

## Efecto de la concentración de nanoestructuras de ZnO sobre las propiedades optoelectrónicas del material ZnO – politiofeno

Félix Aviña, Israel López e Idalia Gómez\*

Centro de Laboratorios Especializados, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León. Ave. Universidad S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L., 66451, México.

\*E-mail: idaliagomezmx@yahoo.com.mx

Recibido 2 de mayo de 2013, Aceptado 3 de junio de 2013

### Resumen

Los resultados permitieron confirmar la síntesis vía microondas de nanoestructuras de ZnO, conformadas de nanopartículas con dimensiones menores a 60 nm. Las nanoestructuras obtenidas presentaron una morfología de esferoidal a irregular, mostrando la presencia de gran porosidad. Se logró sintetizar politiofeno con características conductoras mediante un sistema binario de solventes orgánicos. La modificación de la concentración de ZnO en las películas híbridas presentó un efecto considerable en la luminiscencia y en los espectros UV-Vis, lo cual nos indica una sinergia entre los materiales y un potencial uso en celdas solares híbridas.

**Palabras clave:** ZnO, nanoestructuras, microondas, material híbrido, politiofeno.

### 1. Introducción

Los materiales orgánicos son candidatos prometedores para la tecnología fotovoltaica debido a su bajo costo de producción, fácil fabricación y posibilidad de fabricar dispositivos flexibles que no son factibles de obtener a partir de materiales inorgánicos [1, 2, 3], por lo que ofrecen una alternativa a las celdas solares a base de silicio. Entre los materiales orgánicos utilizados se encuentran los polímeros conjugados, pero uno de los problemas que presentan es la baja eficiencia de conversión de energía (menor o aproximada a 5%) [2, 3, 4] y la baja movilidad de los transportadores de carga.

En los últimos años, se han utilizado nanocristales inorgánicos semiconductores en conjunto con polímeros conjugados para aumentar la movilidad electrónica. Esta mezcla de polímero conjugado y nanoestructuras inorgánicas semiconductoras se definen como celdas solares híbridas. En esta área de investigación, se han utilizado diversos materiales poliméricos, entre los cuales, el más empleado es el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT). Entre los semiconductores inorgánicos más utilizados están el ZnO [2], TiO<sub>2</sub> [3], CdSe [5], entre otros.

El ZnO es perteneciente al grupo de semiconductores II-VI. Este material cristaliza casi exclusivamente en estructura tipo wurtzita [6]. La estructura tipo wurtzita del ZnO es única debido a sus superficies polares y a la falta de centro de simetría [7]. Este semiconductor presenta una amplia energía de banda prohibida de 3.37 eV (a 300 K) [6]. Dentro de las principales

aplicaciones que presenta el ZnO se encuentran los diodos emisores de luz [8], celdas solares [9], fotocatalizadores [10], materiales piezoeléctricos [11].

Las nanoestructuras de ZnO pueden ser producidas tanto por medios físicos como por medios químicos. El inconveniente de los procesos físicos es la alta temperatura que necesitan para llevarse a cabo. Los métodos químicos proporcionan la posibilidad de fabricar nanoestructuras a baja temperatura, sin embargo, el control sobre el tamaño y morfología es menor. Dentro de los métodos químicos para la producción de nanoestructuras se encuentran la electrodeposición [12], la técnica de sol-gel [13], solvotermal [14], hidrotermal [15] y microondas [16]. La síntesis vía microondas presenta la ventaja de emplear menores tiempos de reacción con respecto a los métodos mencionados anteriormente. Este método de síntesis se basa en el calentamiento rápido y uniforme de los materiales al haber una interacción molecular directa de los mismos con la energía del campo electromagnético perteneciente a la región del microondas [17].

Zhu y col.[18] reportaron la preparación asistida por microondas de diversas nanoestructuras de ZnO. El inconveniente que presentaba su estudio es que utilizaban tiempos relativamente largos (1 hora) para llevar a cabo las síntesis. Sin embargo, se ha demostrado que es posible emplear tiempos menores de irradiación de microondas para la síntesis de materiales nanoestructurados [19].



Típicamente, la síntesis en fase líquida de nanopartículas de óxidos metálicos incluye la reacción de una sal metálica con iones hidróxido, sin embargo, Hu y col. [20] reportaron la síntesis de nanopartículas de ZnO a partir de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 2-propanol, variando la concentración de agua.

En el presente trabajo se realizó el análisis de la influencia de la concentración de nanoestructuras de ZnO en las propiedades optoelectrónicas del material híbrido ZnO - politiofeno, con el fin de verificar una posible sinergia entre ambos materiales. Se prepararon diferentes muestras de ZnO variando concentración de agua agregada y tiempo de irradiación de microondas, seleccionando solo una de ellas de acuerdo a los resultados, para la posterior preparación del material híbrido antes mencionado.

## 2. Parte experimental

### 2.1 Materiales

Para llevar a cabo la síntesis del semiconductor ZnO se utilizó como precursor acetato de zinc dihidratado,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (J. T. Baker, 99.0 %); como solvente fue utilizado 2-propanol (Fisher Scientific, 99.9 %); así mismo, agua desionizada fue utilizada durante la reacción. Para la síntesis del politiofeno se utilizó tiofeno (Aldrich, 99 %) y cloruro de hierro (III),  $\text{FeCl}_3$ , (Sigma - Aldrich, 97 %); como solventes, diclorometano (Fisher Scientific, grado HPLC) y acetonitrilo (Fermont, grado HPLC); así mismo, acetona (CTR, 99.9 %). Para la preparación de las películas híbridas se utilizó como solvente etanol (LeMont, 99.5 %). Todos los reactivos fueron utilizados tal y como fueron recibidos, sin purificación posterior.

### 2.2 Síntesis de nanoestructuras de ZnO

La síntesis de las nanoestructuras se llevó a cabo con modificaciones del procedimiento empleado por Hu y col [20]. Se preparó una solución 20 mM de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 2-propanol, habiendo agregado agua desionizada para tener una concentración de agua agregada de 2, 3 o 4 M en la misma disolución. En seguida, cada una de las soluciones fue colocada en un baño con ultrasonido por 10 minutos. La síntesis fue llevada a cabo en un horno de microondas convencional, utilizando un contenedor cerrado como reactor solvothermal. Las soluciones preparadas se sometieron a un tratamiento de irradiación de microondas durante 1, 2 o 3

minutos. Para una mejor observación de las diferentes condiciones de trabajo, la Tabla 1 muestra la red de experimentos para la síntesis de ZnO.

### 2.3 Síntesis de politiofeno

La síntesis del polímero se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento realizado por Jeon y col [21]. Una cantidad de 0.02 mol de tiofeno se mezcló con 100 mL de diclorometano. A esta mezcla se le disminuyó la temperatura a 5 °C con baño de hielo. Posteriormente, una mezcla de 0.1 mol de  $\text{FeCl}_3$  en 50 mL de acetonitrilo fue añadida a la mezcla de tiofeno. El tiempo de reacción fue de 0.2 h, bajo agitación constante. El producto es filtrado y lavado con acetona y acetonitrilo.

### 2.4 Preparación de películas de ZnO - politiofeno

Después de haber seleccionado el experimento adecuado de la síntesis de ZnO, se prepararon diferentes mezclas en sólido, obteniéndose una concentración de 5, 15 y 25 % p/p. Posteriormente, 10 mg de cada una de las mezclas fueron agregados a 20 mL de etanol. Para homogeneizar, se mantuvo una agitación constante por 2 h. Se prepararon películas del material híbrido sobre sustratos de vidrio mediante la técnica de spray, utilizando las dispersiones antes elaboradas. Los sustratos de vidrio fueron limpiados con solución jabonosa, agua desionizada y 2-propanol. Las películas fueron elaboradas utilizando 20 disparos con spray sobre el sustrato. Después de realizado esto. Las mezclas en los sustratos fueron sometidas a 110 °C por 10 minutos.

### 2.5 Caracterización de los materiales

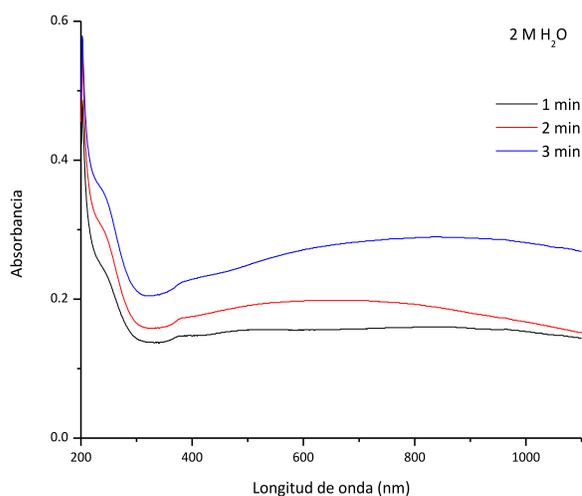
Las mediciones de la espectrofotometría UV-Vis fueron llevadas a cabo en un equipo Shimadzu UV-1800. Para el análisis con espectrofotometría FT-IR se utilizó un equipo Perkin Elmer Paragon 1000 PC, utilizando un dispositivo de reflectancia total atenuada (ATR) y mediante pastilla de KBr. La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEBEC) fue llevada a cabo en un equipo JEOL JSM-6701F. Finalmente, la difracción de rayos X (DRX) se realizó en un equipo Siemens D5000 utilizando radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). El programa de velocidad empleado fue de 1.5° por minuto, en el rango  $2\theta$  de 5° a 90°. La microscopía de fuerza atómica (MFA) se llevó a cabo en modo de contacto con un equipo Angstrom Advanced AA 3000. Para la

realización de los estudios mediante espectrofotometría de luminiscencia se utilizó un equipo Perkin Elmer LS 55.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Síntesis de nanoestructuras de ZnO

*Espectrofotometría UV-Vis.* La Figura 1 muestra los diferentes espectros de absorción obtenidos de los productos de reacción de los experimentos con una concentración 2 M de agua agregada a los diferentes tiempos de irradiación de microondas. Como se puede observar en los espectros, se presenta un corrimiento hacia el azul, el cual es menor conforme se aumenta el tiempo de irradiación de microondas, con respecto a la absorción que presentaría el material bulto. Estos desplazamientos hacia el azul son debidos a los efectos de confinamiento cuántico, provocados por la disminución del tamaño de las partículas. Así mismo, esta disminución de tamaño de partícula causa un aumento en la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) del material. La Tabla 1 muestra los valores de  $E_g$  calculados a partir de la longitud de onda de absorción del primer excitón para cada uno de los productos obtenidos. De acuerdo a los resultados mostrados, se observa que no existe ninguna correlación entre los valores de  $E_g$  y los parámetros modificados a los niveles antes propuestos. Sin embargo, también se puede observar que la mayoría de los valores de  $E_g$  de los productos obtenidos es superior a 3.37 eV, valor de la  $E_g$  del ZnO en bulto, lo cual indica un efecto de confinamiento cuántico debido a la presencia de ZnO nanoestructurado.

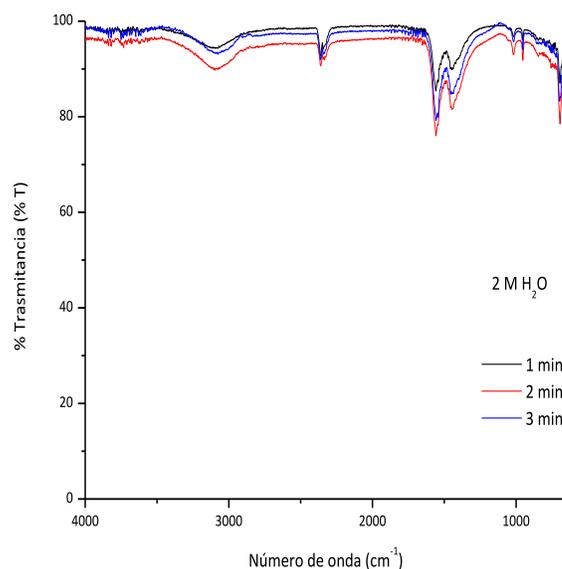


**Figura 1.** Espectros UV-Vis de los productos sintetizados a los diferentes tiempos de irradiación y con una concentración 2 M de agua agregada.

**Tabla 1.** Parámetros experimentales para la síntesis de ZnO. Energía de banda prohibida y tamaño de partícula.

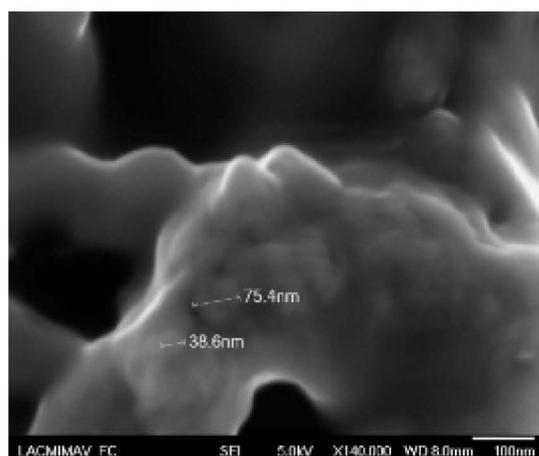
Concentración H <sub>2</sub> O agregada (M)	Irradiación de microondas (min)	$E_g$ (eV)	Tamaño de partícula (nm)
2	1	3.52	38.0
2	2	3.63	57.1
2	3	3.47	47.2
3	1	3.78	44.7
3	2	3.89	38.5
3	3	3.35	34.7
4	1	3.93	39.8
4	2	3.77	37.4
4	3	3.91	54.0

*Espectrometría FT-IR.* La Figura 2 muestra los espectros FT-IR de los productos obtenidos a diferentes tiempos de irradiación de microondas y con una concentración 2 M de agua agregada. La señal que presentan los espectros a 2349  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la del ATR. La señal presente a 1560  $\text{cm}^{-1}$  es debida a la presencia del grupo carbonilo del acetato residual. Así mismo, la señal presente a 3080  $\text{cm}^{-1}$  y las señales presentes a números de onda menores a 1100  $\text{cm}^{-1}$ , pertenecientes a la zona dactilar, corresponden al acetato de zinc dihidratado. La presencia de las bandas de FT-IR del reactivo nos indica una conversión incompleta hacia el producto, debido posiblemente a una temperatura o tiempo de irradiación de microondas insuficiente. Los experimentos restantes presentan el mismo comportamiento del espectro FT-IR.



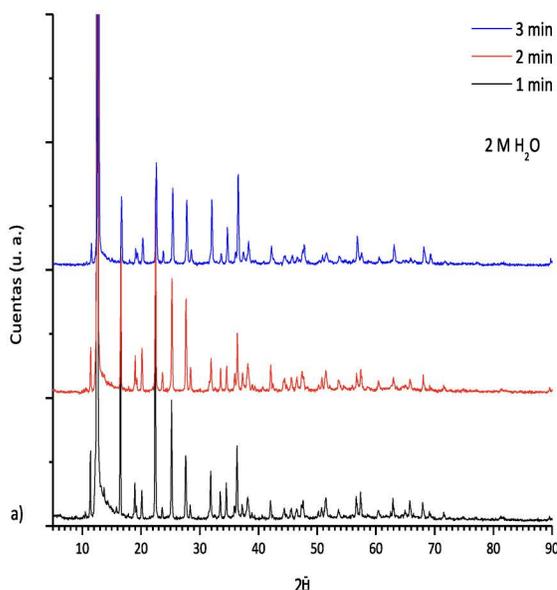
**Figura 2.** Espectros FT-IR de los productos sintetizados a los diferentes tiempos de irradiación de microondas y con una concentración 2 M de agua agregada.

*Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.* La Figura 3 muestra las mediciones realizadas a una imagen de MEBEC de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas con una concentración 2 M de agua agregada y un tiempo de irradiación de microondas de 1 min. De forma general, se obtienen mezclas de nanoestructuras irregulares y esféricas. En todas las condiciones, las nanoestructuras presentan gran porosidad, observándose la presencia de mesoporos y macroporos, debido a las presiones alcanzadas dentro del contenedor de reacción. A partir de las mediciones obtenidas, se puede determinar un tamaño de partícula promedio para las nanoestructuras sintetizadas en los diferentes experimentos. Estos valores se muestran en la Tabla 1. Al igual que en los resultados de la espectrofotometría UV-Vis, se observa que no hay control sobre el tamaño de partícula de las nanoestructuras, por consiguiente, el tamaño de las nanoestructuras no puede ser controlado con las condiciones experimentales utilizadas. Este efecto puede deberse a que, además de tiempo de irradiación de microondas y variación de la concentración de agua en la reacción, existan otras variables tales como el pH y la presión que no fueron controladas y que tengan una gran influencia en el tamaño y morfología de las nanoestructuras. Otra posible causa para la ausencia de control en el tamaño de partícula y en la morfología de las nanoestructuras es la falta de control en la velocidad de enfriamiento del contenedor después de que la reacción se llevara a cabo [22].



**Figura 3.** Imagen de MEBEC de nanoestructura de ZnO obtenida con una concentración de agua agregada de 2 M y un tiempo de irradiación de microondas de 1 min.

*Difracción de rayos X.* La Figura 4 muestra los difractogramas de los productos obtenidos a los diferentes tiempos de irradiación de microondas, manteniendo constante la concentración de agua agregada en 2 M. De acuerdo al patrón de difracción de rayos X del ZnO (JCPDS 36-1451), este semiconductor está presente en las muestras obtenidas, sin embargo, es notoria la presencia del precursor. Las difracciones del ZnO correspondientes a la muestra preparada con una concentración de agua agregada de 2 M y un tiempo de irradiación de microondas de 3 minutos son las que presentan mayor intensidad con respecto a las del precursor, indicativo de una producción mayor de ZnO. La indexación de las reflexiones permite determinar que el ZnO obtenido se encuentra en fase hexagonal. A partir de los difractogramas obtenidos fue determinado el tamaño del cristal, utilizando la ecuación de Scherrer. La Tabla 2 muestra los valores de diámetro de cristal obtenidos a partir de la ecuación de Scherrer. De acuerdo a los resultados mostrados, se observa una disminución del diámetro del cristal de ZnO conforme se aumenta el tiempo de irradiación de microondas, al mantener la concentración de agua agregada constante en 2 M. Esto se puede explicar debido al creciente aporte energético que se le da a la mezcla de reacción al aumentar el tiempo de irradiación, provocando que el diámetro del cristal vaya disminuyendo al tener el sistema la energía suficiente para igualar la energía superficial del cristal. También puede observarse que un aumento en la concentración de agua, al mantener constante el tiempo de irradiación de microondas en 1 minuto, provoca un aumento en el diámetro del cristal de ZnO. Esto se debe a que el solvente puede actuar como estabilizador y limitar el crecimiento del cristal durante y después del calentamiento [23]. Por consiguiente, al aumentar la cantidad de agua disminuye la cantidad de solvente, provocando una menor presencia de estabilizador y, por lo tanto, aumenta el tamaño del cristal. Debido a que las técnicas de espectrofotometría UV-Vis y MEBEC no mostraron correlación entre resultados y parámetros, se utilizó la DRX para seleccionar el experimento en el que se utilizó una concentración 2 M de agua agregada y 3 minutos de irradiación de microondas, para ser mezclado con el politiofeno ya que bajo estas condiciones se obtuvo la mayor cantidad de ZnO sintetizado, así como el tamaño de cristal más pequeño.



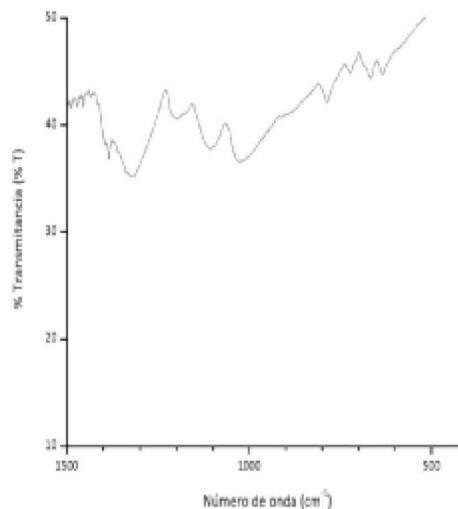
**Figura 4.** Difractogramas de los productos sintetizados a los diferentes tiempos de irradiación y con una concentración 2 M de agua agregada.

**Tabla 2.** Diámetro de cristal del ZnO

Concentración H <sub>2</sub> O agregada (M)	Irradiación de microondas (min)	Diámetro promedio (nm)
2	1	43.8 ± 6.1
2	2	41.7 ± 5.7
2	3	38.4 ± 2.6
3	1	48.0 ± 3.9
4	1	51.5 ± 17.3

### 3.2 Síntesis de politiofeno

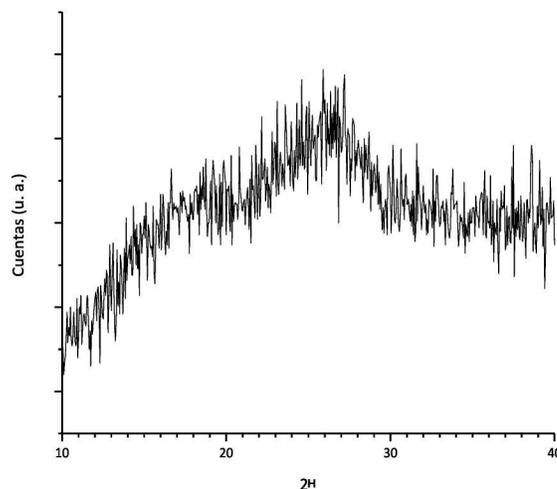
**Espectrometría FT-IR.** La Figura 5 muestra el espectro FT-IR del polímero obtenido. En este espectro se pueden observar una señal aproximadamente a 1320 cm<sup>-1</sup>, la cual correspondería a la banda atribuida a la vibración de tensión C - C del anillo de tiofeno [21, 24]. Las señales a 1105 y 1026 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones de flexión aromáticas C - H en el plano. La señal a 638 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración de tensión C - S del anillo de tiofeno. La señal presente a 786 cm<sup>-1</sup> es atribuida a la vibración de tensión C - H fuera del plano, lo cual indica un enlace en la posición  $\alpha$  de los anillos de tiofeno [24].



**Figura 5.** Espectro FT-IR del politiofenosintetizado.

**Difracción de rayos X.** La Figura 6 muestra el espectro de DRX del politiofeno sintetizado. Las reflexiones son similares a las reportadas por Jeon y col [21]. Además, estos picos corresponden a señales características de politiofenos no sustituidos con alta conductividad eléctrica.

El pico en 18.7° puede corresponder a una estructura intermolecular  $\pi$  -  $\pi$  apilada con un espaciado de 0.4744 nm [25]. La señal en 26.7° puede ser atribuida a la estructura longitudinal de la cadena polimérica, con una distancia de conjugación  $\pi$  larga [25]. La presencia de ambos picos nos confirma una estructura más cristalina con respecto al politiofeno no conductor, el cual no presenta picos en un difractograma [21].



**Figura 6.** Difractograma del politiofeno obtenido.

**Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.** En la Figura 7 se puede observar que el politiofeno sintetizado presenta una morfología de

agregados en forma circular y elipsoidal, en donde cada una de las partículas que forman estos agregados presenta dimensiones nanométricas al estar por debajo de los 100 nm.

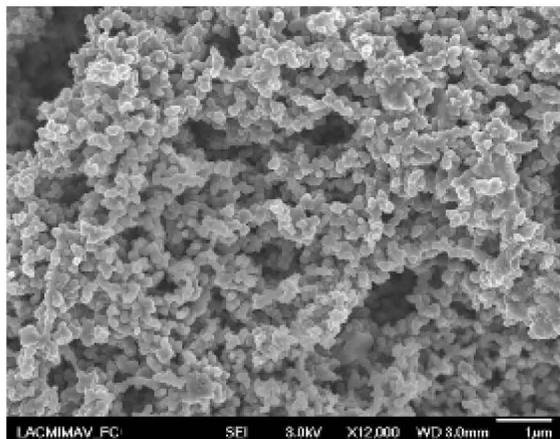


Figura 7. Imagen MEBEC del politiofeno sintetizado.

**Espectrofotometría UV-Vis.** En la Figura 8 se presenta el espectro de absorción del politiofeno sintetizado. La absorción que se presenta a una longitud de onda de 330 nm corresponde a la transición  $\pi - \pi^*$  de cada unidad monomérica, el anillo de tiofeno [26]. La absorción del monómero por sí solo sería a 273 nm, sin embargo, el corrimiento hacia el rojo que se presenta en el espectro de absorción del polímero se debe precisamente a la conversión de la pequeña longitud de conjugación  $\pi$  de la unidad monomérica a la larga longitud de conjugación  $\pi$  del polímero [24]. La absorción débil que se presenta a una longitud de onda de 490 nm corresponde a una transición  $\pi - \pi^*$ , indicativo de una larga estructura  $\pi$  conjugada en la cadena del politiofeno [24]. Además, se considera que esta señal corresponde a un polarón. Finalmente, la señal a una longitud de onda de 790 nm corresponde a un bipolarón [21]. Estos son los portadores de carga en el material polimérico, lo cual indica una conducción eléctrica.

### 3.3 Preparación de películas de ZnO - politiofeno

**Espectrofotometría UV-Vis.** En los espectros de absorción UV-Vis de las películas híbridas mostrados en la Figura 9 se pueden observar señales que absorben a las mismas longitudes de onda que la matriz polimérica. La absorción a 335 nm corresponde a la unidad monomérica, el anillo de politiofeno, y las absorciones de 800 nm a longitudes de onda mayores pueden atribuirse a los bipolarones presentes en la cadena polimérica.

Por otro lado, se presenta una nueva absorción en las películas aproximadamente a 622 nm. Esta nueva señal puede ser considerada como la absorción del polarón de la matriz polimérica, sin embargo, con un desplazamiento hacia el rojo en todos los casos. Según la concentración de ZnO, las películas híbridas presentan determinada absorbancia y determinado desplazamiento hacia el rojo de la absorción del polarón en la matriz polimérica. Con esto, se puede establecer una tendencia con las absorbancias de cada una de las películas y el nivel de desplazamiento de la señal del polarón; a mayor absorbancia, mayor desplazamiento hacia el rojo. Este desplazamiento de la señal de absorción se puede deber a la interacción del ZnO con el anillo de politiofeno, desplazando los niveles de energía del ZnO, causando una aceleración en la transferencia de carga fotoinducida del politiofeno al semiconductor inorgánico [27].

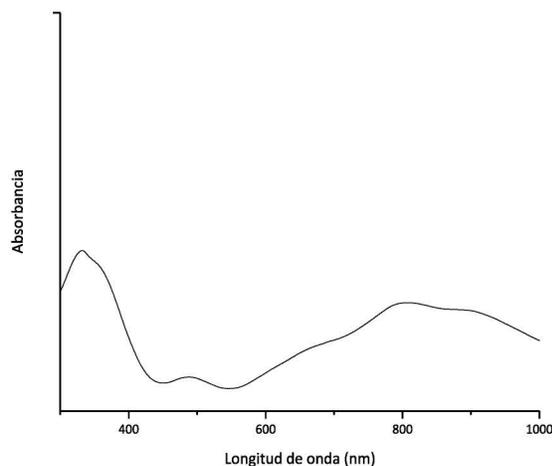


Figura 8. Espectro de absorción UV-Vis del politiofeno obtenido.

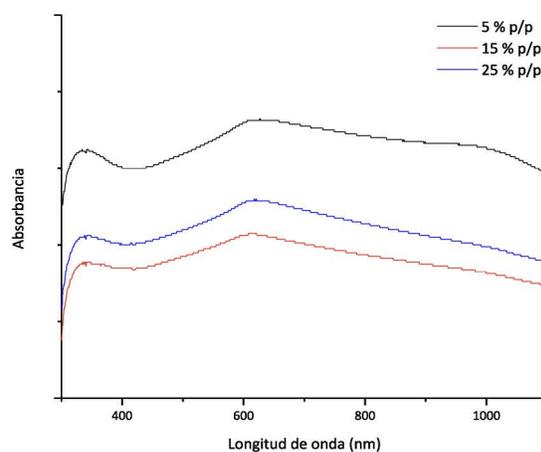
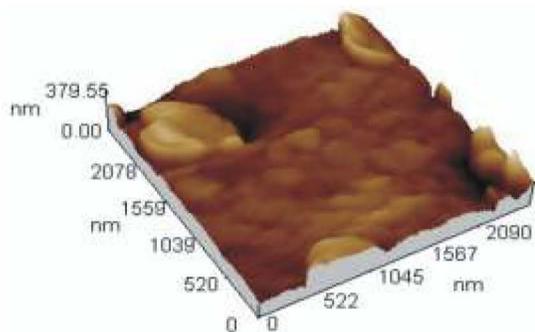


Figura 9. Espectros UV-Vis de las películas híbridas a diferentes concentraciones de ZnO en politiofeno.

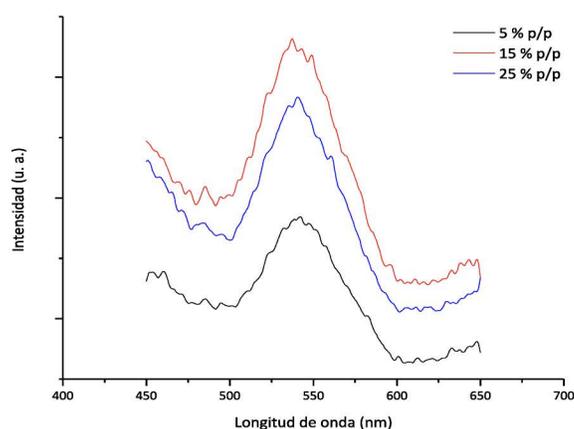
**Microscopía de fuerza atómica.** En la imagen de MFA que se presenta en la Figura 10 se pueden observar las estructuras que se encuentran en la película híbrida con una concentración de 5% p/p de ZnO en politiofeno. Se puede observar que las estructuras inorgánicas tienen dimensiones aproximadas a 1  $\mu\text{m}$ , corroborando la información encontrada en las imágenes de MEBEC. Además, estas estructuras de ZnO no se encuentran completamente dispersas en la matriz polimérica sino que éstas forman agregados. Ya que el grado de separación de fases está regido por las interacciones partícula-partícula, partícula-polímero y partícula-solvente [1]; es posible que la interacción partícula-partícula haya sido más fuerte que la interacción partícula-polímero, provocando la formación de los agregados de ZnO. Además, se observa la formación de escamas entre las estructuras inorgánicas. Estas escamas son consideradas como apilamientos de capas de la matriz polimérica, ocupando todo el espacio entre el ZnO, lo cual confirma la obtención de películas por el método planteado. Sin embargo, las películas híbridas con una concentración de 15 y 25% p/p de ZnO en politiofeno no son mostradas debido a la dificultad con la cual era obtenerlas. Esto puede deberse a la poca adherencia que presentaron los materiales sobre el sustrato de vidrio, provocando que el modo contacto de la MFA removiera las posibles películas formadas y evitara un posterior barrido sobre la misma sección.



**Figura 10.** Imagen de MFA de la película híbrida con una concentración al 5% p/p de ZnO en politiofeno.

**Espectrofotometría de luminiscencia.** La Figura 11 muestra los espectros de emisión de las películas híbridas a las diferentes concentraciones de ZnO en politiofeno, al ser excitadas con un haz monocromático de una longitud de onda de 357 nm. La máxima intensidad en los espectros de emisión de las películas híbridas para todas las

concentraciones se presenta aproximadamente a 540 nm. En estos espectros se puede observar un aumento en la intensidad de la luminiscencia al aumentar la concentración de 5 a 15% p/p de ZnO en politiofeno. Sin embargo, hay una disminución en esta intensidad al aumentar una vez más la concentración del material inorgánico en la matriz polimérica de 15 a 25% p/p. El aumento que se presenta en la intensidad de la luminiscencia se debe a una mayor concentración de la fase inorgánica en la película. Sin embargo, la disminución de esta intensidad que se presenta al seguir aumentando la concentración de ZnO se puede deber a la formación de agregados de estructuras inorgánicas que absorben esta radiación emitida, ya que tanto el ZnO como el material ZnO - politiofeno absorben a la longitud de onda que emite el material híbrido.



**Figura 11.** Espectros de luminiscencia de las películas híbridas a las diferentes concentraciones. Excitación a  $\lambda = 357$  nm.

#### 4. Conclusiones

Se obtuvieron nanopartículas de ZnO con estructura cristalina hexagonal mediante un método asistido por microondas. Estas nanopartículas sintetizadas presentan un diámetro promedio mínimo de 38.4 nm, sin embargo, se aglomeran para dar lugar a la formación de nanoestructuras con dimensiones superiores a 1  $\mu\text{m}$ . Se determinó que el diámetro del cristal de ZnO obtenido está en función del tiempo de irradiación de microondas; al aumentar este parámetro, hay una disminución en el tamaño del mismo. Así mismo, el diámetro del cristal está en función de la concentración de agua; al aumentar este parámetro, hay un aumento en el tamaño del cristal. Las nanoestructuras obtenidas presentan morfologías irregulares y esferoidales. Además, se observa la presencia de gran porosidad, obteniéndose mesoporos y macroporos los cuales,

a la vez, presentan una geometría hexagonal.

El análisis por DRX permitió corroborar la obtención de la síntesis de politiofeno conductor. Así mismo, la espectrofotometría UV-Vis nos demostró la presencia de polarones y bipolares en la estructura polimérica, lo cual indica la presencia de una corriente de electrones a través de la estructura del politiofeno. La morfología adoptada por el polímero mediante esta ruta de síntesis fue de agregados en forma elipsoidal. Estos agregados presentaron dimensiones inferiores a los 100 nm.

El material híbrido presentó un desplazamiento hacia el rojo de la absorción del polarón en la matriz polimérica, lo cual nos indica una interacción entre ambos materiales, el ZnO y el politiofeno, demostrando la sinergia entre ellos. Sin embargo, es necesario seguir investigando para encontrar el método adecuado para la preparación de las películas híbridas ya que el método de spray no proporcionó películas con buena adherencia al sustrato.

## 5. Referencias

- J. Y. Lek, L. Xi, B. E. Kardynal, L. H. Wong, Y. M. Lam. Understanding the Effect of Surface Chemistry on Charge Generation and Transport in Poly (3-hexylthiophene)/CdSe Hybrid Solar Cells. *Applied Materials & Interfaces*. 3, (2011), 287 - 292.
- S. Wu, Q. Tai, F. Yan. Hybrid Photovoltaic Devices Based on Poly (3-hexylthiophene) and Ordered Electrospun ZnO Nanofibers. *Journal of Physical Chemistry C*. 114, (2010), 6197-6200.
- J. Luo, C. Liu, S. Yang, Y. Cao. Hybrid Solar Cells Based on Blends of Poly(3-hexylthiophene) and Surface Dye-Modified, Ultrathin Linear- and Branched-TiO<sub>2</sub> Nanorods. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 94, (2010), 501 - 508.
- S. Yodyingyong, X. Zhou, Q. Zhang, D. Triampo, J. Xi, K. Park, B. Limketkai, G. Cao. Enhanced Photovoltaic Performance of Nanostructured Hybrid Solar Cell Using Highly Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C*. 114, (2010), 21851 - 21855.
- M. Schierhorn, S. W. Boettcher, J. H. Peet, E. Matioli, G. C. Bazan, G. D. Stucky, M. Moskovits. CdSe Nanorods Dominate Photocurrent of Hybrid CdSe - P3HT Photovoltaic Cell. *ACS Nano*. 4, (2010), 6132 - 6136.
- C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider, H. Kalt. 65 Years of ZnO Research - Old and very Recent Results. *Physica Status Solidi B*. 247, (2010), 1424 - 1447.
- L. Li, T. Zhai, Y. Bando, D. Golberg. Recent Progress of One-Dimensional ZnO Nanostructured Solar Cells. *Nano Energy*. 1, (2012), 91 - 106.
- A. Wadeasa, S. L. Beegum, S. Raja, O. Nur, M. Willander. The Demonstration of Hybrid n-ZnO Nanorod/p-Polymer Heterojunction Light Emitting Diodes on Glass Substrates. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 95, (2009), 807 - 812.
- J. Katayama, K. Ito, M. Matsuoka, J. Tamaki. Performance of Cu<sub>2</sub>O/ZnO Solar Cell Prepared by Two-Step Electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry*. 34, (2004), 687 - 692.
- J. Becker, K. R. Raghupathi, J. St. Pierre, D. Zhao, R. T. Koodali. Tuning of the Crystallite and Particle Sizes of ZnO Nanocrystalline Materials in Solvothermal Synthesis and Their Photocatalytic Activity for Dye Degradation. *Journal of Physical Chemistry C*. 115, (2011), 13844 - 13850.
- J. Zhou, P. Fei, Y. Gu, W. Mai, Y. Gao, R. Yang, G. Bao, Z. L. Wang. Piezoelectric -Potential-Controlled Polarity-Reversible Schottky Diodes and Switches of ZnO Wires. *Nano Letters*. 8, (2008), 3973 - 3977.
- Z. Shao, W. Zhu, Z. Li, Q. Yang, G. Wang. One - Step Fabrication of CdS Nanoparticle - Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Via Electrodeposition. *Journal of Physical Chemistry C*. 116, (2012), 2438 - 2442.
- J. D. Mackenzie, E. P. Bescher. Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol-Gel Process. *Accounts of Chemical Research*. 40, (2007), 810 - 818.
- S. K. N. Ayudhya, P. Tonto, O. Mekasuwandumrong, V. Pavarajam, P. Prasertdam. Solvothermal Synthesis of ZnO with Various Aspect Ratios Using Organic Solvents. *Crystal Growth & Design*. 6, (2006), 2446 - 2450.
- C. L. Kuo, T. J. Kuo, M. H. Huang. Hydrothermal Synthesis of ZnO Microspheres and Hexagonal Microrods with Sheetlike and Platelike Nanostructures. *Journal of Physical Chemistry B*. 109, (2005), 20115 - 20121.
- S. Cho, S. H. Jung, K. H. Lee. Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from Basic to Complex Structures. *Journal of Physical Chemistry C*. 112, (2008), 12769 - 12776.
- S. Das, A. K. Mukhopadhyay, S. Datta, D. Basu. Prospects of Microwave Processing: An Overview. *Bulletin of Material Science*. 32, (2009), 1 - 13.
- P. Zhu, J. Zhang, Z. Wu, Z. Zhang. Microwave-Assisted Synthesis of Various ZnO Hierarchical Nanostructures: Effects of Heating Parameters of Microwave Oven. *Crystal Growth & Design*. 8, (2008), 3148 - 3153.
- A. Vázquez, I. A. López, I. Gómez, J. A. Aguilar. Síntesis de Nanopartículas de ZnS Vía Microondas. *Ingeniería*. 11, (2008), 60 - 63.
- Z. Hu, D. J. Escamilla, B. E. Heredia, G. Oskam, P. C. Searson. Synthesis of ZnO Nanoparticles in 2-Propanol by Reaction with Water. *Journal of Physical Chemistry B*. 109, (2005), 11209 - 11214.
- S. S. Jeon, S. J. Yang, K. J. Lee, S. S. Im. A Facile and Rapid Synthesis of Unsubstituted Polythiophene with High Electrical Conductivity Using Binary Organic Solvents. *Polymer*. 51, (2010), 4069 - 4076.
- R. Savu, R. Parra, E. Joanni, B. Jan - ar, S. A. Eliziário, R. de Camargo, P. R. Bueno, J. A. Varela, E. Longo, M. A. Zaghete. The Effect of Cooling Rate During Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods. *Journal of Crystal Growth*. 311, (2009), 4102 - 4108.
- S. Li, S. Meierott, J. M. Köhler. Effect of Water Content on Growth and Optical Properties of ZnO Nanoparticles Generated in Binary Solvent Mixtures by Micro-Continuous Flow Synthesis. *Chemical Engineering Journal*. 165, (2010), 958 - 965.
- X. G. Li, J. Li, M. R. Huang. Facile Optimal Synthesis of Inherently Electroconductive Polythiophene Nanoparticles. *Chemistry, A European Journal*. 15, (2009), 6446 - 6455.
- X. G. Li, J. Li, Q. K. Meng, M. R. Huang. Interfacial Synthesis and Widely Controllable Conductivity of Polythiophene Microparticles. *Journal of Physical Chemistry B*. 113, (2009), 9718 - 9727.
- Z. Wang, Y. Wang, D. Xu, E. S. Kong, Y. Zhang. Facile Synthesis of Dispersible Spherical Polythiophene Nanoparticles by Copper(II) Catalyzed Oxidative Polymerization in Aqueous Medium. *Synthetic Metals*. 160, (2010), 921 - 926.
- S. H. Xu, S. Y. Li, Y. X. Wei, L. Zhang, F. Xu. Improving the Photocatalytic Performance of Conducting Polymer Polythiophene Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanoparticles under Sunlight Irradiation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 101, (2010), 237 - 249.