

Síntesi i estudi de les propietats de fotoluminiscència de nanoestructures de sulfur de cadmi

Autor/s: Marcos Rosado Iglesias

Director/es: Emma Rossinyol, Eva Pellicer

Especialitat: Materials

Any Acadèmic: 2008/2009



Universitat Autònoma de Barcelona

Juliol 2009

Les sotasignades FAN CONSTAR que el present treball de final de carrera, que porta per títol:

Síntesi i estudi de les propietats de fotoluminiscència de nanoestructures de sulfur de cadmi

i que presenta en **Marcos Rosado Iglesias** per a optar al títol d'Enginyer de Materials per la Universitat Autònoma de Barcelona, ha estat realitzat en aquesta universitat sota la seva direcció, i que tots els resultats presentats i l'anàlisi corresponent són fruit de la investigació realitzada per l'esmentat candidat.

I per a que se'n prengui coneixement i als efectes que correspongui, signen aquest certificat.

Dra. Emma Rossinyol

Investigadora postdoctoral

Servei de Microscòpia

Universitat Autònoma de Barcelona

Dra. Eva Pellicer

Investigadora postdoctoral

Grup de Física de Materials II, Dept. Física

Universitat Autònoma de Barcelona

Juliol 2009

CONTINGUTS

1.-Introducció	5
1.1.-Objectius.....	8
2.-Metodologia experimental	9
2.1.-Síntesi de la sílice mesoporosa i les rèpliques de sulfur de cadmi.....	9
2.2.- Microscòpia electrònica.....	12
2.2.1.-Microscopi electrònic de rastreig.....	12
2.2.2.-Microscopi electrònic de transmissió.....	14
2.3.-Microscopi òptic làser confocal.....	15
2.4.-Difracció de raigs X.....	17
3.-Resultats i discussió	19
3.1.-Caracterització dels motlles de sílice mesoporosa sintetitzats i del precursor híbrid.....	19
3.2.-Caracterització de sulfur de cadmi comercial.....	20
3.2.1.-Caracterització estructural.....	20
3.2.2.-Propietats de fotoluminiscència.....	23
3.3.-Caracterització de les rèpliques de sulfur de cadmi sintetitzades en motlle d'òxid de silici SBA-15.....	23
3.3.1.-Caracterització estructural.....	23
3.3.2.-Propietats de fotoluminiscència.....	27

Juliol 2009

3.4.-Caracterització de les rèpliques de sulfur de cadmi sintetitzades en motlle d'òxid de silici SBA-16.....	29
3.4.1.-Caracterització estructural.....	29
3.4.2.-Propietats de fotoluminiscència.....	33
3.5.-Caracterització de les rèpliques de sulfur de cadmi sintetitzades en motlle d'òxid de silici KIT-6.....	34
3.5.1.-Caracterització estructural.....	34
3.5.2.-Propietats de fotoluminiscència.....	38
4.- Comparació i discussió.....	40
5.-Cost del projecte.....	42
6.-Conclusions.....	44
7.- Annex.....	45
REFERÈNCIES.....	46
RESUM.....	48

Juliol 2009

1.- Introducció

En els darrers anys, diversos camps científics com l'electrònica i la medicina, i diferents camps industrials, han evolucionat molt fent avenços importants en les seves investigacions on intervenen tot tipus de materials. La importància dels materials a escala reduïda és cada dia més important en aquests sectors, i és aquí on els materials nanoestructurats s'enduen tot l'interès.

Els nanomaterials es troben en una situació de plena expansió, gran quantitat d'estudis s'estan portant a terme per tal de descobrir nanomaterials amb propietats que, o bé són noves, o bé milloren respecte a les que s'observen massivament (en *bulk*). D'entre la gran quantitat de tipus de nanomaterials que ja existeixen o que es troben en fase d'estudi, els nanomaterials semiconductors en són una fracció important.

Els nanomaterials semiconductors han atret moltes activitats de recerca gràcies al fet que la seva dimensionalitat i mida en fa variar les propietats físiques, i permet el seu ús com a nanodispositius optoelectrònics i altres aplicacions d'interès^[1-4].


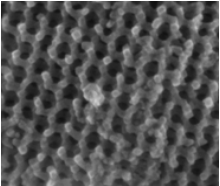
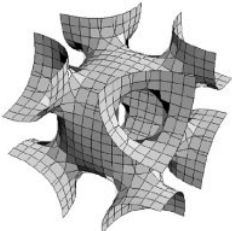
Les nanoestructures de semiconductors metàl·lics binaris del grup II són especialment atractives gràcies a les seves propietats òptiques no lineals^[5], propietats de fotoluminiscència^[6,7], efectes de mida quàntica^[8-10] i altres propietats físiques i químiques importants^[11]. La fotoluminiscència és la radiació òptica produïda per un material a causa de la transició d'un estat excitat a un estat fonamental. Quan un material és excitat per una font de radiació, passa d'un estat fonamental (estat de mínima energia) a un d'energia més elevada anomenat *estat excitat*. Quan el sistema es *relaxa*, l'energia absorbida pot ser emesa en forma de fotons, és a dir en forma de fotoluminiscència.

D'entre els compostos binaris semiconductors, el sulfur de cadmi (CdS) és representatiu del grup II per la banda prohibida (gap) d'energia ($E_g = 2.42$ eV) que presenta a temperatura ambient. Té un gran potencial d'aplicació en molts camps, com ara en dispositius fotoluminiscent i cel·les solars^[12-15]. L'ús de nanoestructures de CdS contribueix a augmentar de manera significativa les propietats de fotoluminiscència i el rendiment en les cel·les solars gràcies a la pròpia nanoestructuració del CdS en comparació amb el material massiu.

Juliol 2009

Hi ha diferents mètodes per sintetitzar CdS nano i microcristal·lí, com per exemple el mètode *microwave-solvothermal synthesis* ^[16,17], per via hidrotèrmica ^[18,19] i el mètode *surfactant-ligand co-assisting solvothermal method* ^[20].

En el nostre estudi sintetitzarem nanoestructures de CdS a partir del mètode del motlle rígid o *exo-nanocasting*^[21] utilitzant motlles de sílice mesoporosa amb diferents morfologies de porus. Els materials mesoporosos són aquells que presenten una estructura altament ordenada de porus. La mida dels porus es troba compresa entre 2 i 50 nm. Si el diàmetre de porus és inferior a 2 nm, aleshores es parla de materials microporosos, i si és major de 50 nm hom parla de materials macroporosos. Així mateix, la sílice mesoporosa es pot classificar segons el tipus de porus que formi (donant alguns exemples d'especial interès, Taula 1):

Sílice mesoporosa	Forma de porus	Grup espacial
SBA-15		P6mm (hexagonal)
KIT-6	 Imatge extreta de [22]	Ia3d (cúbic)
SBA-16 (<i>cage-like</i>)		Im3m (cúbic)

Taula 1. Diferents tipus de sílices mesoporoses

La sílice SBA-15 està formada per tubs cilíndrics, ordenats i disposats paral·lelament, mentre que la sílice KIT-6 presenta una estructura de porus que s'entrecreuen, cosa que

Juliol 2009

dóna lloc a una mesoporositat 3D. La sílice SBA-16 presenta una estructura de tipus gàbia (de l'anglès, *cage-like*), és a dir, està constituïda per porus de forma esfèrica units a través de petits conductes, la mida dels quals és inferior a 2nm.

El mètode del motlle rígid consisteix a impregnar la sílice mesoporosa amb un precursor del material que es pretén obtenir (per exemple, un òxid metàl·lic o, en el nostre cas, un sulfur metàl·lic). Un cop el precursor ha penetrat dins dels canals de sílice, es duu a terme un tractament tèrmic que forneixi l'òxid o el sulfur i finalment s'elimina selectivament la sílice. El CdS obtingut és, per tant, una rèplica en negatiu del corresponent motlle de sílice utilitzat. Aquest mètode ja va ser emprat amb èxit pel grup del Prof. D. Zhao per sintetitzar CdS en estructura SBA-15 [23].

Cercar el precursor adient per a l'obtenció de rèpliques sovint no és trivial. En el cas d'òxids de metalls de transició, s'acostumen a fer servir nitrats, és a dir, el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ dóna lloc a Co_3O_4 mesoestructurat. En el cas del CdS va ser necessari sintetitzar un precursor híbrid (font de sofre i cadmi a la vegada) de manera que la seva descomposició durant el tractament tèrmic fornís el CdS.

En aquest projecte de final de carrera, hem volgut comparar la morfologia, l'estructura i les propietats, amb especial èmfasi en la fotoluminiscència, de nanopartícules comercials de CdS amb nanoestructures sintetitzades mitjançant el mètode del motlle rígid.

Juliol 2009

1.1.- Objectius

Els objectius del present projecte final de carrera són:

- Síntesi de rèpliques de sulfur de cadmi emprant diferents motlles de sílice mesoporosa (SBA-15, SBA-16 i KIT-6) mitjançant el mètode del motlle rígid.
- Caracterització estructural de les rèpliques sintetitzades mitjançant microscòpia electrònica de transmissió (TEM) i difracció de raigs X (XRD).
- Estudi de les propietats de fotoluminiscència de les rèpliques mitjançant microscòpia laser confocal.
- Estudi comparatiu de la fotoluminiscència exhibida per nanopartícules comercials de CdS i les nanoestructures sintetitzades.

Juliol 2009

2.- Metodologia experimental

2.1.-Síntesi de la sílice mesoporosa i les rèpliques de sulfur de cadmi

A continuació s'exposa de forma breu el procediment utilitzat per sintetitzar les sílices mesoporoses SBA-15^[24], SBA-16^[25] i KIT-6^[26], és a dir, els motlles amb els quals se sintetitzaran les rèpliques de sulfur de cadmi.

Procediment experimental I.a (sílice mesoporosa SBA-15):

1.- Dissolució d'un copolímer de triple bloc EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (Pluronic P123, BASF) en medi àcid a pH constant:

6g P123 + 30g HCl (35%) + 195g H₂O

2.- Addició de la font de sílice, TEOS (tetraetil ortosilicat, Aldrich): 12,5g.

3.- Reacció a 35°C – 40°C durant 24h.

Es manté 24 hores a temperatura constant sota agitació en un bany maria

4.- Tractament hidrotèrmic: 24h a 90°C

El tractament es fa en una estufa.

5.- Filtrat i neteja.

Filtració al buit emprant emprant un embut de Büchner acoblat a un matràs Kitasato. Neteja amb aigua MilliQ.

El sòlid obtingut es deixa assecat en una placa de petri.

6.- Calcinat a 550°C 4-5h.

Es traspasa el sòlid a un gresol i s'introdueix a la mufla. Els residus orgànics són eliminats en calcinar, de manera que només roman el material inorgànic, és a dir, la sílice mesoporosa.

Juliol 2009

Procediment experimental I.b (sílice mesoporosa SBA-16):

La síntesi de la sílice SBA-16 és semblant al procediment descrit anteriorment, per bé que el surfactant que s'utilitza no és el P123 sinó el F127 (EO₁₀₆PO₂₀EO₁₀₆):

6g F127 + 180g HCl (2M) + 6,6g KCl

Procediment experimental I.c (sílice mesoporosa KIT-6):

Per obtenir la sílice mesoporosa KIT-6, només cal afegir 6g d'1-butanol just abans d'addicionar el TEOS^[26]. El rol de l'1-butanol és el d'allargar les cadenes polimèriques. A més, cal tenir especial cura durant el tractament hidrotèrmic, ja que la temperatura és molt crítica i cal que es mantingui estable durant tot el procés, entre 35°C i 37°C. La resta de passos són idèntics als ja descrits per a la síntesi de la sílice SBA-15.

A continuació es descriu la síntesi del precursor híbrid de CdS i de les rèpliques de CdS:

Procediment experimental II (precursor híbrid de CdS):

Síntesi del precursor híbrid [Cd₁₀(SCH₂CH₂OH)₁₆](NO₃)₄ (tioglicolat de cadmi)^[27]:

1.- Dissolució de nitrat de cadmi (Cd(NO₃)₂) en THF (tetrahidroforà):

6,12g Cd(NO₃)₂ + 100ml THF

S'agita la dissolució en un baló de 250ml sota atmosfera d'argó.

2.- Addició de 3,12g de mercaptoetanol dissolt en 50ml de THF a través d'un sèptum amb xeringa, gota a gota. La solució s'enterboleix (blanquinosa).

3.- Escalfem a reflux (T ~ 65°C), 24h. Cal evitar l'entrada d'oxigen al baló, per això la reacció és manté sota un flux constant d'argó.

4.- Aturem el reflux i deixem refredar fins a temperatura ambient. Comença a aparèixer lentament un sòlid blanc adherit a les parets del baló.

Juliol 2009

5.- Submergim el baló en un bany de gel i rasquem les parets del baló amb una vareta de vidre per afavorir la nucleació del precursor. Deixem el baló a la nevera fins al dia següent.

6.- El sòlid blanc obtingut es filtra i es neteja abundantament amb dietil èter. Finalment, es deixa assecar.

Procediment experimental III (rèpliques de CdS):

1.- Impregnació de la sílice mesoporosa (SiO₂ SBA-15, SiO₂ SBA-16 o SiO₂ KIT-6) amb el precursor híbrid:



Agitem la suspensió 30 minuts i deixem evaporar l'aigua fins al dia següent.

2.- Calcinació en forn 10h a 120°C (rampa d'escalfament d'1°C/min) i a continuació 24h a 160°C per obtenir la sílice impregnada amb el sulfur de cadmi. Obtenim un sòlid de color groc.

3.- A continuació, procedim a l'eliminació de la sílice. Es prepara una solució de NaOH 2M (12ml) i s'hi aboca el compost sílice-sulfur de cadmi. Agitem la mescla durant 24h amb un agitador magnètic. El NaOH dissol la sílice i s'allibera, per tant, el CdS.

4.- Es transvasa la mescla a un tub i se centrifuga per tal que el sulfur de cadmi precipiti. Un cop ha precipitat, es llença el sobrenedant. Es torna a rentar 3 o 4 cops afegint H₂O MilliQ al tub, centrifugant i retirant el sobrenedant. Fem un últim rentat afegint etanol en lloc d'aigua, de manera que en llevar el sobrenedant l'etanol que quedi s'evapori el més ràpid possible i ens quedi el CdS completament sec.

2.2.-Microscòpia electrònica

Mentre que amb un microscopi òptic només podem arribar a tenir resolucions de fins a una micra, degut a la longitud d'ona de la llum visible, amb el microscopi electrònic podem arribar a resolucions molt majors ja que s'utilitza una longitud d'ona molt més petita que la llum visible, l'associada als electrons. El concepte de resolució tenint en compte la longitud d'ona ve descrit pel criteri de Rayleigh:

$$R = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha}$$

on es pot veure que a longitud d'ona més petita, R és més petit i per tant tenim més resolució (R ens dona el màxim de resolució que es pot assolir, sent aquest el valor de distància més petita resoluble).

2.2.1 Microscopi electrònic de rastreig

Fonaments de la tècnica

El microscopi electrònic de rastreig (SEM o MER) consta d'una cambra columnar (figura 1) on a sota està col·locada la mostra a la qual arribaran els electrons emesos per analitzar-la. Els electrons s'extreuen aplicant una diferència de potencial d'entre 0,5 i 30 kV a un filament de tungstè col·locat a dalt de tot de la cambra de buit del microscopi. El buit és necessari per a la correcta conducció dels electrons a través de la cambra fins arribar a la mostra, el correcte funcionament de les lents condensadores (que col·limen el feix d'electrons per focalitzar la imatge) i la correcta emissió dels electrons de la mostra per a la seva anàlisi. Aquests electrons són emesos a alta velocitat fins que topen amb la mostra. El rastreig de la mostra amb els electrons s'efectua com en un tub de raigs catòdics d'un televisor, es fa un rastreig per línies amb el feix d'electrons fins a cobrir tota la superfície de la mostra (el feix és controlat per les lents condensadores, en aquest cas bobines que controlen els electrons per camps magnètics). La mostra, a causa del xoc dels electrons, presenta diferents tipus d'emissions d'electrons i raigs X (figura 2). La detecció dels electrons secundaris (SE) emesos per la mostra ens dona una imatge del relleu de la superfície de la mostra analitzada. Si el que volem és detectar els electrons retrodispersats (BSE), s'obté una imatge de "densitats", es a dir, les zones més blanques de la imatge són zones de més densitat que les zones

menys blanques (o més grises). La detecció de raigs X o adquisició d'espectres de raigs X (EDX) també és molt utilitzada en el microscopi electrònic de rastreig per obtenir una semiquantificació dels elements de la taula periòdica que conté la mostra analitzada.

Hi ha altres tipus de deteccions que podem efectuar amb un SEM, però són molt menys comuns i gairebé no s'utilitzen, per tant només les anomenarem però no explicarem el seu funcionament. Aquestes són: catodoluminiscència, imatge per corrent de mostra, EBIC (corrent induïda per feix d'electrons) i EBSD (difracció d'electrons retrodispersats).

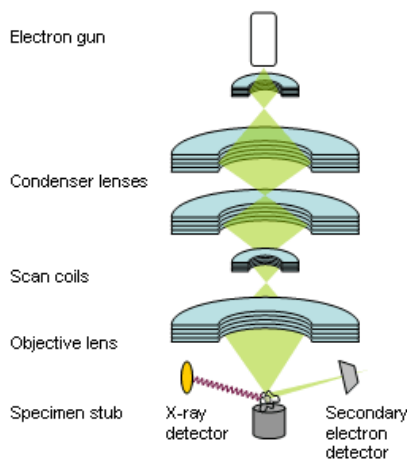


Fig 1: Interior de la cambra de buit del SEM

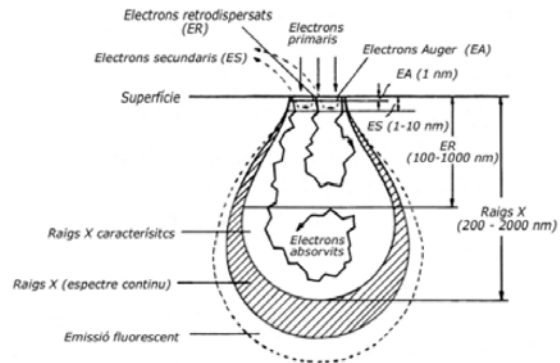


Fig 2: Pera d'interacció feix d'electrons - mostra

Mètode i condicions de treball

Les mostres s'han preparat abocant una petita quantitat de mostra sobre un suport de SEM (*stub*) amb un gomet de carbó a sobre d'aquest per tal d'assegurar l'adhesió de la mostra al suport. Seguidament s'han metal·litzat amb or les mostres preparades per tal que siguin bones conductores ja que, en cas contrari, es produeix una acumulació de càrrega durant llur observació que desvia el feix d'electrons i apareixen distorsions en la imatge.

El SEM utilitzat és el JEOL JSM-6300. Per a l'adquisició d'imatges i d'espectres d'EDX s'ha treballat a 20 kV, que és un voltatge adequat per obtenir imatges amb suficient resolució i espectres d'EDX de fins a 20keV d'ordenada (elements pesants com el cadmi tenen línies d'emissió de raigs X més enllà dels 10 keV,

Juliol 2009

per tant s'haurà de treballar a més de 10 kV). La distància típica de treball ha estat de 15 mm.

Totes les preparacions i observacions per SEM han estat realitzades al Servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona (SM-UAB).

2.2.2.-Microscopi electrònic de transmissió

Fonaments de la tècnica

El microscopi electrònic de transmissió (TEM o MET) es basa en el fet que els electrons travessen la mostra, en comptes de rastrejar-la com passava amb el microscopi electrònic de rastreig. Com que els electrons han de travessar la mostra, aquesta ha de ser molt prima, aproximadament per sota de 50 nm per a una bona visualització. L'emissió dels electrons es fa també gràcies a l'aplicació d'un potencial d'acceleració d'entre 25 i 400 kV en funció del microscopi de transmissió que estiguem utilitzant (baixa o alta resolució respectivament), a partir d'un filament de tungstè o una punta d'hexaborur de lantà (LaB₆) col·locats a dalt de tot de la cambra de buit. En el cas del TEM d'alta resolució (o HRTEM) JEM-2011 (el que utilitzarem per a la caracterització estructural del CdS) s'utilitza el LaB₆. La cambra de buit consta de diverses lents condensadores per col·limar el feix i direccionar-lo, i és més complexa que en el cas del microscopi electrònic de rastreig (Fig 3).

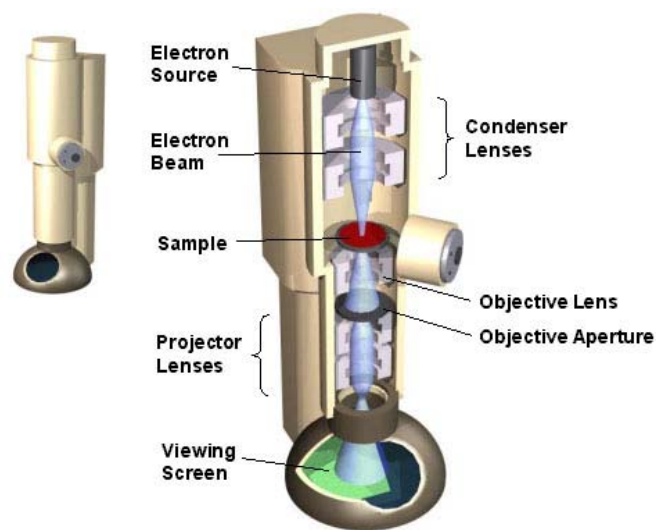


Fig 3. Esquema de l'interior de la cambra de propagació del feix d'electrons del TEM.

Juliol 2009

En aquest tipus de microscopi, el detector d'electrons està a sota de la mostra, igual que la càmera CCD per visualitzar la imatge. La imatge es genera a partir de la quantitat d'electrons que rep el detector: a més electrons rebuts, significa que l'àrea de la mostra en observació és menys densa i, per tant, es veurà amb més intensitat (més blanc) a la pantalla. A menys electrons rebuts, vol dir que al punt on el feix travessa la mostra la densitat és major (nombre atòmic dels elements més alt) i es veurà a la pantalla més fosc. La quantitat d'electrons que travessen la mostra és per tant funció de la densitat d'aquesta, per a un gruix constant.

Mètode i condicions de treball

Per a l'observació al TEM de les mostres, s'ha dispersat una petita quantitat de mostra en etanol. Amb una pipeta se n'agafen unes gotes, es dipositen sobre una reixeta de coure de TEM i es deixa evaporar l'etanol.

El microscopi utilitzat és el HRTEM JEOL JEM-2011, que treballa a 200 kV. El HRTEM JEOL JEM-2011 també disposa de detector de raigs X, la qual cosa permet efectuar espectres d'EDX.

Totes les preparacions i observacions per TEM han estat realitzades al Servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona (SM-UAB).

2.3.-Microscopi òptic làser confocal

Fonaments de la tècnica

El microscopi làser confocal es basa en fer incidir un feix làser d'una certa longitud d'ona (visible o propera al visible) sobre la mostra a visualitzar i que aquesta emeti fluorescència (pròpia o induïda) per tal de poder veure-la a través del detector del microscopi. El microscopi confocal permet veure les mostres o substàncies sobre plans xy i moure's en z , per tal de poder recrear una estructura 3D amb les imatges obtingudes. En el nostre cas ens centrarem en el mètode d'adquisició $xy\lambda$ (també anomenat λ -scan).

Aquest mètode ens permet, sobre un pla xy de la mostra, fer mesures de longitud d'ona que la nostra substància emeti pel fet de ser fotoluminiscent (és clar, excitant-la amb un

Juliol 2009

làser de longitud d'ona més petita que la d'emissió de la substància). En una imatge $xy\lambda$ de microscòpia làser confocal, cada píxel d'aquesta conté l'espectre d'emissió que li correspongui a aquell punt de la mostra. Així, en les zones on tenim mostra, podem veure l'espectre d'emissió d'aquesta i saber en quina o quines longituds d'ona emet. La imatge es mostra en una escala de colors de menys a més emissió (l'escala de colors és configurable i personalitzable) i seleccionant una àrea de la imatge, el software ens representa l'espectre d'emissió d'aquella zona seleccionada.

Mètode i condicions de treball

La preparació de les mostres és senzilla i només cal dipositar una petita quantitat de mostra en un suport especial, per tal de poder fer l'anàlisi directament.

El microscopi utilitzat per a l'anàlisi de les propietats de fotoluminiscència és el microscopi òptic làser confocal LEICA TCS SP5 AOBS. El làser utilitzat per a l'excitació de les mostres és un làser de diode de longitud d'ona d'emissió $\lambda_{em} = 405\text{nm}$. El làser treballa al 75% de la seva potència màxima i la detecció de l'espectre d'emissió de les mostres es fa amb una amplificació (*smart gain*) d'entre 800 i 1250 V. Aquests paràmetres de treball han permès captar la fotoluminiscència de les mostres, que emeten un senyal d'emissió molt petit (però suficient per a les aplicacions requerides). La resta de paràmetres utilitzats són els següents: objectiu de 63x, *Pinhole* = 4 PAU i *Line Average* = 2. Els límits de detecció de l'espectre d'emissió de les mostres van des d'una longitud d'ona inicial $\lambda_0 = 435\text{nm}$ (violeta-blau) fins a una longitud d'ona final $\lambda_f = 774\text{nm}$ (vermell llunyà). Hi ha un *gap* entre 405nm (emissió d'excitació del làser) i 435nm (límit inferior de detecció de l'espectre d'emissió de les mostres) en el que no podem tenir detecció de l'emissió a causa de la pròpia reflexió del làser. Per a la configuració de l'adquisició de l'espectre d'emissió de les mostres, hem utilitzat un *Bandwith* = 5nm i un $\lambda\text{-stepsize} = 3\text{nm}$, que és la resolució màxima del microscopi en mètode d'adquisició $xy\lambda$.

Totes les preparacions i observacions per microscòpia òptica làser confocal han estat realitzades al Servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona (SM-UAB).

2.4.-Difracció de raigs X

Fonaments de la tècnica

Els cristalls, o materials cristal·lins, tenen una estructura ordenada tridimensional. Quan un feix de raigs X incideix en una estructura ordenada, els electrons que es troben en la seva trajectòria vibren amb la freqüència de la radiació X incident. Aquests electrons absorbeixen part de l'energia dels raigs i la dispersen com a radiació X de la mateixa freqüència i longitud d'ona. Gran part d'aquestes ones interfereixen destructivament, és a dir, no hi ha reflexió. No obstant, n'hi ha d'altres que, en algunes direccions específiques es reforcen entre sí i produeixen un efecte de dispersió cooperatiu que rep el nom de *difracció*.

Bragg va demostrar que aquesta difracció només es dona en certes condicions, que han de satisfer l'equació coneguda com a llei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

A on n és un nombre enter (1, 2, 3, ..., n), λ la longitud d'ona del raig X incident, d la distància entre els plans atòmics del cristall i θ l'angle d'incidència i reflexió dels raigs X. D'aquesta manera, per a un espaiat interplanar determinat d i una longitud d'ona λ , la difracció només es produeix per aquells angles θ que satisfacin aquesta equació. Quan diem que un raig X és difractat, significa que l'angle del raig X incident és el mateix que l'angle del raig X reflectit. Cada material cristal·lí presenta una difracció característica deguda a les seves distàncies interplanars.

En una mostra poligènica de matèria cristal·lina l'orientació i formació perfecta dels cristalls no acostuma a ser òptima. D'aquesta manera, l'orientació requerida per a la determinació dels cristalls pot no satisfer-se, quedant gran part dels minerals sense determinar o donant resultats que no s'ajustin a la realitat. Amb el mètode de la difracció de pols es corregeixen en gran mesura aquestes deficiències dels mètodes d'anàlisi clàssics. Es polvoritza la mostra molt finament i es col·loca sobre un portamostres circular. Per tal d'assegurar l'orientació totalment a l'atzar d'aquestes partícules respecte del feix de raigs X incident, la mostra generalment es fa girar durant la irradiació. Quan el raig X incideix sobre la mostra, es produeixen totes les difraccions possibles alhora. Si l'orientació dels cristalls a la mostra ha estat a l'atzar, per a cada

Juliol 2009

família de plans atòmics amb els seus espaiats interplanars d , existiran moltes partícules amb orientacions que satisfaran la llei de Bragg, les quals seran determinades pels detectors.

Aquest mètode és altament eficaç, ja que permet identificar materials cristal·lins sense conèixer prèviament la seva estructura o simetria, ja que cada substància cristal·lina dona lloc al seu propi diagrama de pols, característic d'aquesta. Les característiques cristal·logràfiques dels materials cristal·lins (espais interplanars i índex d'intensitats relatives, sobretot) han estat determinades i es troben en el banc de dades del *Joint Committee of Powder Diffraction Standards* (JCPDS), cosa que, per comparació amb aquest banc de dades, permet identificar substàncies cristal·lines problema.

El mètode de la pols, tot i ser eminentment un mètode qualitatiu d'anàlisi, també permet la quantificació de cada substància determinada comparant intensitats relatives, emprant el mètode de Chung o de Rietveld.

Mètode i condicions de treball

Els experiments de difracció de raigs X (XRD) es van efectuar mitjançant l'equip Philips X'Pert (*The Netherlands*) del Servei de Difracció de la Universitat Autònoma de Barcelona. Es va utilitzar radiació Cu-K α (1,54060 Å) com a feix incident, a un voltatge de 40 kV i un corrent de 50 mA.

Les mostres es van muntar sobre un suport de silici, fixant la pols amb unes gotes d'etanol. Els espectres es van enregistrar en el rang $2\theta = 10^\circ$ - 90° i es van fitar amb el software MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*) mitjançant refinament Rietveld.

3.- Resultats i discussió

3.1.-Caracterització dels motlles de sílice mesoporosa sintetitzats i del precursor híbrid

Caracterització estructural per microscòpia electrònica

La figura 4 mostra imatges de SEM de la pols de sílice SBA-15, que presenta una morfologia allargada, en forma de fibres.

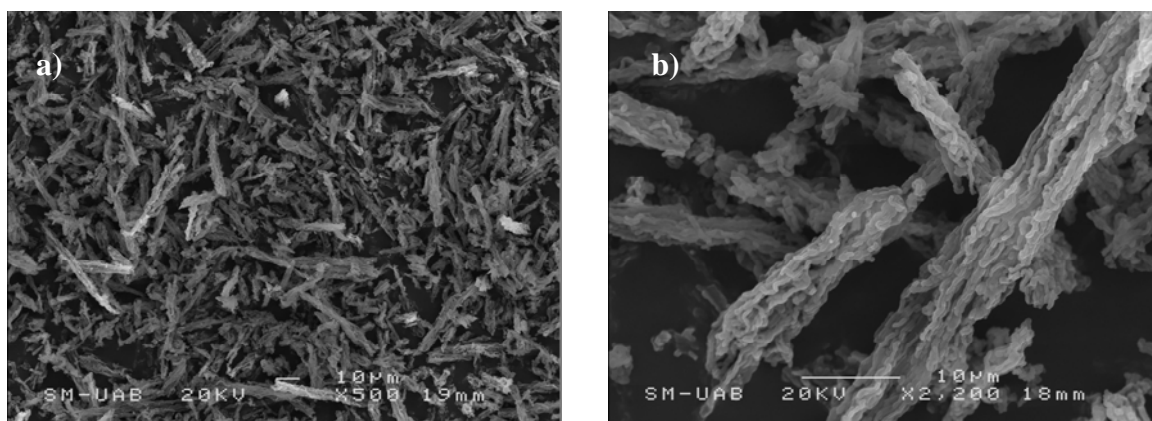


Fig. 4 a) i b): Imatges de SEM corresponents al motlle de sílice mesoporosa SBA-15

Quan la sílice SBA-15 és observada mitjançant HRTEM, pot apreciar-se de manera clara l'arranjament regular de porus cilíndrics (Figura 5a). L'estructura de la sílice KIT-6 forma tubs entrelaçats entre ells. La figura 5b mostra una imatge HRTEM d'aquesta estructura.

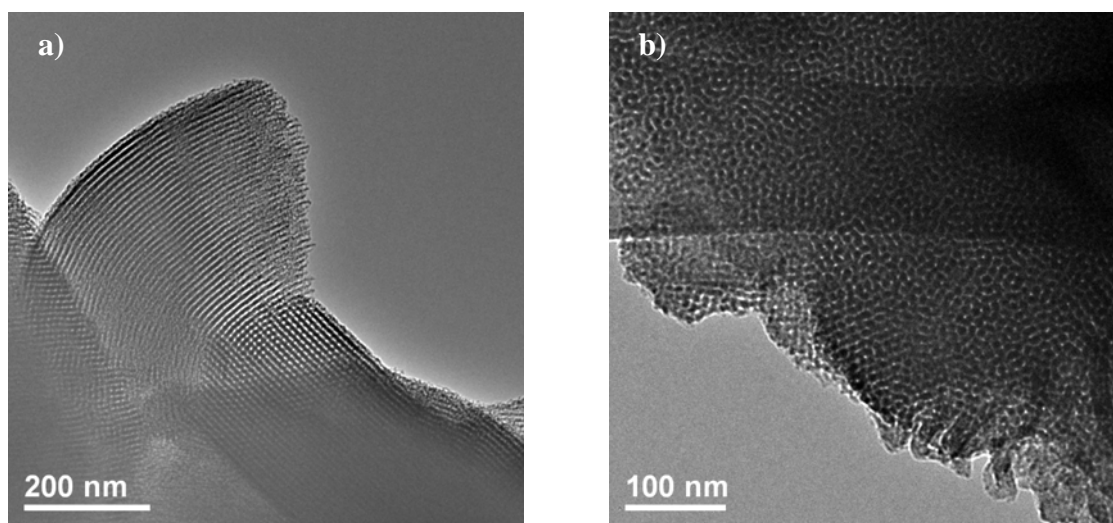
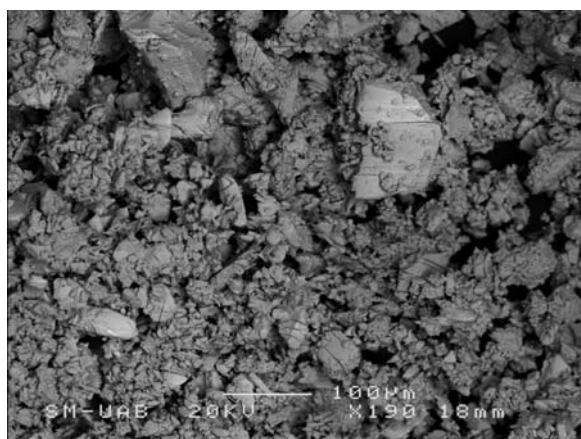


Fig. 5: Imatges HRTEM del motlle de sílice mesoporosa a) SBA-15 i b) KIT-6

Juliol 2009

La següent imatge (figura 6) correspon al precursor híbrid sintetitzat, $[\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}](\text{NO}_3)_4$ (tioglicolat de cadmi). També s'ha fet una semiquantificació dels elements químics mitjançant EDX, que confirma la presència tant de cadmi com de sofre en el mateix compost i en la relació esperada (taula 2).



Element	Atomic %	Ratio Cd:S = 1:1,4
S K	58,15	
Cd L	41,85	
Total %	100,00	

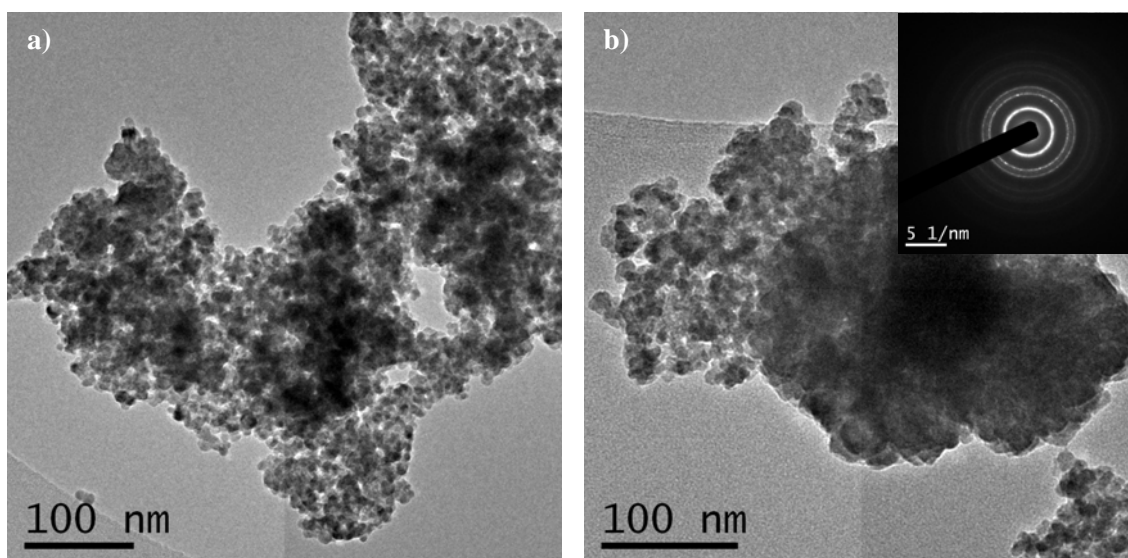
Taula 2: Semiquantificació d'elements químics corresponents a la figura 6

Fig. 6: Imatge SEM adquirida en detecció d'electrons retrodispersats (BSE) corresponent al tioglicolat de cadmi

3.2.-Caracterització de sulfur de cadmi comercial

3.2.1.- Caracterització estructural

El compost CdS subministrat per Aldrich forma agregats de partícules com es pot veure a les figures 7 a) i b). En les figures 7 c) i d) es pot comprovar com aquestes partícules son nanomètriques i cristal·lines, amb una mida aproximada de 3 a 8 nm.



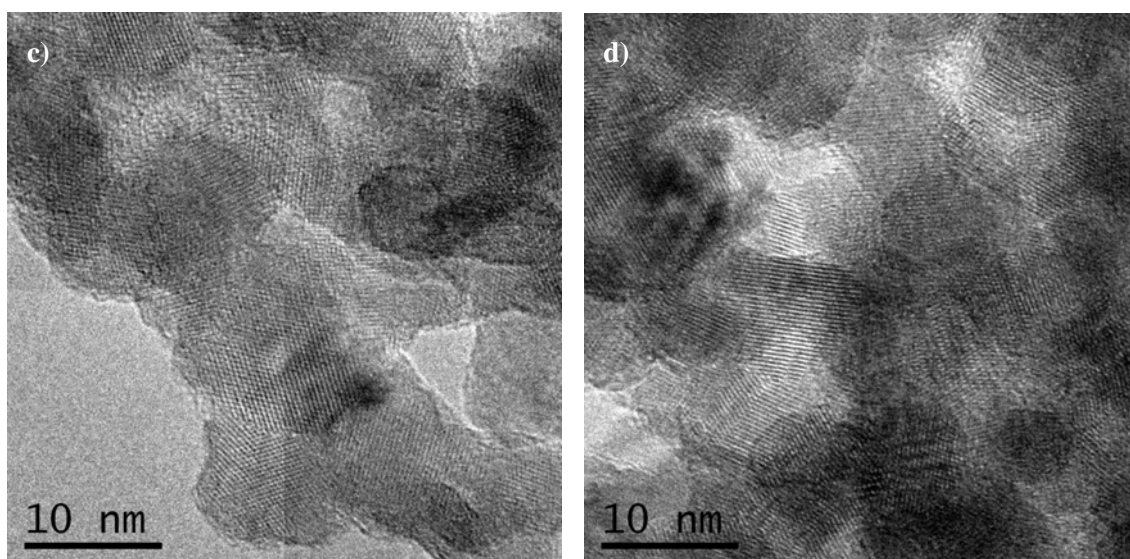


Fig. 7: En a) i b) es mostren imatges de TEM de CdS comercial. En c) i d) veiem imatges de TEM en alta resolució de CdS comercial. L'inset en b) mostra la difracció d'electrons de la imatge corresponent

El CdS comercial no conté impureses apreciables dins el rang de detecció (1%), com es pot veure en l'espectre de la figura 8. Els pics corresponents a les energies de 8,0 i 8,8 keV són deguts al coure de la reixeta del TEM. Aquests pics són comuns a totes els espectres d'EDX.

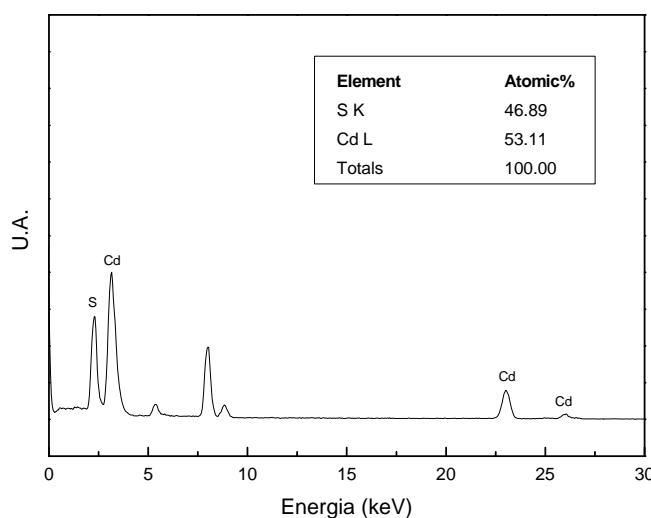


Fig. 8: Espectre d'EDX del CdS comercial

El ratio Cd:S en el CdS comercial és de: Cd:S = 1:0,88.

Juliol 2009

La figura 9 mostra l'espectre de XRD de la pols comercial de CdS. Comparant amb les cartes de difracció extretes del JCPDS (vegeu Annex, apartat 7.1), podem dir que el CdS comercial té estructura cristal·lina tipus Wurtzita (sistema hexagonal, grup espacial P63mc) mesclada amb estructura cristal·lina tipus Zinc Blenda (sistema cúbic, grup espacial F43m). L'espectre computat correspon a l'ajust de Rietveld de l'espectre original, que ens dóna els següents percentatges de cada fase o estructura cristal·lina: 20% en pes de Wurtzita i 80% en pes de Zinc-Blenda. La diferència entre els espectres original i computat ens dóna una idea de la bondat de l'ajust.

La gran amplada dels pics ens confirma que la mida de partícula és nanomètrica (si les partícules cristal·lines fossin més grans, els pics serien molt més estrets i més ben definits).

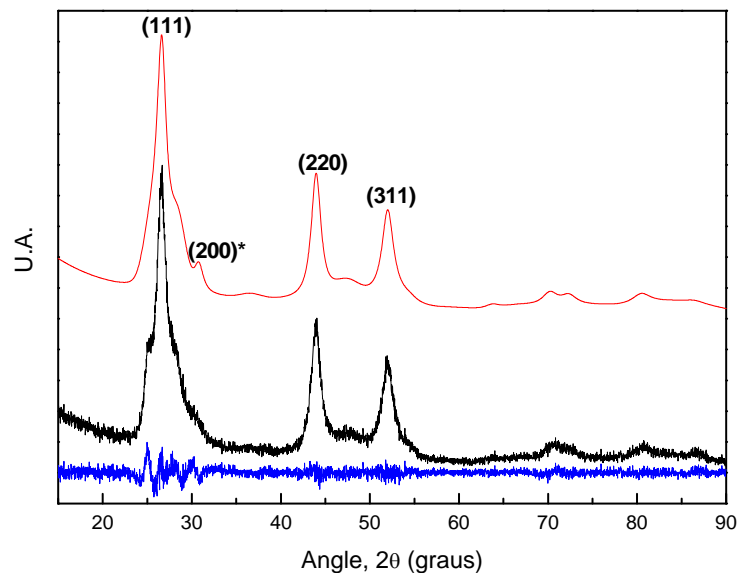


Fig. 9: Espectre de difracció de raigs X del CdS comercial. Espectre original en negre, espectre computat en vermell i diferència entre ambdós en blau. * fase wurtzita.

Juliol 2009

3.2.2.-Propietats de fotoluminiscència

Mostrem a continuació l'espectre d'emissió de fotoluminiscència, λ -scan, del CdS comercial (figura 10):

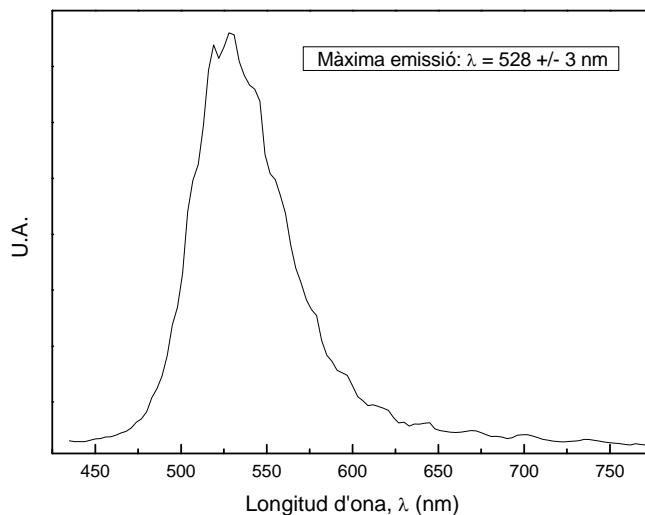


Fig. 10: Espectre de fotoluminiscència del sulfur de cadmi comercial

Com podem veure, la fotoluminiscència més important es produeix en una banda de longituds d'ona compreses entre 475 nm i 625 nm. El màxim d'emissió està situat a 528 ± 3 nm, i es pot veure com hi ha un segon pic de menor intensitat a 519 ± 3 nm. El pic de màxima emissió és asimètric a la banda dreta, cosa que indica que pot haver-hi un pic d'emissió secundari impossible de definir degut a la resolució de l'aparell.

3.3.-Caracterització de les rèpliques de sulfur de cadmi sintetitzades en motlle d'òxid de silici SBA-15

3.3.1.- Caracterització estructural

Les rèpliques de CdS sintetitzades a partir del motlle de sílice mesoporosa SBA-15 i el precursor híbrid tioglicolat de cadmi es mostren a continuació.

Mostrem, com a pas intermedi de la síntesi, imatges de la sílice mesoporosa SBA-15 després del procés de calcinat i abans de l'atac amb NaOH (figura 11). Es poden observar zones més fosques que altres, cosa que ens verifica que el precursor ha penetrat dins els canals de la sílice i s'ha format CdS (el cadmi és un element pesant i

Juliol 2009

apareix més fosc en les imatges de TEM). Mitjançant EDX verifiquem es verifica que tenim Cd, S, Si i O (figura 12).

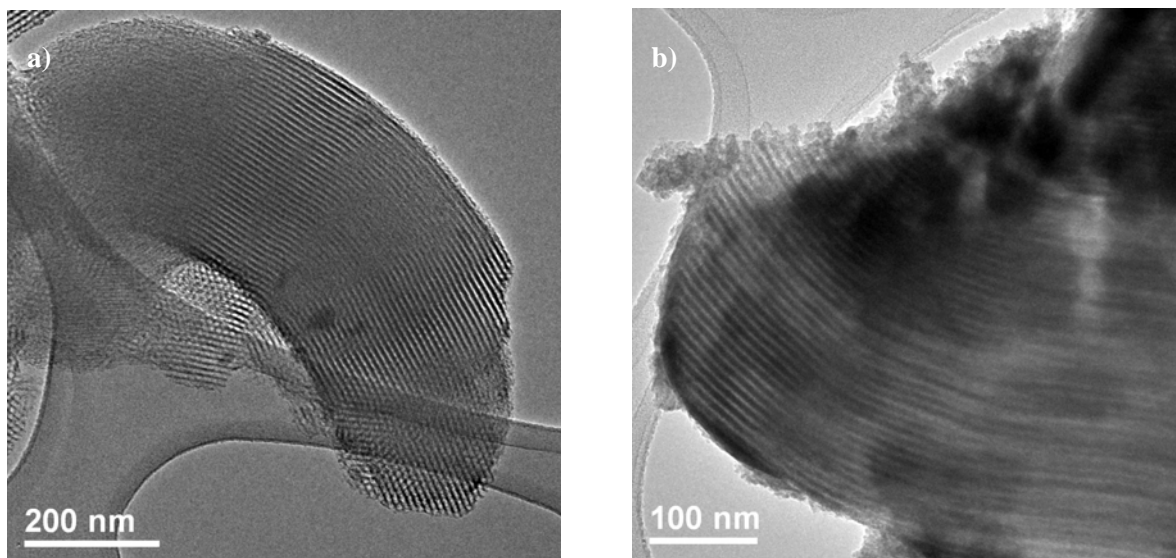


Fig. 11 a) i b): Imatges de TEM de la sílice mesoporosa SBA-15 impregnada amb CdS

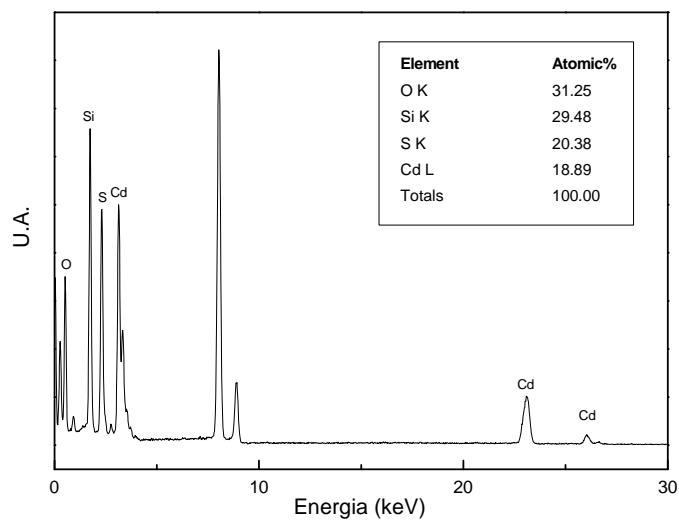


Fig. 12: Espectre de la sílice mesoporosa SBA-15 impregnada amb CdS

Es pot veure a la figura 13 que la rèplica ha reproduït l'estructura mesoporosa ordenada del motlle, i consta de tubs d'uns 7 – 10 nm de diàmetre formats per

Juliol 2009

nanopartícules cristal·lines (figura 13d)). Aquestes partícules s'organitzen en estructures de fins a 2 μm de longitud.

Analitzant els espectres d'EDX (figura 12 i 14), es pot verificar la formació de CdS, ja que el ratio és de Cd:S = 1:0,82.

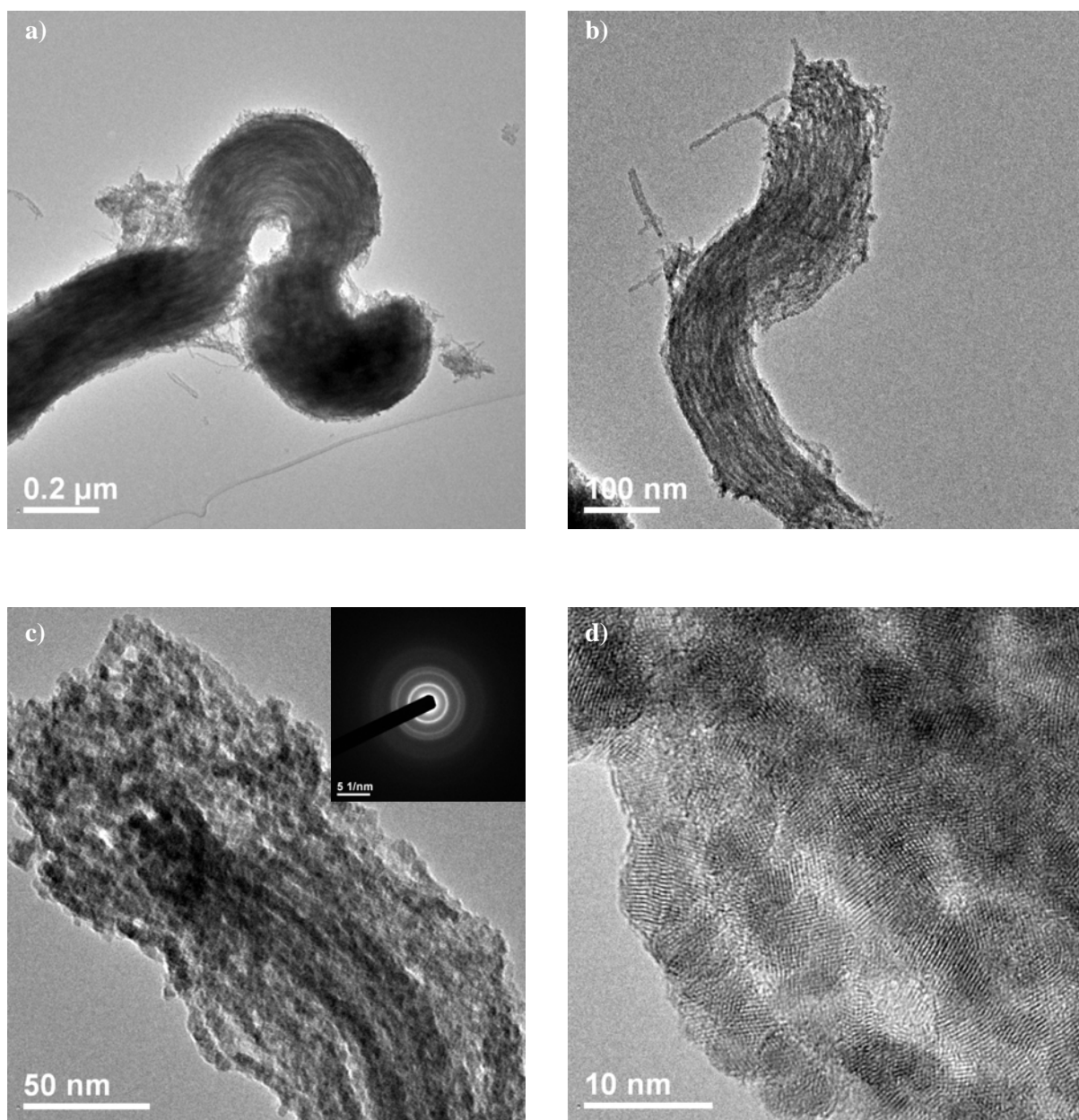


Fig. 13: a), b) i c): Imatges de TEM de la rèplica de CdS SBA-15. d): Imatge HRTEM de la rèplica de CdS SBA-15. L'inset en c) mostra la difracció d'electrons de la imatge corresponent

Juliol 2009

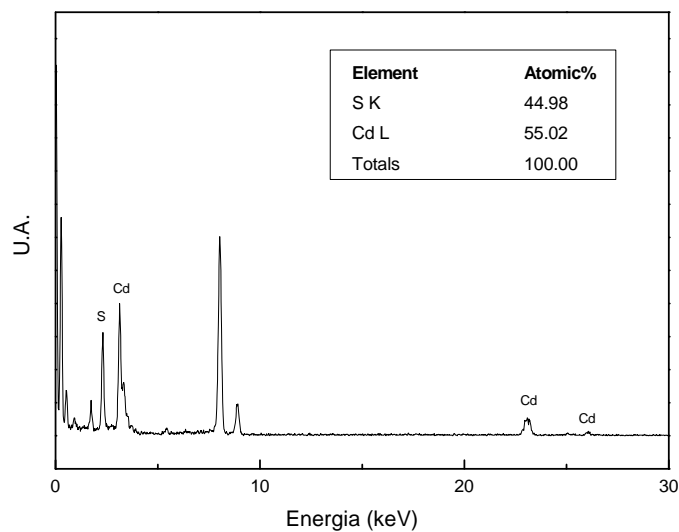


Fig. 14: Espectre d'EDX de la rèplica de CdS SBA-15

Del resultat de l'espectre de difracció de raigs X (figura 15) podem dir que, comparant amb les cartes de difracció extretes del JCPDS (vegeu Annex, apartat 7.1), hem sintetitzat una rèplica de CdS SBA-15 que té estructura cristal·lina tipus Zinc Blenda (sistema cúbic, grup espacial F43m) mesclada amb estructura cristal·lina tipus Wurtzita (sistema hexagonal, grup espacial P63mc). L'espectre computat correspon a l'ajust de Rietveld de l'espectre original, que ens dona els següents percentatges de cada fase: 28% en pes de Wurtzita i 72% en pes de Zinc-Blenda. Els plans indexats de la figura 15 corresponen a la fase zinc blenda.

La gran amplada dels pics de la figura 15 ens verifica la mida de partícula nanomètrica.

Juliol 2009

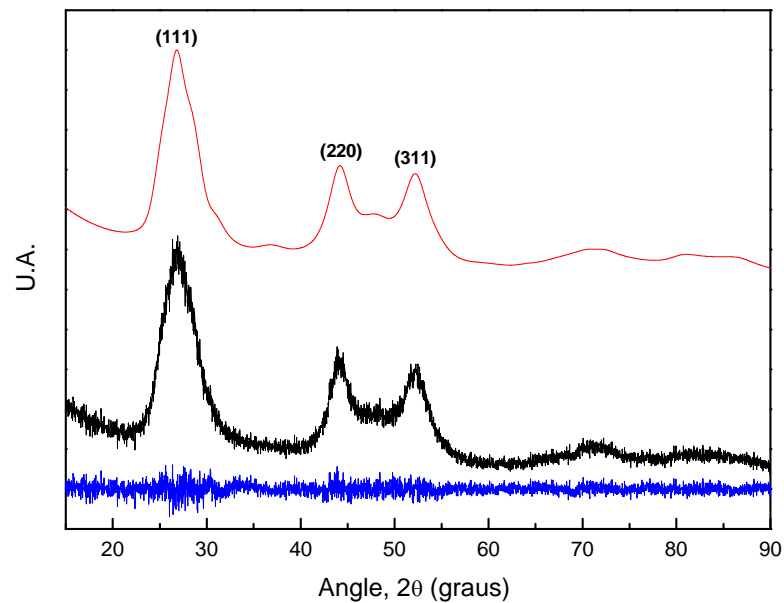


Fig. 15: Espectre de difracció de raigs X de la rèplica de CdS SBA-15. Espectre original en negre, espectre computat en vermell i diferència entre ambdós en blau

3.3.2.-Propietats de fotoluminiscència

L'adquisició del λ -scan de la rèplica sintetitzada l'hem fet en dos passos. S'ha adquirit un primer λ -scan de la sílice impregnada amb el CdS, i un segon λ -scan de la rèplica de CdS SBA-15. El primer λ -scan l'hem dut a terme per determinar si l'òxid de silici té efectes sobre la fotoluminiscència del CdS, i el segon per comprovar la fotoluminiscència de la rèplica de CdS SBA-15 i poder-la comparar amb la fotoluminiscència del CdS comercial.

A continuació es mostra el λ -scan de l'òxid de silici impregnat amb el CdS en comparació amb el λ -scan de la rèplica CdS SBA-15 sintetitzada (figura 16) i una comparació entre el CdS SBA-15 i el CdS comercial (figura 17):

Juliol 2009

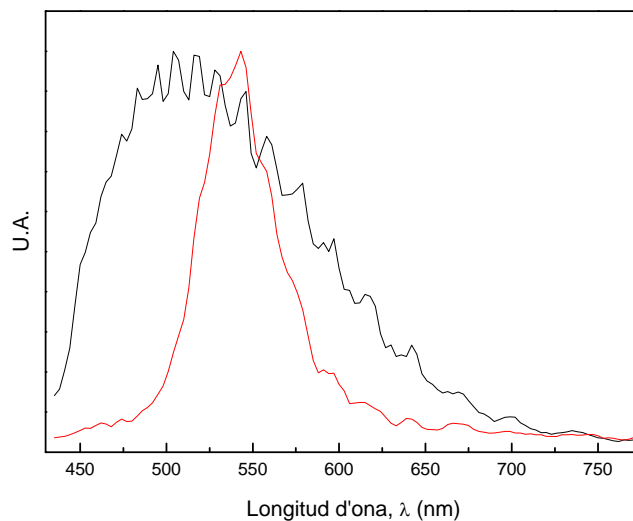


Fig. 16: Comparació d'espectres de fotoluminiscència normalitzats al màxim d'emissió entre SiO_2 SBA-15 impregnat amb CdS (en negre) i la rèplica CdS SBA-15 (en vermell).

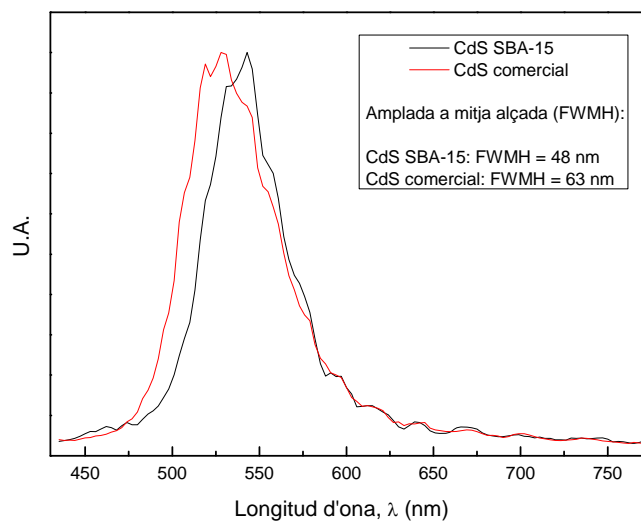


Fig. 17: Espectre de fotoluminiscència, normalitzat al màxim d'emissió, de la rèplica CdS SBA-15 (en negre) en comparació amb el CdS comercial (en vermell).

Comparant la fotoluminiscència de l'òxid de silici impregnat amb CdS amb la del CdS SBA-15 (figura 16) podem dir que l'òxid de silici té un efecte important sobre l'emissió del CdS SBA-15. L'espectre de fotoluminiscència del CdS SBA-15 es veu modificat de manera radical, degut a que el recobriment inorgànic amorf (l'òxid de

Juliol 2009

silici) interacciona amb l'espectre d'emissió del CdS SBA-15 ocasionant els canvis que es veuen comparant ambdós espectres.

Al comparar l'espectre d'emissió del CdS comercial amb el CdS SBA-15 (figura 17) veiem com el pic s'ha desplaçat cap a la dreta de 528 ± 3 nm a 543 ± 3 nm. El desplaçament té a veure amb la mida de les partícules. Partícules més petites corresponen a emissions de λ menor (efectes de mides quàntiques). En el nostre cas, la mida aproximada de les partícules de la rèplica CdS SBA-15 és de 7-10 nm i en el CdS comercial és de 3 a 8 nm. Els resultats són coherents ja que al haver sintetitzat partícules de mida més gran, la posició del pic de màxima emissió s'ha desplaçat cap a λ majors.

Pel que fa a l'amplada del pic d'emissió, el del CdS SBA-15 és més estret que el del CdS comercial, com es pot veure amb el valor de l'amplada a mitja alçada (FWHM). El fet que sigui més estret està relacionat amb la dispersió de la mida de partícula. Com més uniforme és la mida, més estret és el pic. Amb això podem dir que la dispersió de mida de partícula és menor en el cas de les rèpliques CdS SBA-15 que hem sintetitzat que en el cas del CdS comercial.

3.4.-Caracterització de les rèpliques de sulfur de cadmi sintetitzades en motlle d'òxid de silici SBA-16

3.4.1.- Caracterització estructural

El SBA-16 té una mida de partícula de l'ordre de la micra en les 3 dimensions, cosa que fa difícil la seva observació al TEM. Això es dificulta més al impregnar-lo amb el CdS. Existeixen, però, zones on les partícules són més primes, com es pot veure a la figura 18. En aquesta figura tenim l'òxid de silici SBA-16 impregnat amb el CdS, com es pot deduir del contrast d'intensitat entre les zones més clares (òxid de silici SBA-16) i fosques (òxid de silici SBA-16 impregnat amb CdS). Mitjançant EDX verifiquem que tenim Cd, S, Si i O en les proporcions correctes (figura 19), sent la relació Cd:S = 1:1,6.

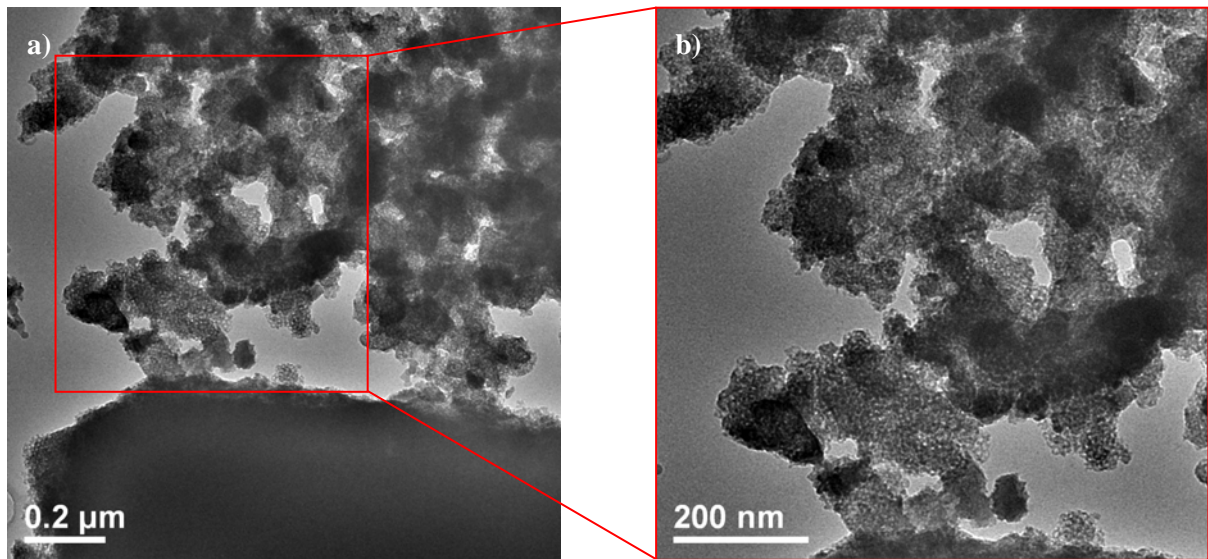


Fig. 18 a) i b): Imatges de TEM de la sílice mesoporosa SBA-16 impregnada amb CdS

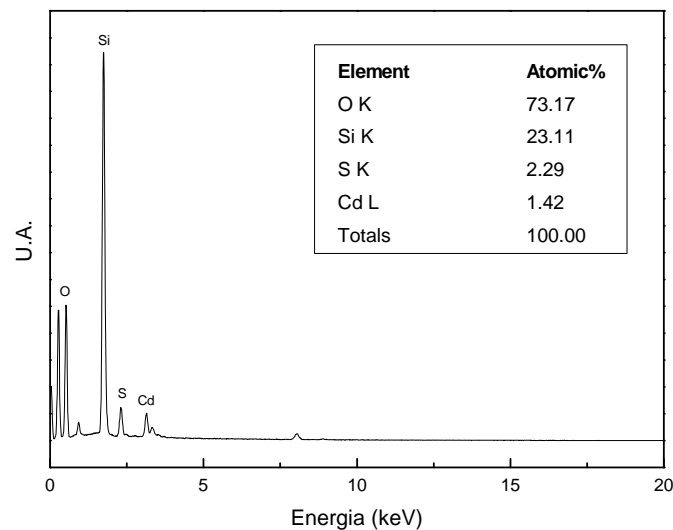


Fig. 19: Espectre d'EDX de la sílice mesoporosa SBA-16 impregnada amb CdS

La rèplica de CdS SBA-16 és molt difícil que mantingui l'ordenació a llarg abast degut al fet que al ser una estructura *cage-like*, les esferes, que estan enganxades entre elles per conductes de mida $< 2\text{nm}$, es desenganxen molt fàcilment i es perd la mesoestructura.

Les figures 20 a) i b) mostren partícules de mida força uniforme d'entre 6 i 8 nm. A partir de les imatges 20 c) i d) es pot comprovar que aquestes són cristal·lines. Mitjançant EDX (figura 21) es comprova que el ratio Cd:S = 1:0,8. Veiem també que es detecta molt poc silici (1,34%), cosa que demostra la seva completa eliminació.

Juliol 2009

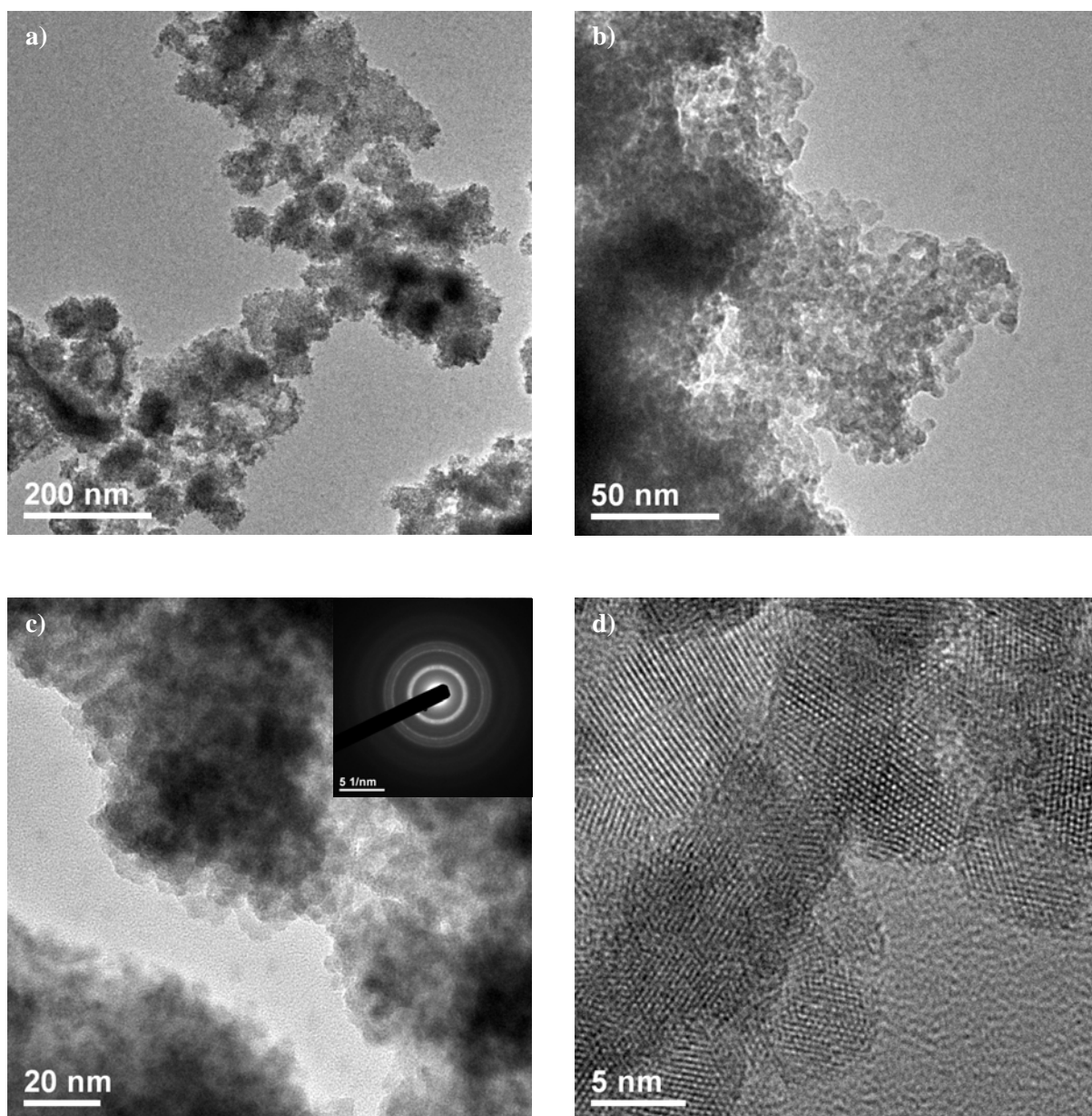


Fig. 20: a), b) i c): Imatges de TEM de la rèplica de CdS SBA-16. d): Imatge HRTEM de la rèplica de CdS SBA-16. L'inset en c) mostra la difracció d'electrons de la imatge corresponent

Juliol 2009

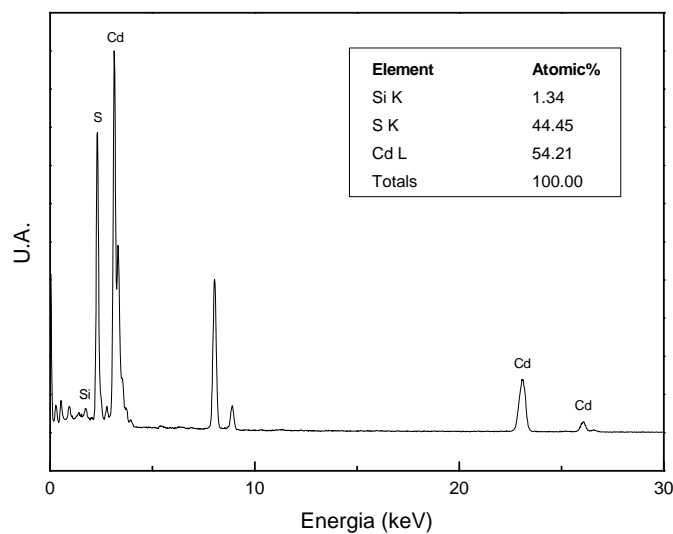


Fig. 21: Espectre d'EDX de la rèplica de CdS SBA-16

L'espectre de difracció de raigs X (figura 22) mostra que, com en el cas anterior, la rèplica sintetitzada té estructura tipus Zinc Blenda mesclada amb Wurtzita (10% i 90% respectivament). L'amplada dels pics ens verifica novament que la mida de partícula és nanomètrica.

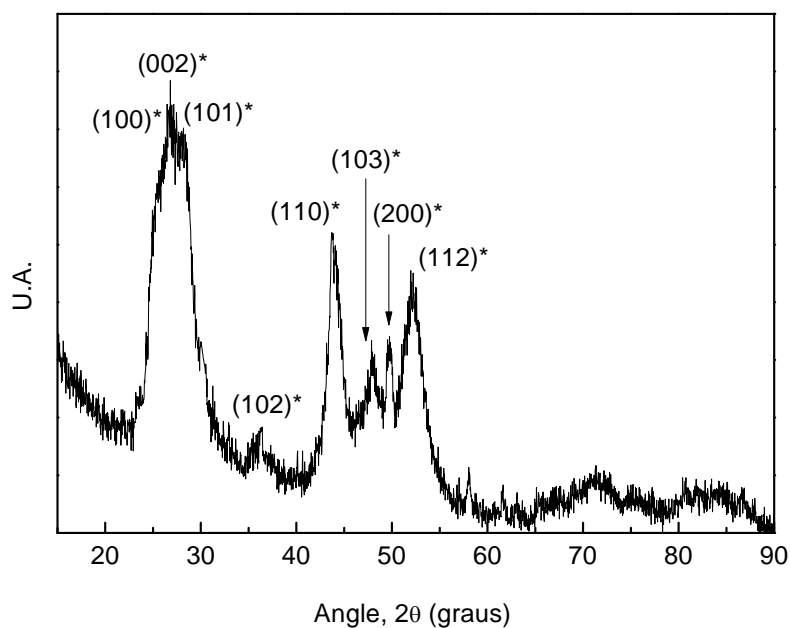


Fig. 22: Espectre de difracció de raigs X de la rèplica de CdS SBA-16. *fase wurtzita.

Juliol 2009

3.4.2.-Propietats de fotoluminiscència

A continuació comparem el λ -scan de l'òxid de silici SBA-16 impregnat amb el CdS amb el λ -scan de la rèplica CdS SBA-16 sintetitzada (figura 23). Es mostra, també, una comparació entre el CdS SBA-16 i el CdS comercial (figura 24).

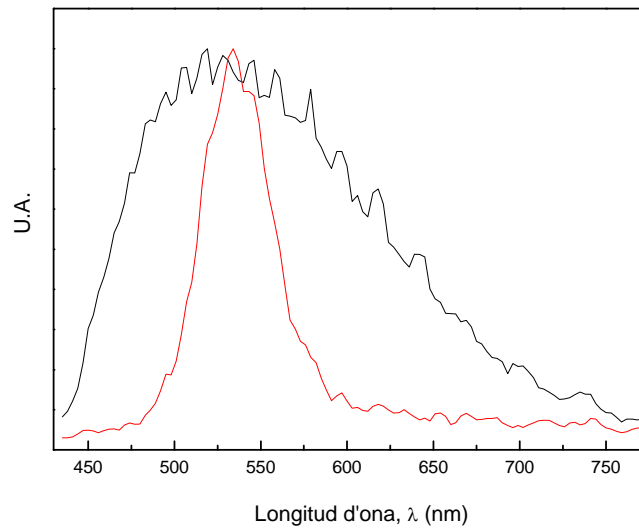


Fig. 23: Comparació d'espectres de fotoluminiscència normalitzats al màxim d'emissió entre SiO_2 SBA-16 impregnat amb CdS (en negre) i la rèplica CdS SBA-16 (en vermell).

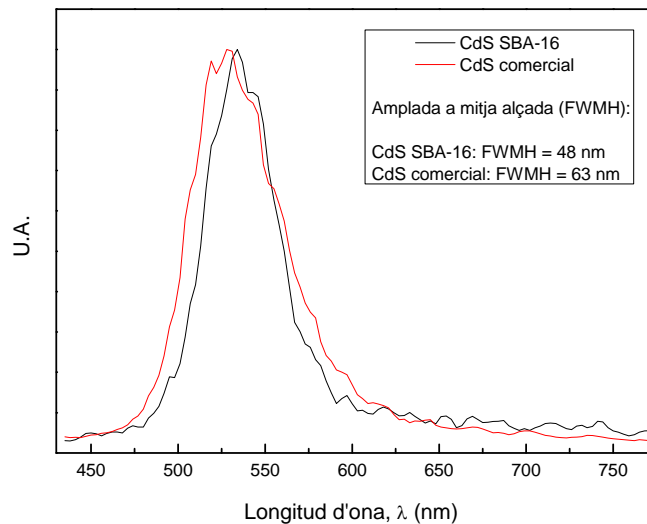


Fig. 24: Espectre de fotoluminiscència, normalitzat al màxim d'emissió, de la rèplica CdS SBA-16 (en negre) en comparació amb el CdS comercial (en vermell).

L'espectre de fotoluminiscència de l'òxid de silici SBA-16 impregnat amb CdS és força diferent de l'espectre d'emissió del CdS SBA-16 (figura 23) (com en el cas anterior).

Juliol 2009

Al comparar l'espectre d'emissió del CdS comercial amb el CdS SBA-16 (figura 24) s'observa com el pic s'ha desplaçat cap a la dreta, de 528 ± 3 nm a 534 ± 3 nm, un canvi menys acusat que en el cas anterior. Aquest canvi és degut a que la mida mitjana de les partícules de la rèplica CdS SBA-16 és lleugerament superior al del CdS comercial. El pic d'emissió del CdS SBA-16 és més estret que el del CdS comercial, i podem dir, per tant, que la dispersió de mida de partícula és menor en el cas de les rèpliques CdS SBA-16 que hem sintetitzat que en el cas del CdS comercial.

3.5.-Caracterització de les rèpliques de sulfur de cadmi sintetitzades en motlle d'òxid de silici KIT-6

3.5.1.- Caracterització estructural

Com en els casos anteriors, mostrem com a pas intermedi de la síntesi, imatges de la sílice mesoporosa KIT-6 després del procés de calcinat (figura 25). En analitzar l'espectre d'EDX (figura 26) es detecta Si, O, S i Cd. La relació, en aquest cas, entre el cadmi i el sofre és de Cd:S = 1:0,90.

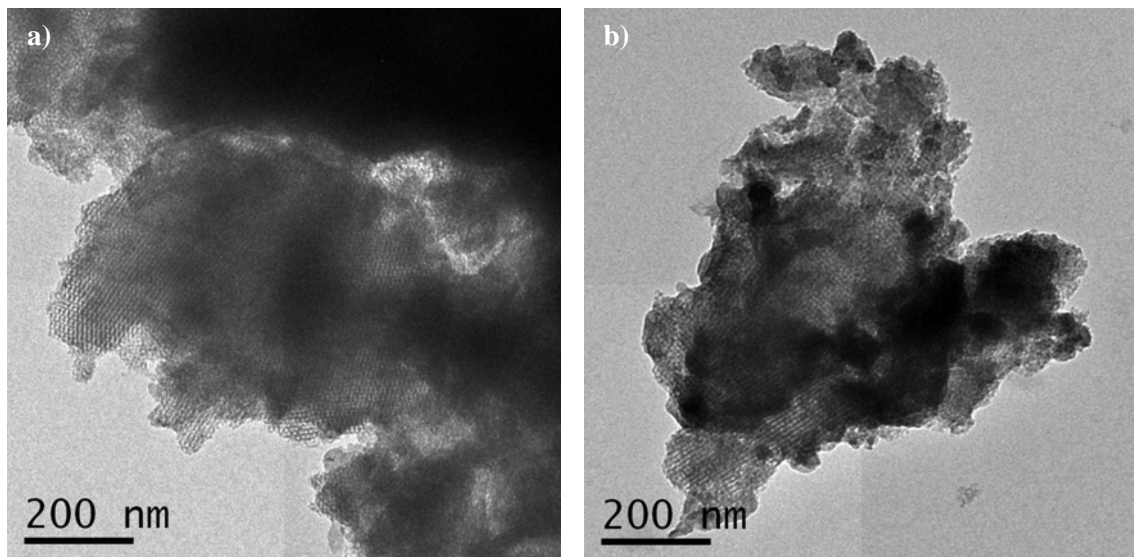


Fig. 25 a) i b): Imatges de TEM de la sílice mesoporosa KIT-6 impregnada amb CdS

Juliol 2009

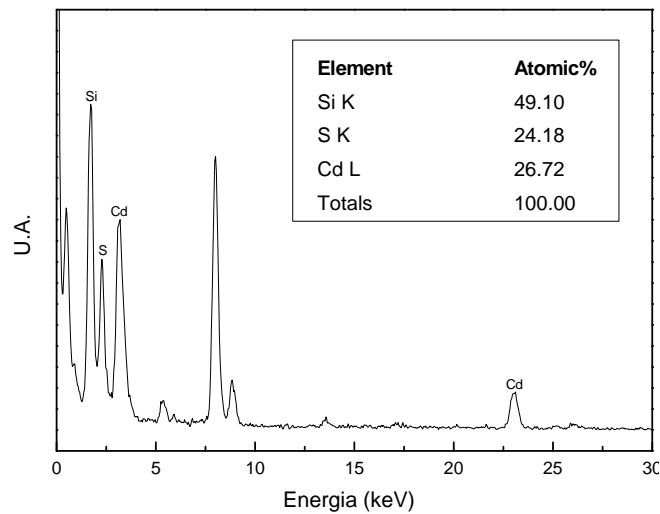


Fig. 26: Espectre d'EDX de la sílice mesoporosa KIT-6 impregnada amb CdS

En condicions ideals, la rèplica CdS KIT-6 hauria de formar una xarxa tridimensional de porus interconnectats. El producte sintetitzat, no obstant, com es pot veure a les figures 27 a) i b), presenta una estructura porosa no totalment ordenada. Una possible explicació és que durant la calcinació i l'eliminació de l'òxid de silici s'hagi trencat l'estructura. Ara bé, també s'ha vist en alguns treballs que la fase en què cristal·litza la rèplica pot condicionar l'ordre a llarg abast de l'estructura obtinguda ^[28]. Així, quan la fase no és completament cúbica, és difícil reproduir l'ordre mesoporós del motlle original.

En les imatges 27 c) i d) podem veure com les rèpliques sintetitzades són nanopartícules cristal·lines de 7 a 10 nm de mida aproximadament. A partir de l'espectre d'EDX (figura 28) s'obté un ratio Cd:S = 1:0,7. Veiem també que queda molt poc silici (0,60%, per sota del rang de detecció de l'aparell), cosa que vol dir que l'eliminació de la sílice ha estat reeixida. Tenim, però, un 14,26% d'O, el que suggereix que potser s'ha format CdO.

Juliol 2009

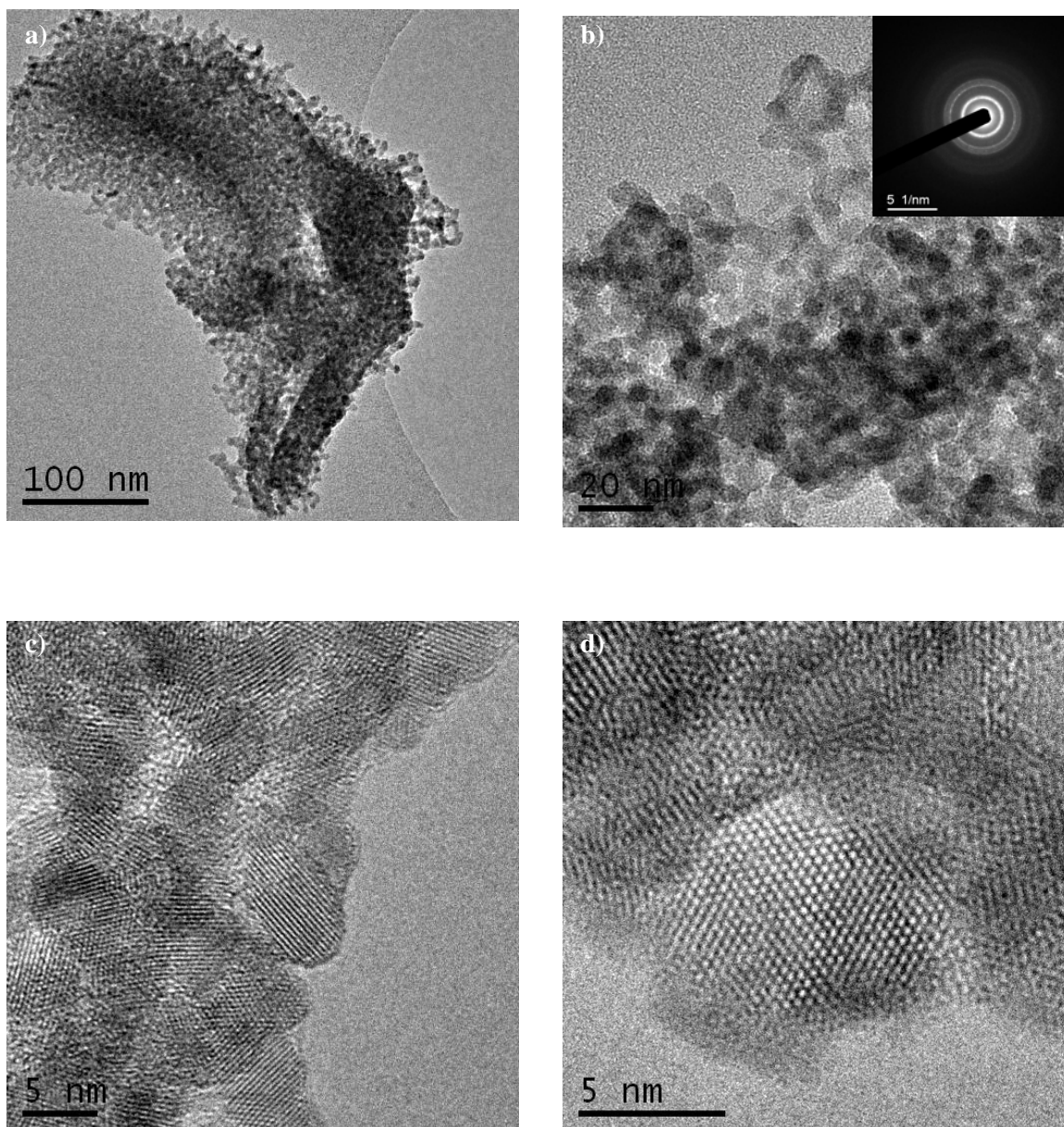


Fig. 27: En a) i b) es mostren imatges de TEM de la rèplica CdS KIT-6. En c) i d) veiem imatges de TEM en alta resolució de la rèplica CdS KIT-6. L'inset en b) mostra una imatge de la difracció d'electrons de la imatge corresponent

Juliol 2009

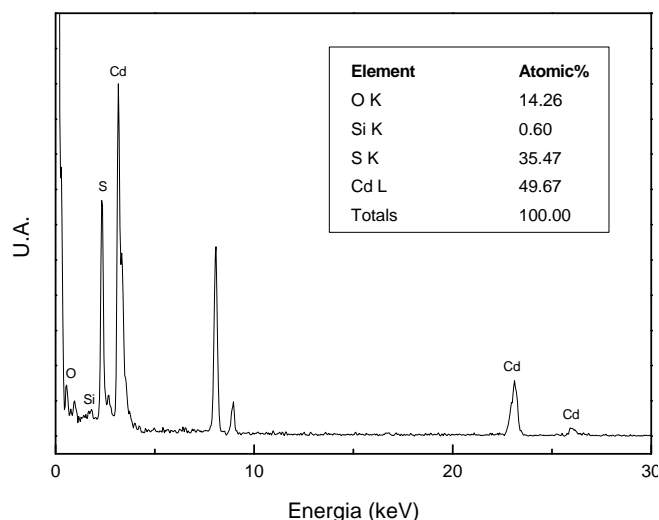


Fig. 28: Espectre d'EDX de la rèplica CdS KIT-6

Com en els casos anteriors, el material està format per una mescla de fases hexagonal i cúbica (figura 29), essent els percentatges en pes de cadascuna 80 i 20 respectivament. La mida de partícula es troba, també, en el rang dels nanòmetres.

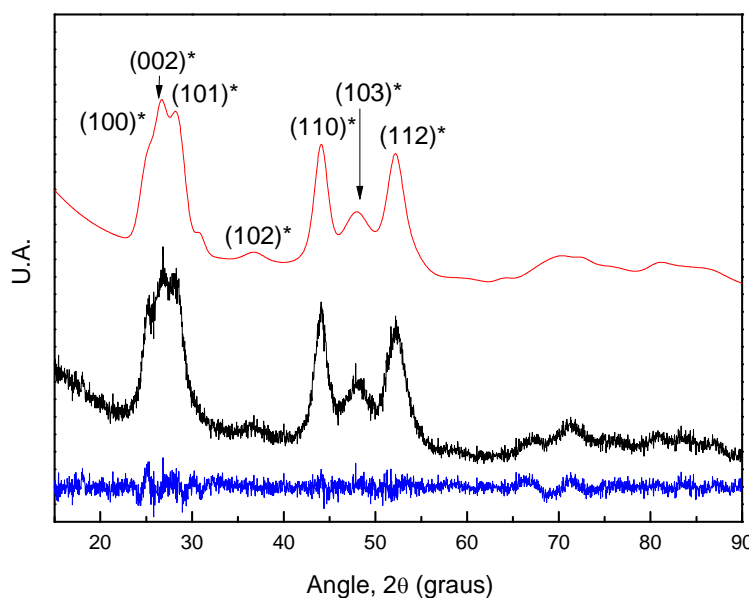


Fig. 29: Espectre de difracció de raigs X de la rèplica de CdS SBA-15. Espectre original en negre, espectre computat en vermell i diferència entre ambdós en blau. *fase wurtzita.

Juliol 2009

3.5.2.-Propietats de fotoluminiscència

Els espectres de fotoluminiscència de la sílice KIT-6 impregnada amb CdS i el de la rèplica de CdS KIT-6 (figura 30) mostra diferències similars als casos anteriors. La figura 31 mostra l'espectre de la rèplica sintetitzada i el de la mostra comercial.

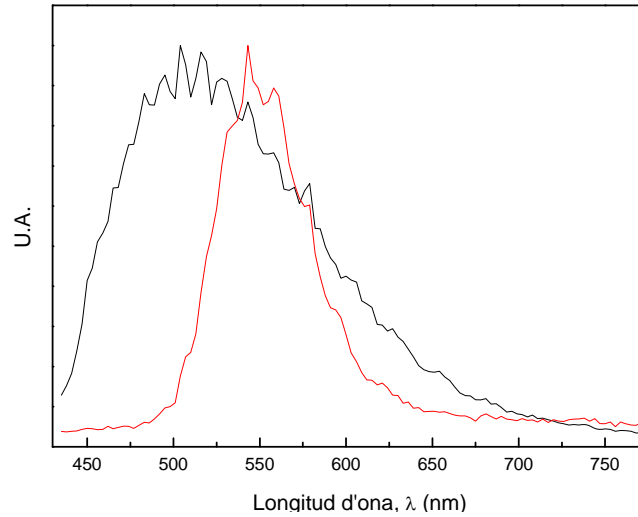


Fig. 30: Comparació d'espectres de fotoluminiscència normalitzats al màxim d'emissió entre SiO₂ KIT-6 impregnat amb CdS (en negre) i la rèplica CdS KIT-6 (en vermell).

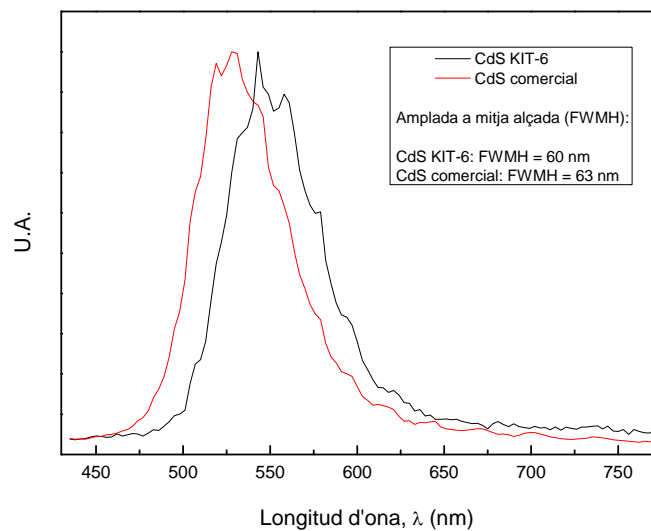


Fig. 31: Espectre de fotoluminiscència, normalitzat al màxim d'emissió, de les rèpliques de CdS KIT-6 (en negre) en comparació amb el CdS comercial (en vermell).

Juliol 2009

Comparant l'espectre d'emissió del CdS comercial amb el CdS KIT-6 (figura 31) veiem com el pic també s'ha desplaçat cap a la dreta de 528 ± 3 nm a 543 ± 3 nm. En aquest cas, el desplaçament és similar a l'obtingut per a la rèplica de SBA-15, indicant una mida de partícula superior a la de la mostra comercial.

L'espectre d'emissió també s'ha fet més estret, tot i que subtilment (uns 3 nm), com es pot veure en la figura 31. Això ens demostra que la dispersió de mida de partícules és semblant en les dues mostres.

4.- Comparació i discussió

En aquest apartat comparem els espectres de XRD del CdS comercial i les rèpliques de CdS sintetitzades, així com els espectres de fotoluminiscència.

Tant el CdS comercial com les rèpliques CdS SBA-15, SBA-16 i KIT-6 presenten les mateixes fases cristal·lines (Wurtzita i Zinc-Blenda) però en proporcions lleugerament diferents (figura 32). En la taula 3 s'inclouen les proporcions de cada fase i la mida de cristall obtinguda després de refinar els espectres de difracció corresponents.

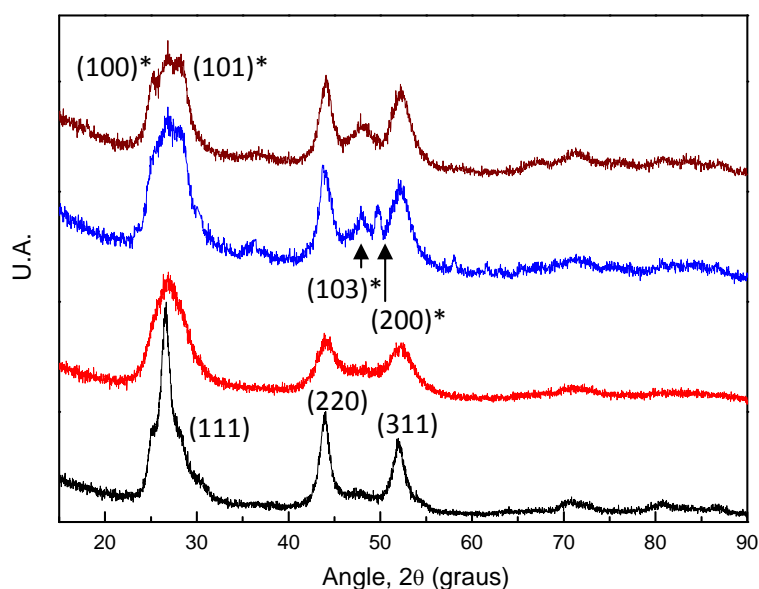


Fig. 32: Espectres XRD del CdS comercial (negre) i de les rèpliques sintetitzades CdS SBA-15 (vermell), SBA-16 (blau) i KIT-6 (marró). *fase wurtzita.

	% en pes Wurtzita	% en pes Zinc-Blenda	Mida de cristall (nm)
CdS comercial	20	80	3-8
CdS SBA-15	28	72	7-10
CdS SBA-16	90	10	6-8
CdS KIT-6	80	20	7-10

Taula 3: Comparació de percentatge de fases cristal·lines i mida de cristall entre les 4 estructures de CdS analitzades

La forma dels espectres de fotoluminiscència també és molt semblants en les 4 estructures (figura 33). La posició del pic de màxima emissió, però, es desplaça alguns nanòmetres entre estructures, com es pot veure resumit en la taula 4. Així mateix, l'amplada del pic principal també varia.

La taula 4 mostra els resultats obtinguts comparant la posició i l'amplada a mitja alçada del pic de màxima emissió per a les quatre estructures. Les mostres de CdS amb mida de partícula més gran (el CdS SBA-15 i el CdS KIT-6) presenten el pic de màxima emissió desplaçat a longituds d'ona majors. Les estructures amb mida de partícula més petita (el CdS comercial i el CdS SBA-16), per altra banda, tenen el pic de màxima emissió situat a longituds d'ona menor. Això és coherent amb el confinament quàntic típic observat en partícules de dimensions nanomètriques.

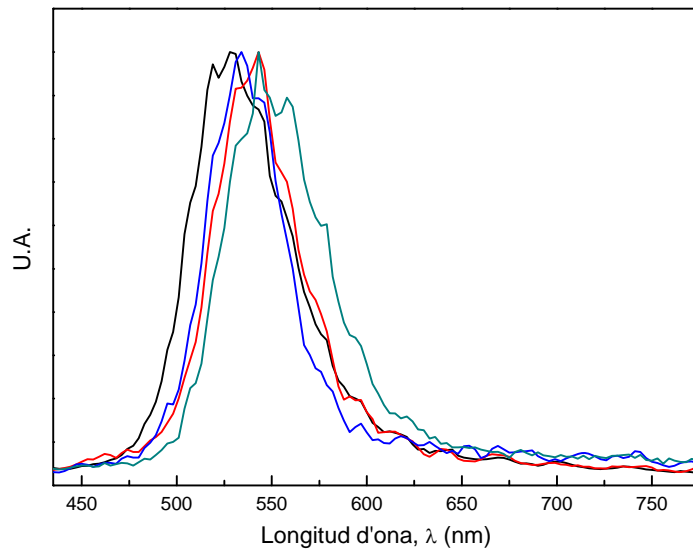


Fig 33: Comparació entre els espectres de fotoluminiscència del CdS comercial (en negre) i de les rèpliques sintetitzades CdS SBA-15 (vermell), CdS SBA-16 (blau) i CdS KIT-6 (verd).

	Longitud d'ona màxima emissió (nm)	Amplada a mitja alçada, FWHM (nm)
CdS comercial	528 ± 3	63 ± 3
CdS SBA-15	543 ± 3	48 ± 3
CdS SBA-16	534 ± 3	48 ± 3
CdS KIT-6	543 ± 3	60 ± 3

Taula 4: Comparativa de longitud d'ona de màxima emissió i amplada d'espectre de les 4 estructures de CdS analitzades.

Juliol 2009

5.- Cost del projecte

A continuació mostrem el cost total del projecte associat al material emprat i als processos de preparació i caracterització de les rèpliques:

Material			
Concepte	Unitats	Cost unitari (EUR)	Cost total (EUR)
CdS comercial, Aldrich (100 gr)	1	41,20	41,20
Copolimer de triple bloc P123 (250 gr)	1	0,00	0,00
Copolimer de triple bloc F127 (250 gr)	1	0,00	0,00
TEOS (25 ml)	1	32,30	32,30
N-butanol (100 ml)	1	55,17	55,17
Nitrat de cadmi tetrahidratat (100 gr)	1	23,08	23,08
THF (1 litre)	1	108,68	108,68
2-mercaptoethanol (250 ml)	1	28,50	28,50
Hidròxid de sodi (500 gr)	1	39,64	39,64
Àcid clorhídric (500 ml)	1	48,44	48,44
Clorur de potassi (500 gr)	1	54,86	54,86
Pipetes pasteur (3 ml)	10	0,50	5,00
Suports portamostres SEM	5	0,20	1,00
Reixetes portamostres TEM	15	0,50	7,50
Suports portamostres MOLC	10	2,00	20,00

Processos i caracterització			
Concepte	Unitats	Cost unitari (EUR)	Cost total (EUR)
Metal·litzar	4	2,00	8,00
Sessions SEM	2	18,00	36,00
Sessions TEM	11	40,00	440,00
Sessions MOLC	13	28,00	364,00
Sessions XRD	4	20,00	80,00

Juliol 2009

Cost total
Cost total material: 465,37 EUR
Cost total processos i caracterització: 928,00 EUR
Cost de direcció (50 hores de treball): 750 EUR
Cost total projecte: 2.143,37 EUR

Juliol 2009

6.- Conclusions

S'han sintetitzat estructures de CdS a partir dels motlles de sílice SBA-15, SBA-16 i KIT-6. Prèviament s'han sintetitzat els motlles de sílice mesoporosa SBA-15, SBA-16 i KIT-6, així com el precursor híbrid del CdS (tioglicolat de cadmi).

El CdS SBA-15 ha conservat completament la mesoporositat del motlle, donant lloc a agrupacions de partícules nanomètriques d'aproximadament 2 μm de longitud i 7-10 nm de diàmetre. En canvi, la rèplica de CdS SBA-16 no ha mantingut la mesoporositat del motlle, en part a causa de la seva fragilitat i en part degut a la mescla de fases presents en la mostra. Per un motiu semblant, el CdS KIT-6 no ha conservat l'ordre mesoporós a llarg abast, mantenint però la porositat. Per la seva banda, el CdS comercial està format per nanopartícules de 3-8 nm.

L'estructura cristal·lina del CdS comercial i de les estructures de CdS sintetitzades és similar. L'estructura està formada per una mescla de dues fases: Wurtzita i Zinc Blenda, per bé que la proporció entre les fases és diferent en cada cas.

Els espectres de fotoluminiscència del CdS comercial i de les 3 estructures de CdS sintetitzades són semblants. L'espectre del CdS comercial és, però, el més ample de tots, per tant és el que presenta una dispersió major de mida de partícula. Els espectres de CdS SBA-15, SBA-16 i KIT-6 són més estrets i similars entre ells, mostrant una dispersió menor. La relació entre el desplaçament del pic de màxima emissió i la mida de partícula de les estructures sintetitzades ha estat coherent amb els efectes de mida quàntica esperables. Estructures amb partícules més grans (cas del CdS SBA-15 i el CdS KIT-6) presenten el pic de màxima emissió centrat a longituds d'ona majors, mentre que estructures amb partícules més petites (cas del CdS comercial i el CdS SBA-16) tenen el pic de màxima emissió centrat a longituds d'ona menors.

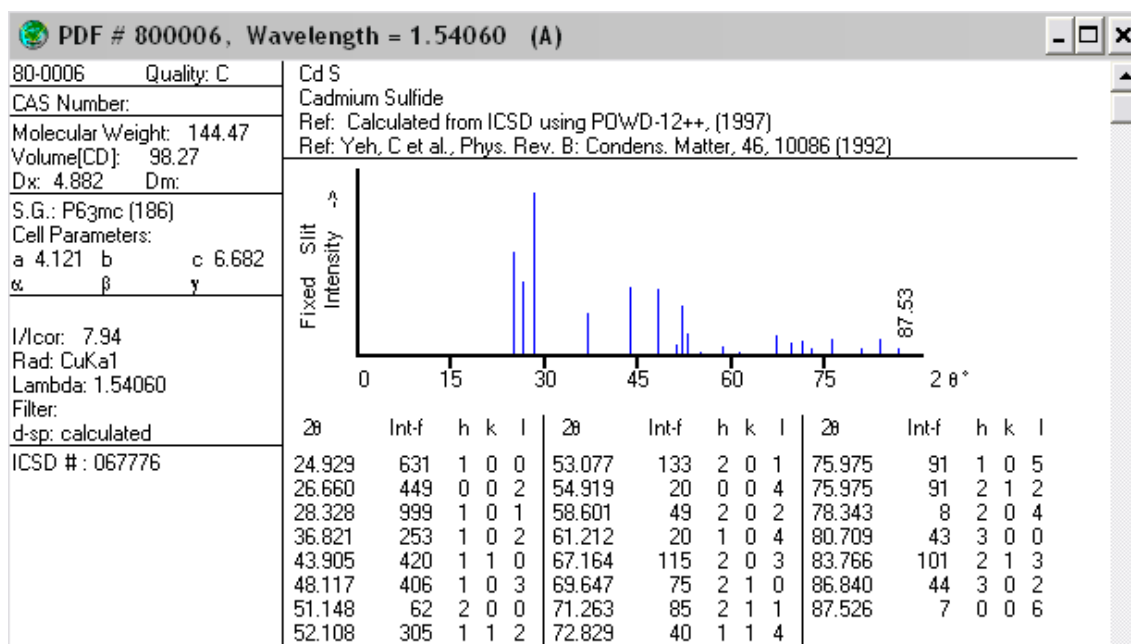
Finalment, l'efecte de la sílice sobre els espectres de fotoluminiscència de les rèpliques sintetitzades és molt interessant, ja que canvia força l'espectre d'emissió, i és un efecte que caldria estudiar més profundament, per tal de determinar les interaccions entre el recobriment de sílice amorfa i el CdS cristal·lí ubicat al seu interior.

Juliol 2009

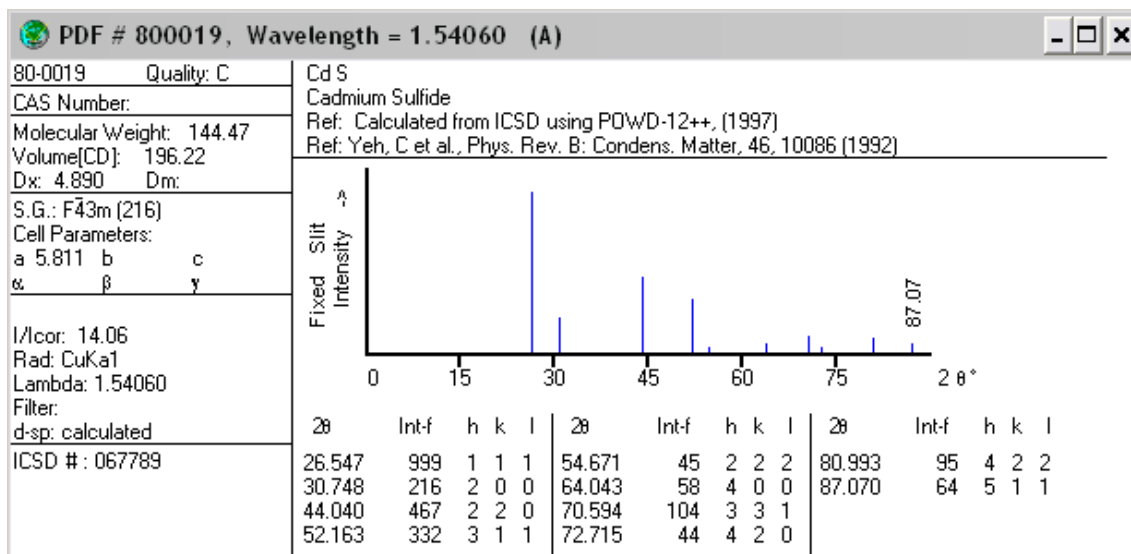
7.- Annex

7.1.- Cartes de difracció de CdS extrems del JCPDS:

Estructura Wurtzita (estructura hexagonal, grup espacial P63mc):



Estructura tipus Zinc Blenda (estructura cúbica, grup espacial F43m):



Juliol 2009

REFERÈNCIES

- [1] X.F. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, C.M. Lieber, *Nature* 421 (2003) 241.
- [2] M.S. Fuhrer, J. Nygard, L. Shih, M. Forero, Y.G. Yoon, M.S.C. Mazzoni, H.J. Choi, *Science* 288 (2000) 494.
- [3] Z. Peng, G. Lian, *Langmuir* 19 (2003) 208.
- [4] H. Zhang, D.R. Yang, X.Y. Ma, D.L. Que, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3037.
- [5] Y. Wang, N. Herron, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 525.
- [6] M.G. Bawendi, P.J. Carroll, W.L. Wilson, L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 946.
- [7] W. Hoheisel, V.L. Colvin, C.S. Johnson, A.P. Alivisatos, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 8455.
- [8] C.B. Murry, C.R. Kagan, M.G. Bawendi, *Science* 270 (1995) 1335.
- [9] R. Rossetti, R. Hill, J.M. Gibson, L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* 82 (1995) 552.
- [10] H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 41.
- [11] P.V. Braum, P. Osenar, S. I. Stupp, *Nature* 380 (1996) 325.
- [12] V.A. Fonoberov, E.P. Pokatilov, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 085310.
- [13] J.G. Diaz, J. Planelles, *Langmuir* 20 (2004) 11278.
- [14] V.A. Fonoberov, E.P. Pokatilov, V.M. Fomin, J.T. Devreese, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 127402.
- [15] V. Arcolego, M. Goffredi, *J. Therm. Anal.* 51 (1998) 125.
- [16] A.V. Murugan, R.S. Sonawane, B.B. Kale, S.K. Apte, A.V. Kulkarni, *Mater. Chem. Phys.* 71 (2001) 98.
- [17] S.H. Yu, J. Yang, Z.H. Han, Y. Zhou, R.Y. Yang, Y.T. Qian, Y.H. Zhanga, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1283.
- [18] C. Li, X. Yang, B. Yang, Y. Yan, Y.T. Qian, *J. Cryst. Growth* 291 (2006) 45.
- [19] J. Yang, J.H. Zeng, S.H. Yu, L. Yang, G.E. Zhou, Y.T. Qian, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3259.
- [20] C. Bao, M. Jin, R. Lu, P. Xue, Q. Zhang, D. Wang, Y. Zhao, *J. Solid State Chem.* 175 (2003) 322.
- [21] M. Cabo, Preparació d'òxids mesoporosos mitjançant nanocasting (Projecte final de carrera Eng. Materials UAB, 2007-2008).
- [22] H. Tüysüz, C.W. Lehmann, H. Bongard, B. Tesche, R. Schmidt, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 11510-11517.

Juliol 2009

- [23] F. Gao, Q. Lu, D. Zhao, *Adv. Mater.* 15 (2003) 9.
- [24] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [25] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [26] F. Kleitz, S- M. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* (2003) 2136.
- [27] M. A. Olshavsky, H. R. Allcock, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1367.
- [28] W. Yue, A.H. Hill, A. Harrison, W. Zhou, *Chem. Commun.* (2007) 2518.

Juliol 2009

RESUM

S'han sintetitzat estructures de CdS a partir de sílice mesoporosa (SBA-15, SBA-16 i KIT-6) pel mètode del motlle rígid i s'han caracteritzat mitjançant TEM i XRD, i se n'han estudiat les seves propietats de fotoluminiscència mitjançant CSLM. Els resultats obtinguts s'han comparat amb una mostra de CdS comercial.

El CdS SBA-15 ha conservat l'estructura mesoporosa del motlle, mentre que en els altres dos casos s'ha mantingut només de manera parcial. Per a totes les mostres, la mida de partícula es troba en el rang dels 3-10 nm. Pel que fa a l'estructura, s'ha detectat fase wurtzita i zinc-blenda, en diferents percentatges entre elles. La formació de wurtzita pot ser en part responsable del col·lapse parcial de la mesoestructura.

El pic de màxima emissió en l'espectre de fotoluminiscència es desplaça entre les diferents estructures segons la mida de partícula. L'amplada del pic varia en funció del grau de dispersió de partícula, de manera que s'observa que aquesta és inferior en les mostres sintetitzades respecte de la comercial.

ABSTRACT

CdS nanostructures have been synthesized from mesoporous silica (SBA-15, SBA-16 and KIT-6) by hard template route and characterized by TEM and XRD. Their photoluminescence properties have been analyzed by CSLM and compared with those displayed by a commercial CdS.

The SBA-15 replica fully replicated the parent template structure, while the others cannot retain the long range order. In all cases, the particle size was in the 3-10 nm range. Regarding the structure, wurtzite and zinc blend phases were detected, in different amount for each sample. The formation of wurtzite may explain the partial collapse of the mesostructure.

The maximum emission peak in the photoluminescence spectra shifted depending on particle size. Besides, the FWHM is related to their size distribution, which is narrower in the synthesized powders compared to the commercial one.