectric constant of polymers. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2, 41-45.
- [36] Pavlov B., Terrentiev A., 1970. *Curso de Química Orgánica traducido por Victoria Valdez Mendoza Editorial Mir. Moscú*, pp 471.
- [37] Peter K., Vollhardt C., 1994. *Química Orgánica*. Barcelona: Ediciones Omega S.A. ISBN 84-282-0882-4.
- [38] Wijeratne K., Ail U., Brooke R. Vagin M., Liu X., Fahlman M., Crispin X. 2018 Bulk electronic transport impacts on electron transfer at conducting polymer electrode-electrolyte interfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, ISSN 0027-8424, E-ISSN 1091-6490, no 7, pp. 11899-11904.
- [39] Zúñiga R., Cruz G.J., Olayo M.G., Sánchez-Mendieta V., Gómez, L.M. González-Torres M., González-Salgado F., Morales J., 2015. Synthesis and superficial characterization of plasma polyfuran thin films. *Polym. Bull.* 72, 839–850.
- [40] Bredas J.L.; Street G.B, 1985. Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res.*, 18, 309–315.

- [41] Ravichandran R.; Sundarrajan S.; Venugopal J.R., Mukherjee S., Ramakrishna S., 2010. Applications of conducting polymers and their issues in biomedical engineering. *J. R. Soc. Interface*, 7, S559–S579.
- [42] Stafström S., Chao K.A., 1984. Polaron-bipolaron–soliton doping in polyacetylene. *Phys. Rev. B*, 30, 2098–2103.
- [43] Chiang C. K., Fincher Jr. C. R., Park Y. W., Heeger A. J, Shirakawa H., Louis E. J., Gau S. C., MacDiarmid A.G., 1978. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 40, 1472.
- [44] Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J., 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 0, 578-580.
- [45] Saxena V., Malhotra B.D., Menon R., 2002. Charge transport and electrical properties of doped conjugated polymers. In *Handbook of Polymers in Electronics*; Malhotra, B.D., Ed.; Rapra Technology Limited: Shrewsbury, Shropshire, UK, pp. 3–65. 28.
- [46] Su W.P., Schrieffer J.R., Heeger A.J., 1979. Solitons in polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 42, 1698–1701.
- [47] Uribe M., Mehrenberger P.Y., 1996. Los polímeros–síntesis, caracterización, degradación y reología. IPN, México 1ra ed., pp 7-47. ISBN 968-7724-22-6.
- [48] Liberal I., Engheta N., 2017. Near-zero refractive index photonics. *Nature Photonics*, 11, 149-158.
- [49] Iovine R., La Spada L., Vegni L., 2013. Nanoparticle device for biomedical and optoelectronics applications. *Advances in Nanoparticles. The International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering*, 32,5. Doi:1596-1608. 10.1108/COMPEL-03-2013-0105.

- [50] Kandalkar S.G., Dhawale D.S., Kim C.-K., Lokhande C.D., 2010. Chemical synthesis of cobalt oxide thin film electrode for supercapacitor application. *Synthetic Metals*, 160, 1299–1302.
- [51] Shaheen S.E., Ginley D.S., Jabbour G.E., 2005. Organic-based photovoltaics. Toward low-cost power generation. *Materials Research Society Bulletin*, 30, 10–19.
- [52] Tiwari A.N., Pandya D.K., Chopra K.L., 1985. Electrical and optical properties of single-phase CuInS_2 films prepared using spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 130, 217-230.
- [53] Duan D., You X., Liang J., Liu S., Wang Y., 2015. Carbon supported Cu-Pd nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cells. *Electrochimica Acta* 176, 1126–1135.
- [54] Kandalkar S. G., Lokhande C.D., Mane R.S., Sung-Hwan H., 2007. A non-thermal chemical synthesis of hydrophilic and amorphous cobalt oxide films for supercapacitor application. *Applied Surface Science*, 253, 3952–3956.
- [55] Shinde V.R., Mahadik S.B., Gujar T.P., Lokhande C.D., 2006. Supercapacitive cobalt oxide (Co_3O_4) thin films by spray pyrolysis. *Applied Surface Science*, 252, 7487–7492.
- [56] Agilandeswari K., Rubankumar A., 2016. Synthesis, characterization, optical, and magnetic properties of Co_3O_4 nanoparticles by quick precipitation. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry* 46:4, 502-506. Doi:10.1080/15533174.2014.988807.
- [57] Gulino A, Dapporto P, Rossi P, Fragala I., 2003. A novel self-liquid MOCVD precursor for Co_3O_4 thin films. *Chem. Mater.*, 15, 3748–3752.
- [58] Farhadi S., Safabakhsh J., Zaringhadam P., 2013. Synthesis, characterization, and investigation of optical and magnetic properties of cobalt oxide (Co_3O_4) nanoparticles. *J. Nanotechnol. Chem.* 3:69. Doi:10.1186/2193-8865-3-69.

- [59] Yang H., Ouyang J., Tang A., Xiao Y., Li X., Dong X., Yu Y., 2006. Electrochemical synthesis and photocatalytic property of cuprous oxide nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 41, 1310–1318.
- [60] Lin H-H., Wang C.-Y., Shih H. C., Chen J.-M., Hsieh C.-T., 2004. Characterizing well-ordered CuO nanofibrils synthesized through gas-solid reactions. *J. Appl. Phys.*, 95, 5889.
- [61] Gan Z. H., Yu G. Q., Tay B. K., Tan C. M., Zhao Z. W., Fu Y. Q., 2004. Preparation and characterization of copper oxide thin films deposited by filtered cathodic vacuum arc. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37, 81–85.
- [62] Yin M., Wu C.-K., Lou Y., Burda C., Koberstein J. T., Zhu Y., O'Brien S., 2005. Copper oxide nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 9506-9511.
- [63] Sahai A., Goswami N., Kaushik SD, Tripathi S., 2016. Cu/Cu₂O/CuO nanoparticles: Novel synthesis by exploding wire technique and extensive characterization. *Applied Surface Science*, 390, 974–983. Doi 10.1016 / j.apsusc.2016.09.005.
- [64] Marsan B., Fradette N., Beaudoin G., 1992. Physicochemical and electrochemical properties of CuCo₂O₄ electrodes prepared by thermal decomposition for oxygen evolution. *J. Electrochem. Soc.*, 139:7, 1889-1896. Doi:10.1149/1.2069516.
- [65] Bonchev R., Zheleva T., Sevov S.C, 1990. Morphological and compositional characterization of copper–cobalt spinel made by mechanochemical reactions. *Chemistry of Materials*, 2, 93–95.
- [66] Gautier J.L., Trollund E., Ríos E., Nkeng P., Poillerat G., 1997. Characterization of thin CuCo₂O₄ films prepared by chemical spray pyrolysis. Study of their electrochemical stability by ex situ spectroscopic analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 428, 47–56.

- [67] Angelov S., Mehandjiev D., Piperov B., Zarkov V., Terlecki-Baričević A., Jovanović D., Jovanović Z., 1985. Carbon monoxide oxidation on mixed spinels $Cu_xCo_{3-x}O_4$ ($0 < x < 1$) in the presence of sulphur compounds. *Applied Catalysis*, 16, 431–437.
- [68] Amri A., Duan X.F., Yin C.-Y., Jiang Z.-T., Mahbubur Rahman M., Pryora T., 2013. Solar absorptance of copper–cobalt oxide thin film coatings with nano-size, grain-like morphology: Optimization and synchrotron radiation XPS studies. *Applied Surface Science*, 275, 127–135.
- [69] Amri A, Jiang Z.-T., Zhao X., Xie Z., Yin C.-Y., Ali N., Mondinos N., Mahbubur Rahman M., Habibi D., 2014. Tailoring the physicochemical and mechanical properties of optical copper–cobalt oxide thin films through annealing treatment. *Surface & Coatings Technology*, 239, 212–221.
- [70] Murali K.R., Balasubramanian M., 2013. Properties of $CuAlO_2$ thin films deposited by polyacrylamide gel route. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 16, 38-42.
- [71] Chen H.Y., Fu G.W., 2014. Influences of post-annealing conditions on the formation of delafossite- $CuFeO_2$ thin films. *Appl. Surf. Sci.*, 288, 258-64.
- [72] Xu J., Yang H., Fu W., Du K., Sui Y., Chen J., Zeng Y., Li M., Zou G., 2007. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method. *Journal of Magnetism and Materials*, 309, 307-311.
- [73] Durães L., Costa B.F.O., Vasques J., Campos J., Portugal A., 2005. Phase investigation of as-prepared iron oxide/hydroxide produced by sol–gel synthesis. *Materials Letters*, 59, 859-863.
- [74] Kakehi Y., Satoh K., Yotsuya T., Masuko K., Yoshimura T., Ashida A., 2009. Optical and electrical properties of $CuScO_2$ epitaxial films prepared by combining two-step deposition and post-annealing techniques. *J. Cryst. Growth.*, 311, 1117-1122.

- [75] Vanaja K.A., Bhatta U.M., Ajimcha R.S., Jayalekshmi S., Jayaraj M.K., 2008. p-AgCoO₂/n-ZnO heterojunction diode grown by RF magnetron sputtering. Bull. Mater. Sci., 31, 753-758.
- [76] Nagarajan R., Draeseke A.D., Sleight A.W., Tate. J., 2001. P-type conductivity in CuCr_{1-x}Mg_xO₂ films and powders. J. Appl. Phys., 89, 8022-8025.
- [77] Lin Y.-S., Huang Y.-H, Huang W.-C, 2015. The formation of CuO nano-wire structures to enhance the optoelectronic properties of Al doped ZnO layers. Vacuum, 122, 143-146.
- [78] Li D., Hu J., Wu R., Lu J.G., 2010. Conductometric chemical sensor based on individual CuO nanowires. Nanotechnology, 21, 485502 (6 pp).
- [79] Aliahmad M., Moghaddam N.N., 2013. Synthesis of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles. Materials Science-Poland, 31, 264-268.
- [80] Bayat S., Ghanbari D., Salavati-niasari M., 2016. Pechini synthesis of Co₂SiO₄ magnetic nanoparticles and its application in photo-degradation of azo dyes. Journal of Molecular Liquids, 220, 223–231.
- [81] Pechini, M.P., 1967. US Patent No. 3,330,697.
- [82] Wang Q., Chang Q., Wang Y., Wang X., Zhou J.-Z., 2016. Ultrafine CoAl₂O₄ ceramic pigment prepared by Pechini-sacrificial agent method. Materials Letters, 173, 64–67.
- [83] Sun Y.-P., Li X.-Q., Zhang W.-X., Wang, P.H., 2007. A method for preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. Colloids and surfaces a: Physicochem. Eng. Aspects, 308, 60-66.
- [84] Yuvakkumar R., Elango V., Rajendran V. Kannan N., 2011. Preparation and characterization of zero valent iron nanoparticles. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 6, 1771-1776.

- [85] Dragieva I.D., Stoynov Z.B., Klabunde K.J. 2001, Synthesis of nanoparticles by borohydride reduction and their applications. *Scripta mater*, 44, 2187–2191.
- [86] Ramani T., Prasanth K.L., Sreedhar B., 2015. Air stable colloidal copper nanoparticles synthesis, characterization and their surface-enhanced Raman scattering properties. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 77, 65-71.
- [87] Alexandrescu R., Morjan I., Scarisoreanu M., Birjega R., Popovici E., Soare I., Gavrila-Florescu L., Voicu I., Sandu I., Dumitrache F., Prodan G., Vasile E., Figgemeier E., 2007. Structural investigation on TiO₂ and Fe-doped TiO₂ nanoparticles synthesized by laser pyrolysis. *Thin Solid Films*, 515, 8438-8445.
- [88] Glavee G. N., Klabunde K. J., Sorensen C. M., Hadjipanayis G. C., 1993. Sodium borohydride reduction of cobalt ions in nonaqueous media. Formation of ultrafine particles (nanoscale) of cobalt metal *Inorganic Chemistry*, 32 (4), 474-477. Doi:10.1021/ic00056a022.
- [89] Glavee G. N., Klabunde K.J., Sorensen C.M., Hadjapanayis G.C., 1992. Borohydride reductions of metal ions. A new understanding of the chemistry leading to nanoscale particles of metals, borides, and metal borates *Langmuir*, 8(3), 771-773. Doi: 10.1021/la00039a008.
- [90] Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., 2001. *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw-Hill/interamericana de España, S.A.U. Aravaca Madrid, 577-605.
- [91] Yacamán M.J., Gasga J.R., 1998. *Microscopía Electrónica una visión del microcosmos*. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología Fondo de Cultura Económica. México, 34-9939 y 87-89.

- [92] Vázquez G., Echeverría O., 2000. Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas. Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ciencias, Fondo de Cultura Económica. México D.F. 17-90.
- [93] Cosslett V.E., Nixon W.C., 1960. X-ray microscopy. Cambridge University Press. Nixon.
- [94] Nyquist R.A., Kagel R.O., 1971. Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Academic Press, New.
- [95] Silverstein R., 2005. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7a. Ed. Wiley. Estados Unidos de América, 175.
- [96] Ahmad A., Awan G. H., Aziz S., 2009. Synthesis and applications of TiO₂ nanoparticles, Pakistan Engineering Congress, 70th Annual Session Proceedings, 404-412.
- [97] Scherrer P., 1918. Göttinger Nachrichten Gesell., Vol. 2, 98.
- [98] Patterson A.L. 1939. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. Phys. Rev., 56(10): 978–982. Doi:10.1103/PhysRev.56.978.
- [99] Watts J.F., Wolstenholme J. 2003. An introduction to Surface Analysis by XPS and AES. Ed. John Wiley & Sons Ltd. Great Britain, 22.
- [100] Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Mullenberg G.E., 1979. Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy. Ed. Perkin Elmer Corporation. Physical Electronics Division. Estados Unidos de América. 9, 13.
- [101] González-Salgado F., Olayo, M.G. García-Rosales G., Gómez L.M., González-Torres M., Cruz G.J., 2016. Electromagnetic absorption and conductivity of organometallic TiO_x-Py plasma compounds. Appl. Phys. A., 122:545.
- [102] Cruz G.J., Olayo M.G., López O.G., Gómez L.M., Morales J., Olayo R., 2010. Nanospherical particles of polypyrrole synthesized and doped by plasma. Polymer, 51, 4314-4318.

- [103] Gaddsdén J.A., 1975. Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds, 1st ed., Butterworth, London.
- [104] Nyquist R.A., Kagel R.O., 1971. Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Academic Press, New York.
- [105] Kooti M., Matouri L., 2010. Fabrication of Nanosized Cuprous Oxide Using Fehling's Solution. *Transaction F: Nanotechnology* 17, 73-78.
- [106] Lin H.-K., Chiu H.-C., Tsai H.-C., Chien S.-H., Wang C.-B., 2003. Synthesis, characterization and catalytic oxidation of carbon monoxide over cobalt oxide. *Catalysis Letters* 88, 169-174.
- [107] Pejova B., Isahi A., Najdoski M., Grozdanov I., 2001. Fabrication and characterization of nanocrystalline cobalt oxide thin films. *Materials Research Bulletin*, 36, 161–170.
- [108] Schumacher L.C., Holzhueter I.B., 1990. Semiconducting and electrocatalytic properties of sputtered cobalt oxide films. *Electrochimica Acta*, 35, 975-1990.
- [109] Singh A.K., (ed.), 2005. *Advanced X-ray Techniques in Research and Industries*, los Pr Inc, ISBN 1586035371
- [110] Chernov A. A., 1984. *Modern Crystallography III. Cristal Growth*. Springer-Verlag. Berlin.
- [111] Cruz G. J., Palacios J. C., Olayo M. G., Morales J., Olayo R. 2004. Conductivity of layer and matrix polyaniline–silver–copper composites by plasma. *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 1031–1036.
- [112] Palacios J. C., Olayo M. G., Cruz G. J., Morales J., Olayo R. 2002. Plasma formation of polymer-metal composites. *International Journal of Polymeric Materials*, 51, 529-536.

PRODUCCIÓN ACADÉMICA

ARTÍCULOS PUBLICADOS

1. Ma. Rosario Mejía-Cuero, Elena Colín-Orozco, Guillermo J. Cruz, Lidia Ma. Gómez, Maribel González-Torres, J. Cuauhtémoc Palacios, Ma. Guadalupe Olayo. (2019). **Bimetallic CoOy–CuOx Particles in Polyfuran Films, Electromagnetic Absorption and Electric Conductivity.** J Inorg Organomet Polym 29: 676. <https://doi.org/10.1007/s10904-018-1041-2>.
2. M. González-Torres, M. G. Olayo, L. M. Gómez, J. Morales, R. Olayo, R. Ramírez, F. G. Flores, M. R. Mejía-Cuero, G. J. Cruz. (2019). **Chemical interactions of heparin in porous polypyrrole, an example of drug–carrier destructive interaction.** Polymer Bulletin. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02751-w>.
3. Lidia Ma. Gómez, Ma. Guadalupe Olayo, Maribel González-Torres, Juan Morales, Roberto Olayo, Ma. Rosario Mejía-Cuero, Guillermo J. Cruz. (2018). **Synthesis of Hybrid Aminated Polymers with Ag Sensitive to Electromagnetic Pulses, as Potential Inhibitors or Stimulators of Cell Growth in the Central Nervous System.** J Inorg Organomet Polym 28: 2742. <https://doi.org/10.1007/s10904-018-0946-0>.

ARTÍCULOS ENVIADOS

1. M.R. Mejía-Cuero E. Colín-Orozco, G.J. Cruz, J.C. Palacios, L.M. Gómez, M. González-Torres, M.G. Olayo. (2019). **Bimetallic Cu and Co oxide particles, electromagnetic absorption and electric conductivity.** Bulletin of Materials Science.

CONGRESOS NACIONALES

XXXI Congreso Nacional de la sociedad Polimérica de México, A.C. Realizado del 14-18 de Octubre de 2018, Puebla, Puebla.

1. María del Rosario Mejía Cuero, Guillermo Jesús Cruz, Elena Colín-Orozco, J. Cuauhtémoc Palacios, Lidia Ma. Gómez, Maribel González-Torres, Erwin Alejandro González-Beltran y María Guadalupe Olayo. **Crio-liofilización de Polifurano con partículas de CuxCoyOz para incrementar la absorción electromagnética.**
2. Erwin Alejandro González-Beltran, María Guadalupe Olayo, Elena Colín-Orozco, María del Rosario Mejía-Cuero, Maribel González-Torres, Lidia María Gómez, J. Cuauhtémoc Palacios, Fernando Gabriel Flores Nava, Rosario Ramírez Segundo y Guillermo Jesús Cruz. **Interacción opto-electrónica de polipirrol con partículas de carbonato de bario.**
3. Maribel González-Torres, María Guadalupe Olayo, Lidia María Gómez, María del Rosario Mejía-Cuero, Karla Serafín-Díaz, Edgar O. Pérez-Gómez, Juan Morales, Roberto Olayo y Guillermo Jesús Cruz. **Comparación de interacciones superficiales de dapsona con polímeros biocompatibles**
4. Rosario Ramírez, María Guadalupe Olayo, J. Cuauhtémoc Palacios, Fernando G. Flores, Maribel González-Torres, Lidia Ma. Gómez, Elena Colín-Orozco, María del Rosario Mejía-Cuero, Erwin A. González-Beltran y Guillermo Jesús Cruz. **Fibras electrohiladas de óxido de polietileno.**
5. Lidia Ma. Gómez, Guillermo Jesús Cruz, Maribel González-Torres, Ma. del Rosario Mejía-Cuero, Juan Morales, Roberto Olayo y María Guadalupe Olayo. **Recubrimientos de polianilina sobre titanio sensibles a campos electromagnéticos.**
6. Karla Serafín-Díaz, María Guadalupe Olayo, Genoveva García-Rosales, Edgar O. Pérez, Maribel González-Torres, Lidia Ma. Gómez, María del Rosario Mejía Cuero y Guillermo Jesús Cruz. **Hibridación de politiofeno con TiO_2 para incrementar la absorción electromagnética del polímero en la región UV.**

7. Edgar O. Pérez-Gómez, Guillermo Jesús Cruz, Genoveva García-Rosales, Maribel González-Torres, Karla Serafín Díaz, María del Rosario Mejía-Cuero, Lidia María Gómez y María Guadalupe Olayo. **Polimerización de etanol para obtener polietileno oxidado potencialmente biodegradable.**
8. Fernando Gabriel Flores-Nava, Elena Colín-Orozco, Guillermo Jesús Cruz, J. Cuauhtémoc Palacios, Rosario Ramírez, María del Rosario Mejía-Cuero, Lidia María Gómez, Maribel González-Torres y María Guadalupe Olayo. **Fibras electrohiladas de partículas de polipirrol dispersas en ácido poliláctico.**

XXVIII Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN. Realizado en Noviembre de 2018 en el Centro Nuclear de México.

1. Ma. Rosario Mejía-Cuero, Guillermo J. Cruz, Elena Colín-Orozco, J. Cuauhtémoc Palacios, Lidia Ma. Gómez, Maribel González-Torres, Erwin A. González-Beltran, Edgar O. Pérez Gómez, Karla Serafín Díaz, y Ma. Guadalupe Olayo. **Respuesta electromagnética de polifurano funcionalizado con partículas de CuxCoyOz.**
2. Maribel González-Torres, María Guadalupe Olayo, Lidia María Gómez, Erwin Alejandro González-Beltran, María del Rosario Mejía-Cuero, Edgar O. Pérez Gómez, Karla Serafín Díaz, Juan Morales Corona, Roberto Olayo, Guillermo Jesús Cruz. **Comparación de interacciones de PAI/I y PAn/I con Dapsona a diferentes profundidades.**
3. Fernando Gabriel Flores Nava, Elena Colín-Orozco, Guillermo Jesús Cruz, J. Cuauhtémoc Palacios, Rosario Ramírez, Ricardo Valdivia, María del Rosario Mejía-Cuero, Erwin A. González-Beltran, Lidia Ma. Gómez, Maribel González-Torres y María Guadalupe Olayo. **Morfología de fibras electrohiladas de PPy/PLA obtenidas variando la distancia entre electrodos.**
4. Rosario Ramírez, J. Cuauhtémoc Palacios, María Guadalupe Olayo, Fernando Gabriel Flores Nava, Maribel González-Torres, Lidia Ma. Gómez, Elena Colín-Orozco, María del

Rosario Mejía-Cuero, Ricardo Valdivia, Erwin A. González-Beltran y Guillermo Jesús Cruz.

Fibras binarias electrohiladas de óxido de polietileno transportadoras de polianilina.

5. Erwin Alejandro González-Beltran, María Guadalupe Olayo, Elena Colín-Orozco, María del Rosario Mejía-Cuero, Maribel González-Torres, Karla Serafín Díaz, Edgar O. Pérez Gómez, Fernando Gabriel Flores Nava, Rosario Ramírez Segundo y Guillermo Jesús Cruz.

Compuestos híbridos de polipirrol con partículas tipo witherita: Análisis opto-eléctrico.

6. Karla Serafín-Díaz, María Guadalupe Olayo, Genoveva García-Rosales, Edgar O. Pérez, Maribel González-Torres, Lidia Ma. Gómez, María del Rosario Mejía Cuero, Erwin Alejandro González-Beltran y Guillermo Jesús Cruz. **Absorción electromagnética y conductividad de politiofeno sintetizado por plasma.**

7. Edgar O. Pérez-Gómez, Guillermo Jesús Cruz, Genoveva García-Rosales, Maribel González-Torres, Karla Serafín Díaz, María del Rosario Mejía-Cuero, Erwin Alejandro González-Beltran y María Guadalupe Olayo. **Polietilenos oxidados potencialmente biodegradables sintetizados por plasma a partir de etanol y etilenglicol.**

XXVII Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN. Realizado del 4-6 de diciembre de 2017 en el Centro Nuclear de México.

1. María del Rosario Mejía Cuero, Elena Colín Orozco, J. Cuauhtémoc Palacios González, Guillermo Jesús Cruz Cruz, Lidia María Gómez Jiménez, Maribel González Torres y María Guadalupe Olayo González. **Absorción electromagnética y conductividad eléctrica de partículas de CoOy en películas de polifurano.**
2. Karla Serafín Díaz, Ma. Guadalupe Olayo, Genoveva García-Rosales, Edgar O. Pérez, Maribel González-Torres, Lidia Ma. Gómez, Ma. del Rosario Mejía, Guillermo J. Cruz. **Polythiophene nano and microparticles synthesized by plasma**
3. Edgar O. Pérez Gómez, Guillermo J. Cruz, Genoveva García-Rosales, Karla Serafín Díaz, Ma. del Rosario Mejía, Maribel González-Torres, Lidia Ma. Gómez, Ma. Guadalupe Olayo **Synthesis by plasma of oxidized polyethylene from etanol.**

4. Erwin A. González-Beltrán, Ma. Guadalupe Olayo, Elena Colín-Orozco, Ma. Rosario Mejía Cuero, Maribel González-Torres, Lidia Ma. Gómez, J. Cuauhtémoc Palacios, Guillermo J. Cruz. **Flow of polypyrrole microparticles in insulin needle capillaries.**

XXVI Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN de diciembre de 2016 en el Centro Nuclear de México.

1. María del Rosario Mejía Cuero, Elena Colín Orozco, J.C. Palacios González, María Guillermo Jesús Cruz Cruz Lidia Ma. Gómez Maribel González-Torres, Francisco González Salgado y Guadalupe Olayo González. **Propiedades morfológicas y estructurales de partículas de CuO_x para aplicación en dispositivos fotovoltaicos.**

Congreso Nacional de Estudiantes de Energías Renovables CNEER-2016, del 8-10 de noviembre 2016, Temixco, Morelos, México.

1. María del Rosario Mejía Cuero, Elena Colín Orozco, J.C. Palacios González, María Guadalupe Olayo González y Guillermo Jesús Cruz Cruz. **Análisis comparativo de la morfología y estructura de partículas de CuO_x y CoO_x y CuO_x-CoO_x.**
2. Erwin A. González-Beltrán, Elena Colín Orozco, J.C. Palacios González, María del Rosario Mejía Cuero y Ricardo Valdivia Barrientos. **Influencia del agente dispersante en el tamaño de las nanopartículas de BaO₂: Análisis morfológico y estructural.**

CONGRESOS INTERNACIONALES

10th ECNP CONFERENCE -2018. Realizado del 3- 5 de Octubre 2018, San Sebastian, España.

1. María del Rosario Mejía Cuero, Elena Colín Orozco, Guillermo Jesús Cruz Cruz, Cuauhtémoc Palacios González, Lidia María Gómez Jiménez, Maribel González Torres and María Guadalupe Olayo González. **Conductivity and electromagnetic absorption of polyfuran films functionalized with Cu_xCo_yO_z particles.**



XV Simposio Latinoamericano de Polímeros y XIII Congreso Iberoamericano de Polímeros. Realizado del 23 al 27 de Octubre de 2016, Cancún, Riviera Maya, México.

1. María del Rosario Mejía Cuero, Elena Colín Orozco, María Guadalupe Olayo González, Guillermo Jesús Cruz Cruz, Ricardo Valdivia Barrientos, J. Cuauhtémoc Palacios González, Ivan Martínez Cienfuegos.

COLOQUIOS

Primera Edición del Coloquio de Investigación en Ingeniería y el 10° Curso-Taller “Temas actuales en ciencia del agua”. Realizado del 24 al 26 de octubre de 2018, Toluca Estado de México.

1. María del Rosario Mejía Cuero, Elena Colín Orozco, Cuauhtémoc Palacios González, Guillermo Jesús Cruz Cruz, María Guadalupe Olayo González, Maribel González Torres, Lidia María Gómez Jiménez, Rosario Ramiírez Segundo, Fernando G. Flores y Erwin A. González-Beltrán. **Absorción Electromagnética de Polifurano dopado con partículas de CuOx.**

FIUAEM 2016, Coloquio de Doctorantes en Ciencias de la Ingeniería. Realizado del 11-13 de Mayo de 2016, Toluca Estado de México.

1. María del Rosario Mejía Cuero, Elena Colín Orozco, J. Cuauhtémoc Palacios González, Guillermo Jesús Cruz Cruz, María Guadalupe Olayo González. **Análisis morfológico y estructural de partículas bimetálicas CoCu.**