

PRÁCTICA DE LABORATORIO

Síntesis y depósito de capas fotoabsorbentes tipo CIGS para dispositivos fotovoltaicos

Rafael Martí Valls
Ester Barrachina Albert
Diego Fraga Chiva
Ivan Calvet Roures
Teodora Stoyanova Lyubenova
Juan B. Carda Castelló

PRÁCTICA DE LABORATORIO

Síntesis y depósito de capas fotoabsorbentes tipo cigs para dispositivos fotovoltaicos

Rafael Martí Valls
Ester Barrachina Albert
Diego Fraga Chiva
Ivan Calvet Roures
Teodora Stoyanova Lyubenova
Juan Bautista Carda Castelló



UNIVERSITAT
JAUME·I

DEPARTAMENT DE QUÍMICA INORGÀNICA
I ORGÀNICA

■ Codi d'assignatura QU09026

Edita: Publicacions de la Universitat Jaume I. Servei de Comunicació i Publicacions
Campus del Riu Sec. Edifici Rectorat i Serveis Centrals. 12071 Castelló de la Plana
<http://www.tenda.uji.es> e-mail: publicacions@uji.es

Col·lecció Sapientia 102
www.sapientia.uji.es
Primera edició, 2015

ISBN versió impresa: 978-84-16356-10-2



Publicacions de la Universitat Jaume I és una editorial membre de l'UNE, cosa que en garanteix la difusió de les obres en els àmbits nacional i internacional. www.une.es



Reconeixement-CompartirIgual
CC BY-SA

Aquest text està subjecte a una llicència Reconeixement-CompartirIgual de Creative Commons, que permet copiar, distribuir i comunicar públicament l'obra sempre que s'especifique l'autor i el nom de la publicació fins i tot amb objectius comercials i també permet crear obres derivades, sempre que siguin distribuïdes amb aquesta mateixa llicència.

<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/legalcode>

Aquest llibre, de contingut científic, ha estat avaluat per persones expertes externes a la Universitat Jaume I, mitjançant el mètode denominat revisió per iguals, doble cec.

ÍNDICE

1. Introducción.....	
1.1. Energías renovables frente a energías fósiles.....	
1.2. Energía solar fotovoltaica.....	
1.2.1. Efecto fotoeléctrico.....	
1.2.2. Célula solar fotovoltaica.....	
1.2.2.1. Dispositivos fotovoltaicos tipo calcopirita (CIGS).....	
2. Cuestiones previas	
3. Seguridad	
4. Objetivos	
5. Materiales y reactivos	
6. Metodología experimental	
6.1. Experimental	
7. Cuestiones adicionales.....	
8. Bibliografía	
Anexo I	
Normas básicas para la seguridad en el laboratorio químico.....	
Anexo II	
Normas relativas a la eliminación de residuos en un laboratorio químico.....	
Anexo III	
Normas para redactar la memoria de una práctica de laboratorio.....	
Anexo IV	
Difracción de rayos X	
Anexo V	
Espectroscopia de UV-Visible	
Anexo VI.	
Fichas de difracción	

1. Introducción

1.1. Energías renovables frente a energías fósiles

En la actualidad, muchos países no disponen de fuentes de energía suficientes para cubrir sus necesidades, como es el caso de España, que importa en torno al 80 % de la energía que consumimos, la cual está sometida a muchas fluctuaciones de precio e incluso puede presentar problemas de suministro.

La fuerte industrialización sufrida desde la segunda mitad del siglo pasado hasta la actualidad, ha provocado un incremento progresivo del consumo de las energías, según este orden:

- El petróleo (gasóleo, gasolina y derivados).
- El carbón, que sigue siendo un producto energético muy utilizado.
- El gas natural y otros gases (butano y propano).
- La electricidad, que es una energía obtenida por transformación de otras energías, como por ejemplo la nuclear.

El aumento de la demanda energética anual, especialmente en los países emergentes, junto con el inicio de la caducidad de las principales energías utilizadas en la actualidad (energías de origen fósil: petróleo, carbón y gas natural), hace necesaria la búsqueda y el desarrollo de energías alternativas. En cuanto a la energía nuclear para generar electricidad, esta presenta muchos detractores, si bien se ha implementado bastante la seguridad en las instalaciones y se ha reducido la vida de sus residuos radiactivos.

Estas energías alternativas deben poseer dos características principales: ser renovables y no contaminantes (o limpias), evitando así problemas de escasez y contaminación (emisión de gases de efecto invernadero), como es el caso de las energías de combustibles fósiles, y fomentando de este modo el desarrollo sostenible.

España prevé que en 2020 la participación de las energías renovables en nuestro país sea del 22,7 % sobre la energía final y un 42,3 % de la generación eléctrica. Así, el Plan de Acción Nacional de Energías Renovables (PANER) 2010/2020 comprende las siguientes energías, algunas de las cuales se aprecian en la figura 1:

- Solar
- Eólica
- Hidroeléctrica
- Biomasa
- Biocombustibles
- Energía del mar
- Geotermia



Figura 1. Ejemplos de fuentes de energía renovables

En España, el balance eléctrico del año 2014 expresado en GWh se indica en la figura 2, donde se aprecia que destaca el consumo de energía nuclear, seguida de la eólica, el carbón y la hidráulica.

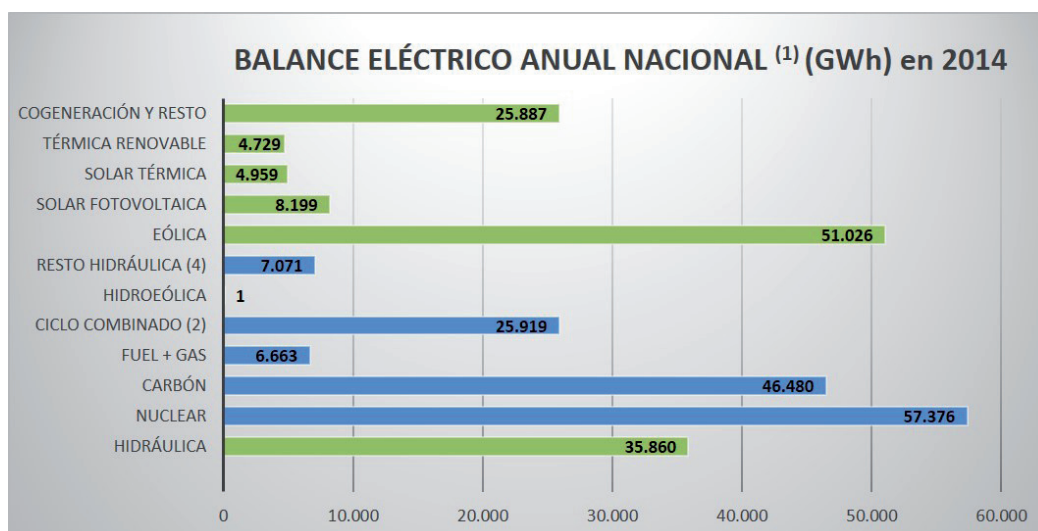


Figura 2. Balance eléctrico anual (GWh) en 2014, donde: (1) asignación de unidades de producción según el combustible principal; (2) incluye funcionamiento en ciclo abierto; (3) consumos en generación correspondientes a la producción hidráulica, nuclear, carbón, fuel+gas y ciclo combinado; (4) incluye todas aquellas unidades menores de 50 MW que no pertenecen a ninguna unidad de gestión hidráulica (UGH). Fuente: <http://www.ree.es>

La energía solar fotovoltaica es una de las mejores opciones a elegir, puesto que es una energía limpia. Además, este tipo de energía puede abarcar la demanda de la población mundial, ya que el 1 % de la luz solar que llega a nuestro planeta en un año equivale a todos los recursos no renovables que hay en la Tierra.

1.2. Energía solar fotovoltaica

1.2.1. Efecto fotoeléctrico

La obtención de energía eléctrica a partir del Sol se basa en el efecto fotoeléctrico descubierto y descrito por Heinrich Hertz en 1887. La explicación teórica no llegó hasta 1905, cuando Albert Einstein formuló el efecto fotoeléctrico basándose en los cuantos de Max Planck. Más tarde, Robert A. Millikan realizó experimentos durante diez años intentando rebatir la teoría de Einstein, pero en realidad sus resultados acabaron por confirmarla. Eso permitió que Einstein (1921) y él mismo (1923) recibiesen el premio Nobel por sus estudios del efecto fotoeléctrico (figura 3).

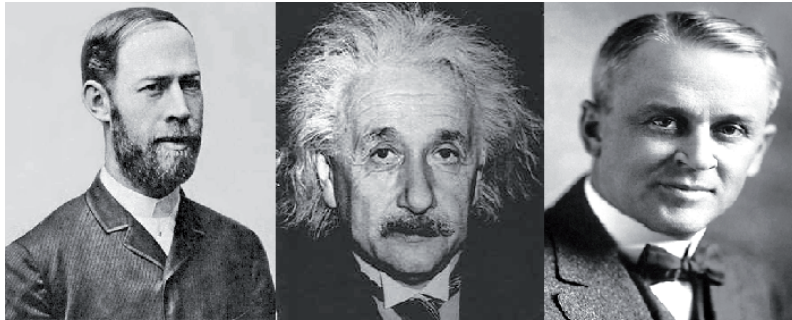


Figura 3. Hertz, Einstein y Millikan

El efecto fotoeléctrico consiste en la emisión de electrones por un material cuando se hace incidir sobre él una radiación electromagnética, ya sea luz visible o ultravioleta (figura 4).

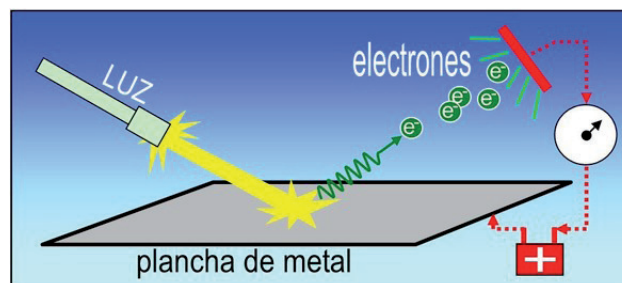


Figura 4. Esquema del efecto fotoeléctrico

Los fotones de luz incidentes sobre el material tienen una energía característica determinada por la longitud de onda de la luz. Por tanto, si un electrón absorbe la energía de un fotón y este tiene mayor energía que la necesaria para salir del material (y su velocidad está bien dirigida hacia la superficie), entonces el electrón puede ser extraído del material. Si la energía del fotón es demasiado pequeña, el electrón será incapaz de escapar de la superficie del material. Los cambios en la intensidad de la luz no cambian la energía de sus fotones, solo su número. En consecuencia, la energía de los electrones emitidos no depende de la intensidad de la luz incidente.

1.2.2. Célula solar fotovoltaica

Una célula solar es un dispositivo electrónico que, mediante el efecto fotovoltaico, permite convertir directamente la energía de la luz solar en energía eléctrica (figura 5).

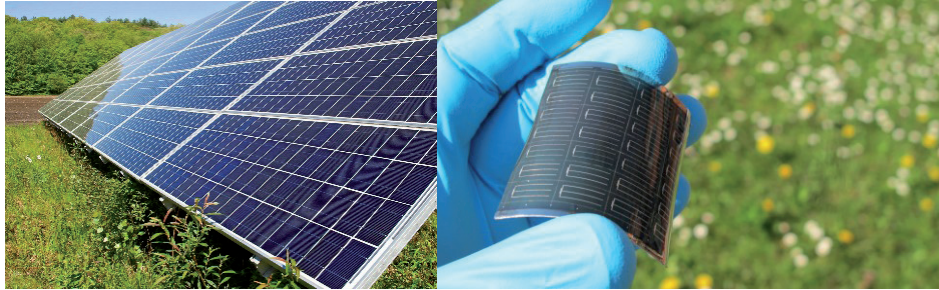


Figura 5. Dispositivos solares fotovoltaicos

Normalmente, las células solares fotovoltaicas están basadas en materiales semiconductores. Un semiconductor es un material en el que los electrones pueden saltar de la banda de valencia a la banda de conducción con un aporte externo de energía, como puede ser la energía de fotones de luz. La separación energética entre estas bandas se denomina *band gap*. Los materiales aislantes presentan una separación energética entre las bandas de valencia y una conducción muy elevadas, mientras que los materiales conductores presentan solapamiento entre estas bandas (figura 6).

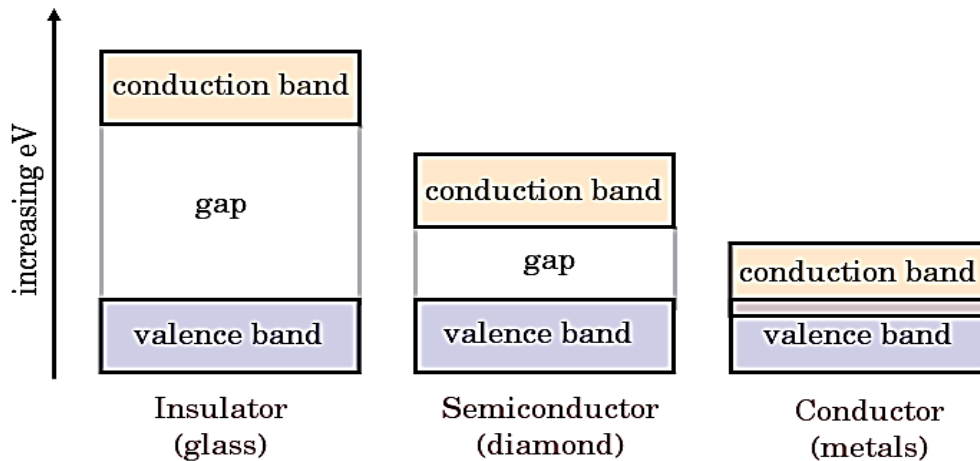


Figura 6. Esquema de separación de niveles energéticos en aislantes, semiconductores y conductores

En las células solares fotovoltaicas, el *band gap* de los semiconductores utilizados debe ser una energía a la que corresponda una alta irradiación en el espectro de la luz solar (figura 7).

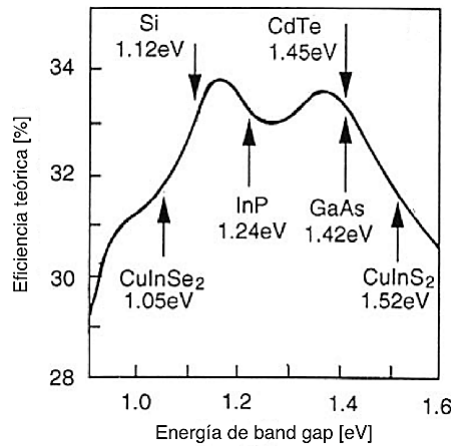


Figura 7. Gráfico de la energía del *band gap* frente a la eficiencia fotovoltaica teórica

1.2.2.1. Dispositivos fotovoltaicos tipo calcopirita (CIGS)

Los dispositivos solares fotovoltaicos basados en calcogenuros están formados por varias capas dentro de su estructura. En el caso de los dispositivos basados en la estructura CIGS ($\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$) la composición es la siguiente (figura 8):

- **Sustrato inferior.** Es la base del dispositivo, normalmente se ha utilizado sustrato de vidrio sódico-cálcico, proporcionando la superficie adecuada para el depósito de todas las capas activas. También existen soportes de plástico, acero o cerámica.
- **Contacto inferior.** Consiste en una capa de Mo de espesor entre 0,5 y 1 μm , generalmente depositada por *sputtering-PVD* (*Physical Vapor Deposition*).
- **Capa fotoabsorbente.** Es una capa con estructura cristalina tipo calcopirita y de composición $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ donde se absorben los fotones de luz solar. Tiene un espesor de entre 1 y 2 μm . Actúa como un semiconductor de tipo p.
- **Capa buffer.** Es una capa de sulfuro de cadmio (CdS). Su espesor es de 70 nm aproximadamente. Actúa como semiconductor de tipo n, consiguiendo la formación de la unión pn.
- **Contacto superior.** Consiste en una capa de óxido conductor transparente (para que permita pasar la radiación solar). Normalmente suele ser un ZnO dopado con Al (AZO), o bien un óxido de indio (In_2O_3) dopado con estaño (ITO). Estas capas suelen ir precedidas de una capa intrínseca de ZnO que permite reducir las pérdidas por recombinación.

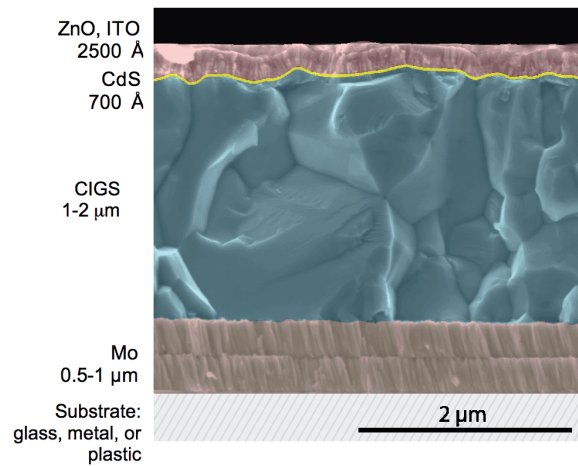


Figura 8. Imagen transversal del dispositivo basado en CIGS

La estructura de la calcopirita ($\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$) (CIGS) es una estructura $A^I\text{-B}^{III}\text{-X}^{VI}_2$, en donde A^I es Cu^+ , B^{III} es In^{3+} y X^{VI} es Se^{2-} , y en la que se sustituye parcialmente el In^{3+} por Ga^{3+} (30 % de Ga) para aumentar el *band gap*. La adición de esta cantidad de Ga^{3+} permite aumentar el valor del *band gap* a 1,15 eV frente a los 1,05 eV del CuInSe_2 . Así, de acuerdo con la figura 8, la célula solar dopada con Ga podría alcanzar una eficiencia superior. Este material presenta una estructura tetragonal en la que las posiciones tetraédricas son ocupadas por los aniones de Se y los vértices y el centro de las caras son ocupados por los cationes metálicos de Cu, In y Ga, tal y como se observa en la figura 9. Las calcopiritas suelen presentar un coeficiente de absorción muy elevado (por encima de 10^5 cm^{-1}), lo que permitirá absorber una gran cantidad de luz en capas muy delgadas.

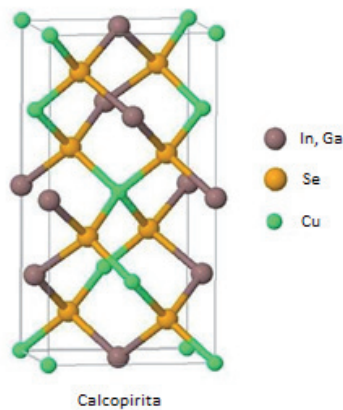







Figura 9. Estructura de la calcopirita

2. Cuestiones previas

1. ¿Qué es un semiconductor de tipo p? ¿Y uno de tipo n?
2. ¿Qué es la ZCE (zona de carga espacial o zona de deplexión)? ¿Qué relación tiene con los dispositivos fotovoltaicos estudiados?
3. Para comprobar la eficacia de una célula fotovoltaica se miden una serie de parámetros, ¿cuáles son estos parámetros? Nombra al menos 4 de ellos y define 2 de estos. ¿Qué es la eficiencia cuántica (*quantum efficiency*)?
4. Además de las tecnologías basadas en el silicio monocristalino y las calcopiritas, ¿qué otras tecnologías fotovoltaicas existen? Nombra 3 de ellas.
5. ¿Qué 2 tipos de tecnologías de obtención de la estructura calcopirita existen? Nombra 1 o 2 técnicas dentro de cada una de estas tecnologías.
6. Nombra 3 técnicas de depósito de capas delgadas (thin films) y defínelas.
7. La estructura kesterita ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) es una estructura derivada de la estructura calcopirita ($\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$), ¿qué ventajas presenta la estructura kesterita frente a la calcopirita?

3. Seguridad

En la tabla 1 se recogen de forma resumida los pictogramas, así como las indicaciones de peligro de los reactivos empleados en la práctica.

Reactivo	Pictograma	Indicaciones de peligro
<i>Nitrato de cobre (II) hidratado</i>		<ul style="list-style-type: none"> - H272. Puede agravar un incendio; comburente. - H302. Nocivo en caso de ingestión. - H315. Provoca irritación cutánea. - H318. Provoca lesiones oculares graves.
<i>Nitrato de indio (III) hidratado</i>		<ul style="list-style-type: none"> - H272. Puede agravar un incendio; comburente. - H302. Nocivo en caso de ingestión. - H312. Nocivo en contacto con la piel. - H332. Nocivo en caso de inhalación.
<i>Nitrato de galio (III) hidratado</i>		<ul style="list-style-type: none"> - H272. Puede agravar un incendio; comburente. - H315. Provoca irritación cutánea. - H319. Provoca irritación ocular grave. - H335. Puede irritar las vías respiratorias.
<i>Óxido de selenio</i>		<ul style="list-style-type: none"> - H301. Tóxico en caso de ingestión. - H331. Tóxico en caso de inhalación. - H373. Puede perjudicar a determinados órganos por exposición prolongada o repetida. - H410. Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.
<i>Amoniaco</i>		<ul style="list-style-type: none"> - H221. Gas inflamable. - H280. Contiene gas a presión; peligro de explosión en caso de calentamiento. - H314. Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves. - H331. Tóxico en caso de inhalación. - H410. Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.




<i>Monoetanolamina</i>		<ul style="list-style-type: none"> - H302 + H312 + H332. Nocivo en caso de ingestión, contacto con la piel o inhalación. - H314. Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves. - H412. Nocivo para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.
<i>Trietanolamina</i>	No es una sustancia o mezcla peligrosa, de acuerdo con el Reglamento (CE) n.º 1272/2008. Esta sustancia no está clasificada como peligrosa, según la Directiva 67/548/CEE.	El producto no necesita ser etiquetado, de acuerdo con las directivas de la Comunidad Europea o las respectivas leyes nacionales.
<i>Etanol</i>		<ul style="list-style-type: none"> - H225. Líquido y vapores muy inflamables.
<i>Ioduro de sodio</i>		<ul style="list-style-type: none"> - H315. Provoca irritación cutánea. - H319. Provoca irritación ocular grave. - H400. Muy tóxico para los organismos acuáticos.

Tabla 1. Información sobre la seguridad de los reactivos utilizados en la práctica

4. Objetivos

Parte 1. Obtener una capa cristalina fotoabsorbente de $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$ (CIGS) sobre vidrio mediante un método de depósito de bajo coste.

Parte 2. Caracterizar la capa fotoabsorbente por difracción de rayos X (DRX) y por espectrofotometría UV-Visible. También se realizarán medidas eléctricas de una célula solar fotovoltaica finalizada y se presentarán diversas técnicas de caracterización de este tipo de dispositivo.

5. Materiales y reactivos

Reactivos:

- Nitrato de Cu (II) hidratado
- Nitrato de In (III) hidratado
- Nitrato de Ga (III) hidratado
- Óxido de Selenio
- Amoníaco 25 % (c)
- Monoetanolamina (MEA)
- Trietanolamina (TEA)
- Etanol absoluto (99 %)
- Ioduro de sodio (0.1 mol/g H_2O)

Materiales:

- pHmetro
- Vasos de precipitados (250 ml y 100 ml)
- Cuentagotas
- Agitadores magnéticos
- Placa calefactora (400 °C)
- Espátulas
- Pinzas metálicas
- Estufa
- Probeta
- Embudo Büchner
- Kitasato (matraz de filtración)
- Varilla de vidrio
- Vidrio
- Cinta adhesiva
- Marcador de vidrio
- Papel de filtro
- Viales

6. Metodología experimental

6.1. Experimental

Parte 1. Obtención de la capa fotoabsorbente

Se pesan 1,1 g de SeO_2 y se disuelven en 50 mL de H_2O destilada (*disolución 1*). Por otro lado, se pesan 0,609 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0,59 g de $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y 0,215 g de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y se disuelven en 100 mL de H_2O destilada (*disolución 2*). Se añade la disolución 1 sobre la disolución 2 y se observa la formación de una turbidez de color blanco. A continuación, se añade amoníaco concentrado (25 %) a la disolución, gota a gota, hasta un pH cercano a 3 (menor que 3). Una vez alcanzamos este valor de pH se debe añadir rápidamente el NH_3 para alcanzar un pH de entre 6 y 7 (importante: ha de formarse un sólido de color *verde*, no azul). El volumen de NH_3 añadido no debe pasar de 2 o 2,5 mL.

La suspensión obtenida será filtrada y lavada con agua destilada y etanol absoluto. Después del lavado, el sólido obtenido se secará en la estufa a 110 °C y durante 30 o 35 minutos.

Una vez el sólido esté seco, se pesará y se molturará. Después se realizarán 2 suspensiones a partir de él. Las suspensiones a realizar se muestran en la tabla 2:

	Sólido	Sufactante	Medio dispersante
Suspensión 1	0,1 g	0,08 g TEA	0,35 g EtOH (abs.)
Suspensión 2	0,1 g	0,05 g MEA	1 g EtOH (abs.)

Tabla 2. Contenido de las suspensiones a preparar

A estas suspensiones se les añadirá una gota de disolución de NaI 0,1 g/ml. Seguidamente, se agitarán y sonicarán (con el uso del baño de ultrasonidos y durante unos 10 minutos aproximadamente) hasta la formación de una pasta (dispersión adecuada).

La pasta obtenida se depositará sobre un sustrato de vidrio de $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ mediante la técnica *doctor blade*. Con la ayuda de un cuentagotas (4-5 gotas) y una varilla de vidrio, se depositará esta capa como se observa en la figura 10.



Figura 10. Representación de la técnica *doctor blade*

La capa depositada se dejará secar durante 1 minuto al aire y posteriormente se llevará a una placa calefactora a 400 °C durante 1 minuto más. A continuación, la capa se dejará enfriar sobre papel. Este proceso se repetirá 2 veces para la suspensión 1 y 3 veces para la suspensión 2 (una vez frío el vidrio se depositará otra capa similar sobre la anterior). Finalmente, la capa obtenida será tratada térmicamente en un horno tubular a 525 °C durante 45 minutos en atmósfera reductora de 5 % H_2/N_2 y con una fuente de selenio elemental.

Parte 2. Caracterización de la capa fotoabsorbente

Las capas obtenidas en el laboratorio serán caracterizadas por difracción de rayos X en el Servicio Central de Instrumentación Científica (SCIC). Para la caracterización de rayos X se utilizará un programa de difracción. Las medidas se llevan a cabo con un voltaje de 40 kV y 20 mA, en el intervalo de 10 a 80°/2q, con un paso de 0,05°/2q y con un tiempo de recogida de los impulsos de 2 s.

Los espectros de difracción obtenidos en el SCIC se entregarán a los estudiantes para que los interpreten, según la información facilitada en este cuaderno. También se mostrarán diversas técnicas de caracterización para estas capas, como la espectroscopia UV-Visible y la microscopia electrónica de barrido y transmisión.

A continuación, se entregarán a los alumnos los datos de absorbancia de la capa y a partir de ellos tendrán que calcular el *band gap* de la muestra.

Finalmente, se mostrarán a los alumnos unas células solares finalizadas que se les entregaran para que realicen las medidas de sus características eléctricas.

7. Cuestiones adicionales

1. Identificar en el difractograma de vuestra muestra la fase cristalina obtenida. ¿Coincide con la estructura $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$? En caso de no coincidir, ¿podrías indicar si la estructura obtenida contiene más o menos Ga que la fase $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$? ¿Por qué? ¿Aparece alguna fase secundaria en el difractograma? ¿Cuál?
2. ¿Cuál es el estado de oxidación del Cu en la muestra final, teniendo en cuenta que el Cu añadido inicialmente es +2 y que los estados de oxidación de In y Ga no varían del estado de oxidación inicial? ¿En qué paso puede haber variado el estado de oxidación del Cu?
3. ¿Cuál es el estado de oxidación del Se en la muestra final (inicialmente es +4)? ¿En qué paso puede haber variado el estado de oxidación? Escribe la reacción aproximada que sufre el selenio.

8. Bibliografía

Libros

- AGRANOVICH, V. y TAYLOR, D. J. (eds.) (2010): *Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Based Thin Film Solar Cells*, vol. 35, Academia Press, Elsevier, Burlington.
- DELGADO AVENDAÑO, J. (2008): *FISICANOVA (Una aproximación a la realidad)*, Fisicanova, Bucaramanga.
- LUQUE, A. y HEGEDUS, S. (eds.) (2011): *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Chichester.
- POORTMANS, J. y ARKHIPOV, V. (eds.) (2006): *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications*, John Wiley & Sons, Chippenhan.

Artículos

- SCHORR, S. (2007): «Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides», *Thin Solid Films*, 515, 5985.
- OLIVEIRA, L. y otros (2009): «CIGSS films prepared by sol-gel route», *Thin Solid Films*, 517, 2272.
- JACKSON, P. y otros (2011): «New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20 %», *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19, 894.
- STANBERY, B. J. (2002): «Copper Indium Selenides and Related Materials for Photovoltaic Devices», *Critical Reviews in Solid State and Materials Science*, 27 (2), 73.

Páginas web

- <http://www.solarserver.com/>
<http://iopscience.iop.org/>

Anexo I

Normas básicas para la seguridad en el laboratorio químico

A continuación se enumeran las normas básicas para la seguridad en el laboratorio químico de prácticas:

1. *Utilizar bata de laboratorio obligatoriamente*, que se mantendrá abrochada. Otros equipos de protección (gafas de seguridad, guantes...) deberán utilizarse siguiendo las indicaciones de los guiones de trabajo y de los profesores o personal técnico del laboratorio.
2. *No ingerir alimentos o bebidas ni fumar en el laboratorio*. No usar nunca material de vidrio del laboratorio para beber. No guardar alimentos ni bebidas en el laboratorio.
3. *No llevarse a la boca, inhalar o poner en contacto con la piel los productos químicos*. Oler las sustancias (en caso necesario) con cuidado, ayudándose con la mano. Evitar mirar por la boca de matraces o tubos de ensayo cuando se esté produciendo una reacción.
4. *Los productos inflamables han de mantenerse lejos de los focos de calor*.
5. *Los grifos de agua y gas han de permanecer cerrados* mientras no se utilicen y se apagarán los equipos al acabar su empleo.
6. *Se mantendrán libres de objetos innecesarios* las superficies de trabajo y las zonas de paso del laboratorio. No se dejarán objetos personales (mochilas, bolsos, ropa, carpetas...) en las mesas, en el suelo o en lugares en los que obstaculicen la circulación.
7. *Lavarse las manos* cuando entren en contacto con productos químicos y, en todo caso, antes de abandonar el laboratorio, tanto por razones de higiene como para evitar contaminaciones.
8. *El pelo largo debe llevarse recogido*. *No llevar pulseras, colgantes o anillos*, ya que pueden introducirse o engancharse en los objetos o montajes de trabajo. Las mangas deberán ser ceñidas o, de ser anchas, se remangarán.
9. *Utilizar la vitrina de gases para manipular productos* siempre que se puedan producir vapores o gases tóxicos o corrosivos y en cualquier otro caso que así se indique.
10. *No pipetear con la boca*. Utilizar los aspiradores apropiados.
11. *En el laboratorio, el comportamiento ha de ser responsable*, evitando carreras, juegos...
12. *Nunca se realizarán experimentos no autorizados*.

Anexo II

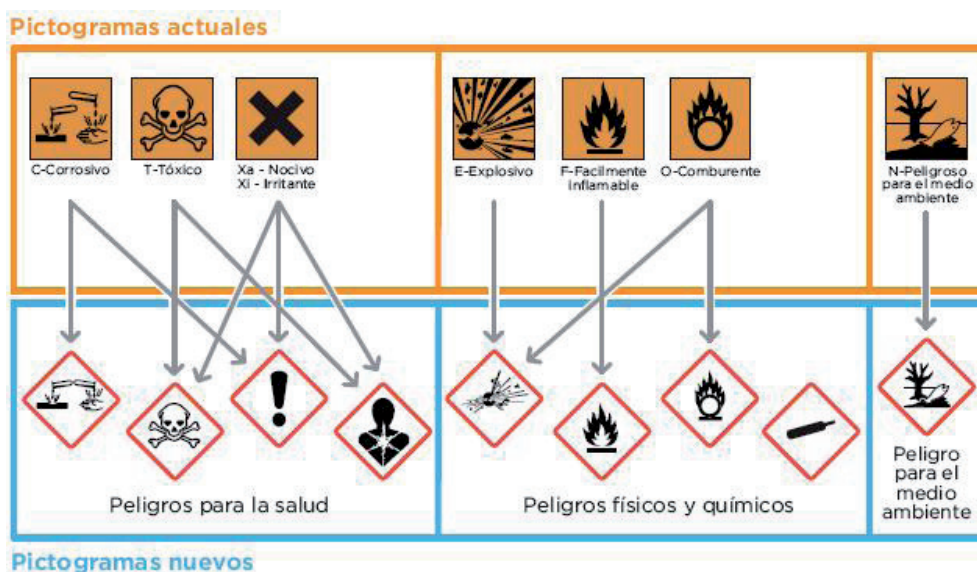
Normas relativas a la eliminación de residuos en un laboratorio químico

Un laboratorio de química genera muy variados residuos y de diferente grado de peligrosidad. Lo primero es intentar minimizar su producción reduciendo la cantidad de los reactivos utilizados.

La deposición de residuos diversos en un solo recipiente, sin tener en cuenta su compatibilidad, puede dar lugar a reacciones de las que se desconoce su origen y la peligrosidad de los productos que se forman. Como no todos los desechos se han de tratar de la misma manera, lo siguiente es identificar en cada caso la clase de residuo. Para ello, se atenderán las indicaciones de los guiones de trabajo y del profesor o personal del laboratorio.

Solo los residuos sin peligrosidad pueden depositarse junto a otros desechos que se generan en las actividades cotidianas. Los sólidos de ese tipo se incorporarán a las diferentes fracciones de basura (residuos sólidos urbanos, RSU) y los líquidos no peligrosos podrán verterse al desagüe.

1. En el laboratorio existen *contenedores debidamente etiquetados* donde se depositarán los residuos generados de especiales características de peligrosidad. Se seguirán las indicaciones de los guiones de trabajo y del profesor o personal del laboratorio.
2. *Los residuos sólidos* que no hayan de recogerse en ningún contenedor específico se tirarán en papeleras u otros recipientes adecuados; jamás a las piletas, que se obstruirían fácilmente.
3. *El vertido de residuos líquidos* que puedan echarse en las piletas por no ser peligrosos y que así se indique, se realizará arrastrándolos y diluyéndolos con mucha agua.



Anexo III

Normas para redactar la memoria de una práctica de laboratorio

La memoria debe confeccionarse en un cuaderno adecuado. La primera página debe incluir el título de la experiencia realizada, los nombres de los miembros del grupo, un breve resumen del trabajo (que no exceda las diez líneas) y la fecha de realización de la experiencia.

La memoria debe contener las siguientes secciones:

1. Objetivo

Definición clara de la motivación de la experiencia, con una extensión no superior a tres líneas.

2. Introducción

Antecedentes previos relacionados con el experimento, incluyendo una posible teoría o hipótesis que se quiere someter a la verificación experimental, y descripción simple del experimento a realizar, definiendo las variables a medir. La extensión de esta sección no debería ser superior a media página.

3. Montaje experimental

Descripción del arreglo experimental usado e instrumentos de medición. Se debe establecer claramente la precisión con la que se realizan las mediciones de las distintas variables involucradas. La extensión de esta sección depende de la complejidad del montaje usado. En todo caso, es importante notar que un dibujo esquemático simple aporta gran información y puede reemplazar muchas líneas de texto.

4. Resultados

Presentación de los resultados obtenidos en forma de figuras, tablas y/o gráficos. Las tablas y los gráficos deben ser enumerados de forma secuencial, con un número de figura en el caso de los gráficos. Se deben identificar claramente las variables contenidas en el gráfico o la tabla con las unidades correspondientes. Los puntos experimentales en los gráficos deben ser identificables a primera vista. La extensión depende de la cantidad de resultados obtenidos. Es importante notar que el informe debe contener solamente resultados que contribuyan a la discusión y el posterior análisis.

5. Análisis y discusión de resultados

Análisis y discusión de los resultados en función del objetivo propuesto. Es importante que la discusión considere la calidad de los datos obtenidos y sus intereses, de modo que se pueda evaluar el grado de contabilidad de las conclusiones que siguen. La longitud de esta sección no está predeterminada, pero debe estar escrita con frases simples y sustantivas en las que no abunden los adjetivos.

6. Conclusiones

Esta es la parte final, donde se resaltan los resultados obtenidos confrontándolos con los objetivos previstos. Si la calidad de los datos que resultan no permite satisfacer los objetivos iniciales, es aquí donde se deben proponer modificaciones del procedimiento experimental a seguir.

Anexo IV

Difracción de rayos X

1. Fundamentos
 - 1.1. Espectro electromagnético y rayos X
 - 1.2. Estado cristalino
 - 1.3. Interacción de los rayos X con la materia. Difracción
 - 1.4. Métodos experimentales de difracción
 - 1.5. Aplicaciones de la difracción de rayos X
2. El difractómetro convencional
 - 2.1. Tubo de rayos X
 - 2.2. Detectores
 - 2.3. Muestra y portamuestras
 - 2.4. Ventanas y monocromadores
 - 2.5. Cámaras de T y P variables
3. Patrón de difracción de muestras policristalinas
 - 3.1. Diagrama de difracción de rayos X
 - 3.2. Posición de los picos de difracción
 - 3.3. Intensidad de los picos de difracción
 - 3.4. Perfil de los picos de difracción
 - 3.5. Difracción y sustancias amorfas
 - 3.6. Obtención de datos: variables

1. Fundamentos

1.1 Espectro electromagnético y rayos X

Los rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Roentgen y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento, la cual se estableció de manera precisa en 1912. En ese año se descubrió la difracción de rayos X en cristales. Este descubrimiento probó la naturaleza de los rayos X y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia de manera simultánea.

Los rayos X son una radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida de la longitud de onda en la región de los rayos X es el *angstrom* (\AA), igual a 10^{-10} m. En particular, los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda de entre 0,5 y 2,5 \AA , mientras que la longitud de onda de la luz visible está aproximadamente entre 4000 y 7000 \AA .

El espectro continuo

Los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como *tubo de rayos X*. Los rayos X emitidos consisten en una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de intensidad con λ depende del voltaje del tubo, como se muestra en la figura 1.

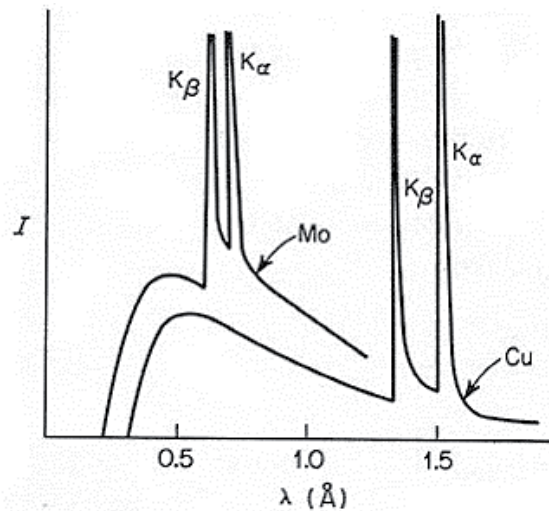


Figura 1. Espectro continuo

La intensidad es cero hasta cierta longitud de onda, llamada λ_{lim} , después aumenta rápidamente hasta un máximo y entonces decrece sin un límite abrupto en la parte de larga longitud de onda. Esta radiación se denomina *radiación continua* o *blanca*, puesto que, al igual que la luz blanca visible, también está formada por muchas longitudes de onda.

El espectro característico

Cuando el voltaje de un tubo de rayos X supera cierto valor crítico, aparecen picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda, superpuestos al espectro continuo. Dado que son picos estrechos y que la longitud de onda depende del metal usado como blanco, se denominan *líneas características*. Estas líneas se agrupan en conjuntos denominados K, L, M, etc., en orden de λ creciente, y todas juntas forman el *espectro característico* del metal usado como blanco.

Normalmente, solo las líneas K son útiles en difracción; las de λ más larga son absorbidas con demasiada facilidad. Hay varias líneas en el conjunto K, pero solo las tres más intensas se observan en el trabajo de difracción habitual: $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ y $K\beta_1$; para Mo las λ son aproximadamente:

$$K\alpha_1: 0.709 \text{ \AA}$$

$$K\alpha_2: 0.71 \text{ \AA}$$

$$K\beta_1: 0.632 \text{ \AA}$$

Las líneas de rayos X características fueron sistematizadas por Moseley, pues este descubrió que la longitud de onda de una línea particular descendía conforme aumentaba el número atómico del emisor. En concreto, encontró una relación lineal entre la raíz cuadrada de la frecuencia y el número atómico Z : $\sqrt{\nu} = c(Z - \sigma)$, donde C y σ son constantes.

Mientras que el espectro continuo tiene su origen en la deceleración de los electrones que inciden sobre el blanco de un tubo de rayos X, el origen del espectro característico está en los átomos mismos del blanco. Para comprender este fenómeno es suficiente considerar un átomo como un núcleo central rodeado por electrones que forman capas y donde los términos K, L, M, etc., corresponden al número cuántico principal $n = 1, 2, 3$, etc. Si uno de los electrones que bombardean el blanco posee suficiente energía cinética, puede arrancar un electrón de la capa K, dejando el átomo en un estado excitado de alta energía. Uno de los electrones en niveles superiores cae inmediatamente a la vacante generada, emitiendo energía en el proceso; la energía emitida tiene un λ definida, que es de hecho la radiación K.

1.2. Estado cristalino

Todos los materiales cristalinos adoptan una distribución regular de átomos o iones en el espacio. La porción más simple de la estructura se define como *celda unidad*, que es la que reproduce todo el cristal al repetirse mediante traslación (figura 2).

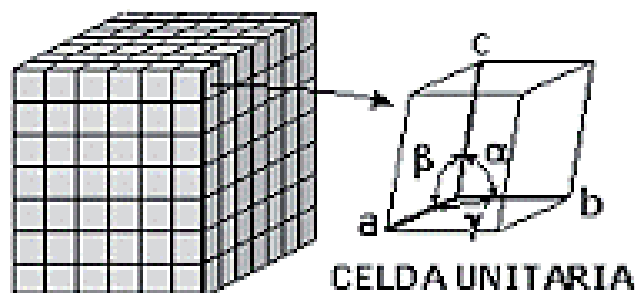


Figura 2. Estructura de la celda unidad

Un nivel creciente de simetría origina relaciones entre los diferentes parámetros de celda y da lugar a los siete sistemas cristalinos, como se observa en la figura 3.

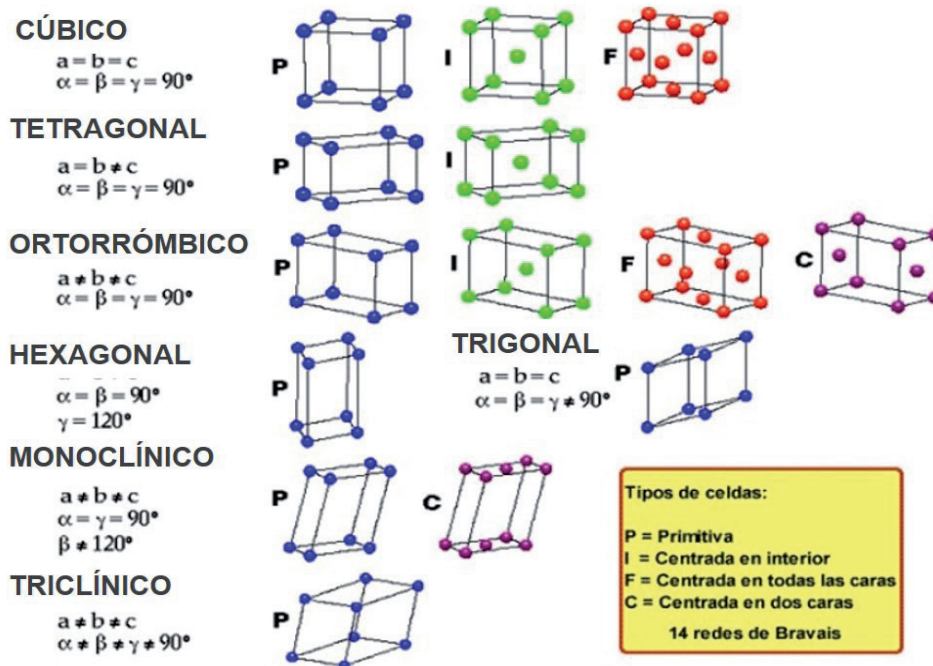


Figura 3. Sistemas cristalinos

La posición de un átomo dentro de la celda unidad se describe normalmente usando coordenadas fraccionarias. La simetría traslacional de una estructura cristalina se caracteriza por la red de Bravais. Existen 14 redes de Bravais diferentes, estas redes pueden ser:

- *Tipo P*. Se denomina primitiva y tiene puntos de red en los vértices de la celda.
- *Tipo I*. Red centrada en el interior. Esta presenta puntos de red en los vértices y en el centro de la celda.
- *Tipo F*. Red centrada en todas las caras. Presenta puntos de red en los centros de todas las caras, así como en los vértices.
- *Tipo C*. Red centrada en la base. Una red tipo C se refiere al caso en el que la simetría traslacional coloca puntos de red en los centros de las caras delimitados por las direcciones a y b , así como en el origen.

Además de la simetría traslacional descrita, en una red cristalina existen elementos de simetría, que son:

- Centro de inversión.
- Plano de reflexión.
- Ejes de rotación de orden 2, 3, 4 y 6.
- Ejes de rotación-inversión de orden 3, 4 y 6.

Los elementos de simetría anteriores pueden coexistir en una estructura cristalina dando lugar a lo que se conoce como *grupo puntual de simetría*. Existen 32 *grupos puntuales de simetría* y el nombre alude a que las operaciones asociadas forman un grupo matemático y que los elementos tienen un punto en común que no se mueve al realizar las operaciones.

1.3. Interacción de los rayos X con la materia. Difracción

La interacción de los rayos X con la materia ocurre esencialmente mediante dos procesos:

- a) Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía. Estos constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma λ que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción).
- b) Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la T de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

¿Bajo qué condiciones será difractado el haz de rayos X? Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. Por tanto, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones. En algunas direcciones, los rayos dispersados estarán completamente en fase y, por tanto, se reforzarán mutuamente para formar rayos difractados. Los rayos dispersados estarán completamente en fase si entre ellos hay una diferencia de camino igual a un número entero n de longitudes de onda:

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

Esta relación se conoce como ley de Bragg (figura 4) y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción; n se denomina orden de difracción y debe ser un número entero consistente con $\sin\theta$ menor o igual a 1.

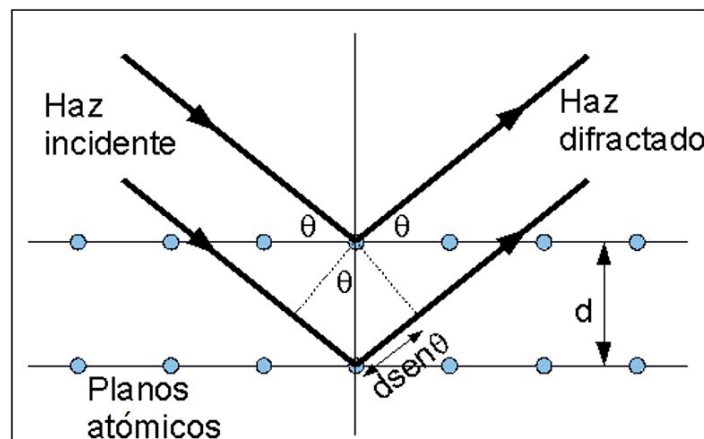


Figura 4. Esquema de la ley de Bragg

Aunque físicamente no es un proceso de reflexión, los términos *planos de reflexión* y *rayo reflejado* se usan con frecuencia para referirse a los planos de difracción o a los rayos difractados, respectivamente.

En resumen, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que coopera un gran número de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red, los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva, pero que en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva que da lugar a rayos difractados.

La dispersión de rayos X por un átomo es la resultante de la dispersión por cada electrón. El factor de dispersión atómico, f , de un átomo es, por tanto, proporcional al número de electrones que posee ese átomo. La diferencia de fase en la onda generada por dos electrones origina una interferencia parcialmente destructiva; el efecto neto de interferencia entre los rayos dispersados por todos los electrones del átomo origina un descenso gradual en la intensidad dispersada al aumentar el ángulo 2θ .

La amplitud dispersada por una celda unidad se obtiene sumando la amplitud dispersada por todos los átomos de la celda unidad. De nuevo la suma debe tener en cuenta la diferencia de fase entre todas las ondas dispersadas.

1.4. Métodos experimentales de difracción

Todo experimento de difracción de rayos X requiere: una fuente de rayos X, la muestra que se investiga y un detector para recoger los rayos X difractados. Dentro de este marco general de trabajo las variables que caracterizan las diferentes técnicas de rayos X son:

- a) Radiación: monocromática o de λ variable.
- b) Muestra: monocristal, polvo o pieza sólida.
- c) Detector: contador o película fotográfica.

Las técnicas de difracción más importantes se indican en la tabla 1:

Longitud de onda	Muestra	Detector	Método
Variable	Pieza sólida	Película	Laue
Fija	Monocristal	Película	Rotación (oscilación)
			Weissenberg
			Precesión
	Polvo	Contador	Difractómetro
		Película	Deybe-Scherrer
			Guinier
Contador	Difractómetro		

Tabla 1. Técnicas de difracción

Una muestra policristalina contiene una gran cantidad de pequeños cristales (de tamaño entre 10^{-7} y 10^{-4} m) que adoptan de manera aleatoria todas las orientaciones posibles. Algunos planos hkl en algunos de los cristales estarán orientados para la reflexión, por casualidad, al ángulo de Bragg. Todos los planos de un espaciado d_{hkl} dado difractan al mismo ángulo, 2θ , respecto al haz incidente, de manera que todos los rayos difractados se sitúan en un cono de semiángulo θ respecto al haz incidente. Para cada conjunto de planos se producirá la difracción a un ángulo de Bragg diferente, dando lugar a una serie de conos de difracción.

El difractómetro de polvo usa un detector de rayos X, típicamente un contador Geiger o un detector de centelleo. En la geometría Bragg-Brentano, la fuente de rayos X y el detector se colocan a igual distancia y ángulo de la superficie de la muestra. El ángulo 2θ varía de forma continua (figura 5).

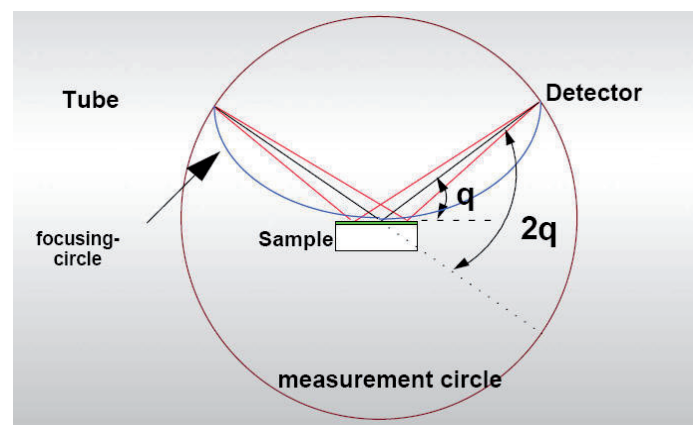


Figura 5. Geometría de Bragg-Brentano

En la figura 6 se observa un difractograma típico. Las intensidades se toman como alturas de los picos o, para trabajos de más precisión, las áreas. Al pico más intenso se le asigna un valor de 100 y el resto se reescala respecto a este.

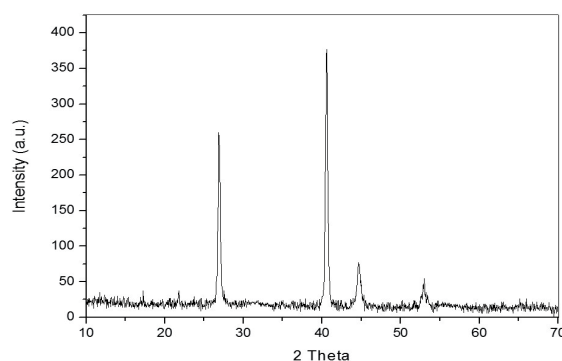


Figura 6. Difractograma de rayos X típico

1.5. Aplicaciones de la difracción de rayos X

Las aplicaciones de esta técnica de caracterización son diversas:

- Identificación de fases
- Pureza de las muestras
- Medida de tensiones de grano
- Análisis cuantitativo
- Determinación de diagramas de fase
- Determinación de estructuras cristalinas

2. El difractor convencional

2.1. Tubo de rayos X

Los rayos X se generan en un dispositivo conocido como tubo de rayos X, cuyo esquema se representa en la figura 7. Un generador convencional consiste en un cátodo con un filamento de W que emite e^- que son acelerados bajo vacío por un alto voltaje aplicado a lo largo del tubo (del orden de 30 kV). El haz de electrones incide sobre un blanco metálico, ánodo o anticátodo (en general Cu o Mo y menos frecuentemente Cr, Fe o Ag), y se emite el espectro de rayos X descrito anteriormente.

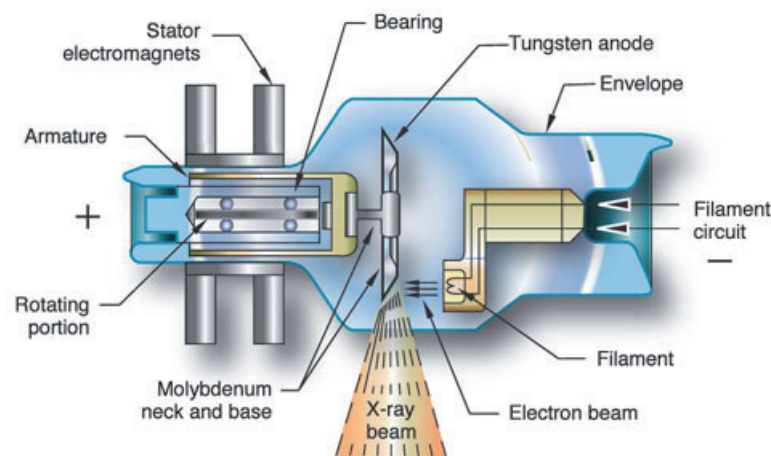


Figura 7. Esquema de un tubo de rayos X

En los generadores de ánodo rotatorio, el área donde golpean los electrones se renueva continuamente porque el ánodo está siempre rotando. En este caso se pueden aplicar potencias más altas y, por tanto, se pueden obtener intensidades de rayos X más elevadas. Además de los dispositivos anteriores, los rayos X, como otros tipos de radiación electromagnética, pueden generarse mediante fuentes de radiación de sincrotrón. Las ventajas más importantes de la radiación de sincrotrón son su amplio rango de longitudes de onda y su elevada intensidad.

2.2. Detectores

Existen cuatro tipos de detectores: proporcionales, Geiger, de centelleo y semiconductores. Todos se basan en la capacidad de los rayos X para ionizar átomos, bien de un gas (proporcionales o Geiger) o de un sólido (centelleo o semiconductores).

Contadores proporcionales. Consisten en un cilindro metálico lleno de un gas que contiene un fino alambre metálico (ánodo) a lo largo de su eje. La mayor parte de los rayos X que entran en el cilindro es absorbida por el gas y esta absorción va acompañada de la ionización del gas. Los electrones liberados se mueven hacia el ánodo por la acción del campo eléctrico, mientras que los iones positivos se dirigen al cátodo, obteniéndose así una pequeña corriente eléctrica proporcional a la intensidad de los rayos X.

Detectores de centelleo. En este tipo de detector la radiación x se hace incidir sobre un material fluorescente. El haz de luz producida pasa a un fotomultiplicador, donde arranca un elevado número de electrones. Finalmente, esta corriente se convierte en una señal eléctrica del orden de voltios.

Detectores semiconductores. Se han utilizado tanto Si como Ge. Los rayos X causan una excitación, originando electrones libres en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. Manteniendo un elevado voltaje entre las caras opuestas del cristal se crea un pequeño pulso en un circuito externo que es amplificado hasta el orden de milivoltios.

Detector PSD. Este tipo de detector permite determinar la intensidad de varias líneas de difracción de manera simultánea. Es especialmente útil en medidas a temperatura variable en las que es necesario obtener el difractograma en el menor tiempo posible.

2.3. Muestra y portamuestras

En un difractómetro convencional la muestra se mantiene en posición horizontal y se rota para minimizar los efectos de orientación preferente, favoreciendo la orientación de los cristales al azar. El portamuestras convencional tiene una profundidad de 1 mm y es adecuado para muestras del orden de gramos. El de bajo fondo es un cristal de Si con una cavidad de 50 micras para pequeñas cantidades de muestra. El portamuestras de retrocarga permite minimizar los efectos de orientación preferente. También es posible el uso de capilares que permiten trabajar en transmisión (figura 8).



Figura 8. Ejemplos de portamuestras para el ensayo de difracción

El desplazamiento de la muestra respecto al eje del difractómetro es habitualmente la principal fuente de error en la posición de los picos de difracción. El efecto habitual es un desplazamiento de los picos a menor ángulo para valores de 2θ bajos.

2.4. Ventanas y monocromadores

Con objeto de obtener una buena resolución al mismo tiempo que una buena intensidad en un difractómetro convencional, se utilizan los siguientes dispositivos (figura 9).

Ventana de divergencia: se coloca en el camino del haz incidente, antes de la muestra. Limita la divergencia del haz incidente y por tanto el área «iluminada» en la muestra. Su principal función es disminuir el *background*, aunque a costa de disminuir la intensidad de los haces difractados.

Ventana de dispersión: se coloca inmediatamente después de la muestra.

Ventana del detector: se coloca antes del detector. Cuanto menor es su abertura, mayor es la resolución obtenida pero menor es la intensidad.

Ventanas Soller: consisten en un conjunto de finas placas metálicas paralelas al círculo del difractómetro. Estas placas eliminan una gran proporción de rayos inclinados respecto al plano del círculo del difractómetro.

Monocromador secundario: el más utilizado es de grafito. Consiste en un cristal orientado de manera que la difracción se produce únicamente para una λ determinada. Debe ser mecánicamente resistente, la intensidad difractada debe ser elevada para reducir la pérdida en la medida de lo posible, y el carácter de mosaico debe ser pequeño para reducir la divergencia. La superficie se curva para enfocar el haz difractado en un área pequeña. El efecto sobre el difractograma es disminuir el *background*; elimina la señal debida a la $K\beta$ y disminuye la anchura de los picos.

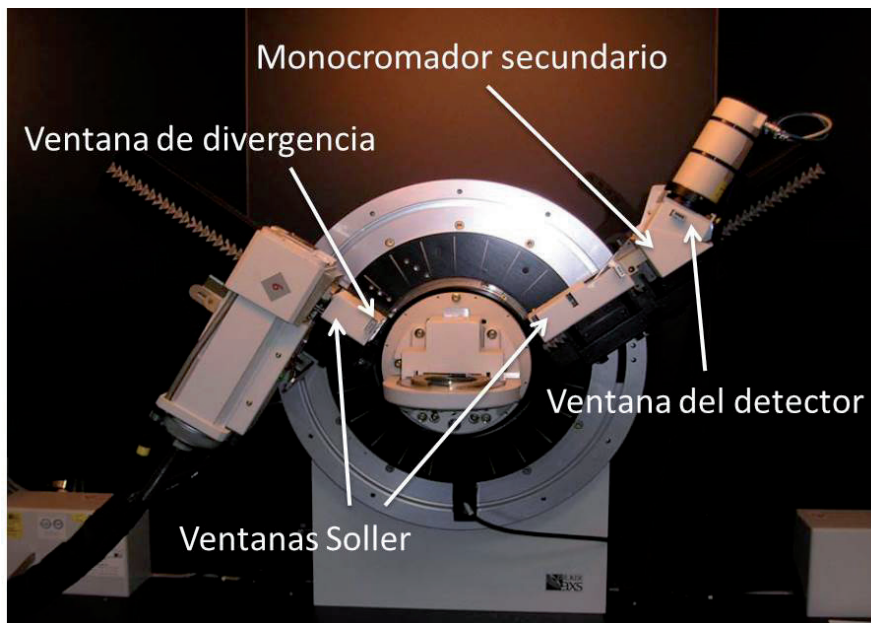


Figura 9. Ventanas y monocromadores de un difractor

2.5. Cámaras de temperatura y presión variables

También es posible obtener datos de difracción de rayos X variando las condiciones de T y/o P (figura 10). En estos casos, es especialmente importante el registro de los picos de difracción de la manera más rápida posible, por lo que son especialmente adecuados los detectores tipo PSD. Entre las aplicaciones de este tipo de equipos se encuentran el estudio de reacciones químicas y de transiciones de fase y el estudio de disoluciones sólidas, de la expansión térmica y del crecimiento de grano, entre otras.

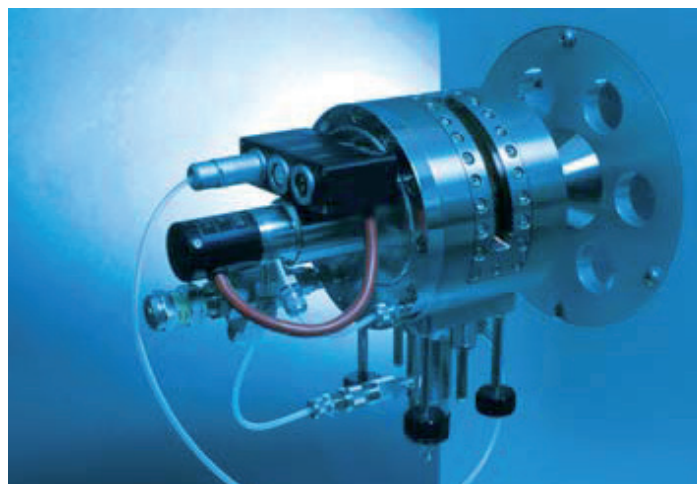


Figura 10. Cámara de T y P variables para el análisis de difracción de rayos X

3. Patrón de difracción de muestras policristalinas

3.1. Diagrama de difracción de rayos X

Un difractograma de rayos X recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ), obteniéndose una serie de picos. Los datos más importantes obtenidos a partir de un difractograma son los siguientes:

La posición de los picos, expresada en valores de θ , 2θ , d ó $q = 1/d^2$.

La intensidad de los picos. Las intensidades se pueden tomar como alturas de los picos o, para trabajos de más precisión, sus áreas. Al pico más intenso se le asigna un valor de 100 y el resto se reescala respecto a este.

El perfil de los picos. Aunque se utiliza menos que los anteriores, la forma de los picos también proporciona información útil sobre la muestra analizada.

3.2. La posición de los picos de difracción

¿Qué determina las posibles direcciones (es decir, los posibles ángulos 2θ) en los que un cristal produce un haz de rayos X difractado? Se obtendrá un haz difractado para el conjunto de planos (100), por ejemplo, cuando el haz incidente sobre él satisfaga la ley de Bragg. Pero la difracción puede producirse también en los planos (110), (111), etc. Es necesaria una relación general que prediga el ángulo de difracción para cualquier conjunto de planos; esta relación se obtiene combinando la ley de Bragg y la ecuación para el espaciado aplicable al cristal particular del que se trate. Por ejemplo, para el sistema cúbico:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$
$$\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$
$$\frac{\lambda}{2d} = \operatorname{sen}\theta$$
$$\operatorname{sen}^2\theta = \left(\frac{\lambda^2}{4a^2}\right)(h^2 + k^2 + l^2)$$

Esta ecuación predice, para una longitud de onda particular y un cristal cúbico particular, con arista de celda unidad a , los ángulos a los que puede producirse la difracción.

Las direcciones a las que un haz de λ dada es difractado dependen del sistema cristalino al que pertenece el cristal y de sus parámetros de red. Es decir, las direcciones de difracción están determinadas únicamente por la forma y el tamaño de la celda unidad.

3.3. La intensidad de los picos de difracción

La intensidad de los picos de difracción es la segunda característica fundamental de un diagrama de difracción. Hay seis factores que influyen en la intensidad relativa de las líneas de difracción:

1. *Factor de polarización.* Aunque los electrones dispersan los rayos X en todas direcciones, la intensidad del haz dispersado depende del ángulo de dispersión; la intensidad es máxima en la dirección del haz incidente y mínima en la dirección perpendicular a la incidente.
2. *Factor de estructura.* La dispersión de rayos X por un átomo es la resultante de la dispersión por cada electrón. El factor de dispersión atómico, f , de un átomo es, por tanto, proporcional al número de electrones que posee ese átomo. Además, la amplitud dispersada por una celda unidad se obtiene sumando la amplitud dispersada por todos los átomos en la celda unidad; de nuevo la suma debe tener en cuenta la diferencia de fase entre todas las ondas dispersadas. La intensidad del haz difractado en la dirección que predice la ley de Bragg es proporcional al cuadrado del módulo del factor de estructura.
3. *Factor de multiplicidad.* Consideremos por ejemplo la reflexión 100 de una red cúbica. En una muestra policristalina, algunos de los cristales estarán orientados de manera que se produzca la difracción 100, mientras que otros cristales de diferente orientación pueden estar en una posición tal que las difracciones 010 o 001 ocurran. Como los espaciados d_{100} , d_{010} y d_{001} son iguales, forman parte del mismo cono de difracción. El factor de multiplicidad, p , se define como el número de permutaciones de posición y signo de $\pm h$, $\pm k$, $\pm l$ para planos que tienen los mismos valores de d y f^2 .
4. *Factor de Lorentz.* Incluye ciertos factores trigonométricos que influyen en la intensidad del haz difractado.
5. *Factor de absorción.* Tiene en cuenta el efecto de la atenuación de la intensidad conforme la radiación atraviesa la muestra.
6. *Factor de temperatura.* Los átomos no ocupan posiciones fijas en la red, sino que están sometidos a una vibración térmica alrededor de sus posiciones de equilibrio. La agitación térmica disminuye la intensidad de un haz difractado, ya que degrada la periodicidad de la red en la que se basa la ley de Bragg. Este descenso en la intensidad es mayor a ángulos altos que a bajos y se incluye en el cálculo de intensidades mediante el *factor de temperatura*, e^{-2M} . Cualitativamente, e^{-2M} disminuye al aumentar 2θ .

3.4 El perfil de los picos de difracción

La anchura y la forma de los picos de un difractograma son el resultado de la combinación de factores instrumentales y de factores basados en la microestructura de la muestra. El perfil de la línea instrumental se origina por el carácter no estrictamente monocromático: la divergencia del haz, la anchura de las ventanas, etc. La contribución de la muestra al ensanchamiento de los picos se debe fundamentalmente a dos factores: el tamaño del cristal y las tensiones.

3.5. Difracción y sustancias amorfas

Un solo átomo dispersa un haz incidente de rayos X en todas las direcciones del espacio, pero un gran número de átomos ordenados de manera periódica en tres dimensiones, formando un cristal, dispersa (difracta) los rayos X únicamente en unas pocas direcciones. Lo hace así debido a que la ordenación periódica de los átomos origina una interferencia destructiva de los rayos dispersados en todas direcciones, excepto en aquellas que predice la ley de Bragg.

Los sólidos amorfos tienen estructuras caracterizadas por una ausencia de periodicidad y solo se mantiene el orden de corto alcance. El resultado es una curva de dispersión de rayos X, mostrando uno o dos máximos de una anchura que puede llegar a los 10°.

3.6. Obtención de datos: variables

En un experimento ordinario de difracción es necesario controlar o establecer los valores de los diversos parámetros. La potencia del tubo (que a su vez influirá en la intensidad de difracción) se determina mediante la corriente de tubo (es decir, el flujo de electrones del filamento al blanco) y mediante el voltaje de tubo (es decir, el voltaje aplicado para acelerar los electrones hacia el ánodo). También es necesario seleccionar la apertura de las ventanas de divergencia y de dispersión y la del detector. Estas ventanas influyen en la intensidad, la resolución y el *background* del difractograma.

Además de lo anterior, es necesario establecer los parámetros de medida. El intervalo de barrido se determina mediante los ángulos inicial y final; el tamaño de paso afecta principalmente a la resolución (en general, a menor tamaño de paso, mayor resolución); por último, el tiempo de paso influye en la relación intensidad/ruido.

Anexo v

Espectroscopia de UV-Visible

1. Fundamentos teóricos de la espectroscopia de UV-Visible
2. Ley de Lambert-Beer
3. Instrumentación para la medición de absorbancias de la luz visible y ultravioleta: espectrofotómetro UV-Visible
4. Determinación del *band gap*

1. Fundamentos teóricos de la espectroscopia de UV-Visible

El fundamento de este tipo de espectroscopia se debe a la capacidad de los materiales para absorber radiaciones, entre ellas las radiaciones dentro del espectro UV-Visible. Las longitudes de onda de las radiaciones que un material puede absorber y la eficiencia con la que se absorben dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio, por lo que dicha técnica constituye un valioso instrumento para la determinación y caracterización de materiales.

Los materiales pueden absorber energía luminosa y almacenarla en forma de energía interna. Esto permite poner en funcionamiento ciclos vitales como la fotosíntesis en plantas y bacterias. Cuando la luz (considerada como energía) es absorbida por un material, se origina un salto desde un estado energético basal o fundamental, E_1 , a un estado de mayor energía (estado excitado), E_2 . Además, solo se absorberá la energía que permita el salto al estado excitado.

Cada material presenta unas bandas de energía que lo distingue del resto de materiales. Como consecuencia, la absorción que presenta un material a distintas longitudes de onda (es decir, su espectro de absorción) constituye una señal de identidad del mismo. Por último, el material en forma excitada libera la energía absorbida hasta el estado energético fundamental (figura 1).

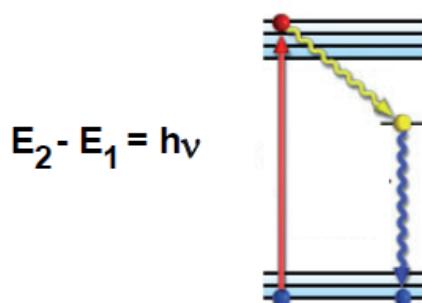


Figura 1. Diagrama de niveles de energía en un material. La absorción de energía luminosa hace que el material pase de un estado fundamental (E_1) a otro excitado (E_2). Posteriormente, el material relaja su energía mediante distintos mecanismos (vibración, rotación, etc.)

En espectroscopia, el término *luz* no solo se aplica a la forma visible de radiación electromagnética, sino también a las formas UV e IR, que son invisibles. En espectrofotometría de absorbancia se utilizan las regiones del ultravioleta (UV cercano, de 195-400 nm) y el visible (400-780 nm), figura 2.

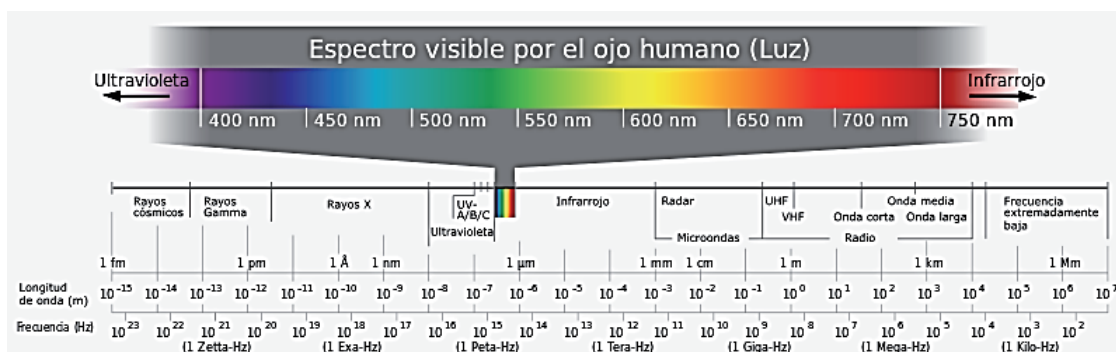


Figura 2. Espectro electromagnético

La región UV se define como el rango de longitudes de onda de entre 195 y 400 nm. Es una región de energía muy alta ($>3,1$ eV) que provoca daño al ojo humano, así como quemadura común. Los compuestos con dobles enlaces aislados, triples enlaces, enlaces peptídicos, sistemas aromáticos, grupos carbonilos y otros heteroátomos tienen su máxima absorbancia en la región UV, por lo que esta es muy importante para la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos orgánicos. La fuente de radiación ultravioleta es habitualmente una lámpara de deuterio.

En la *región visible* apreciamos el color de una solución que corresponde a las longitudes de onda que transmite, no que absorbe. El color que absorbe es el complementario del color que transmite. Por tanto, para realizar mediciones de absorción es necesario que la fuente de luz incluya las longitudes de onda a las que absorbe la solución. La fuente de radiación visible suele ser una lámpara de tungsteno, que no proporciona suficiente energía por debajo de 320 nm.

2. Ley de Lambert-Beer

La ley de Lambert-Beer también se conoce como ley de Beer-Lambert-Bouguer y fue descubierta de formas diferentes e independientes, en primer lugar por el matemático y astrónomo francés Pierre Bouguer en 1729, luego por el filósofo y matemático alemán Johann Heinrich Lambert en 1760, y por último por el físico y matemático, también alemán, August Beer, en el año 1852.

Esta ley describe de qué modo absorbe la luz la materia. En óptica (rama de la física que se encarga del estudio de la luz), la ley de Beer afirma que la totalidad de luz que emana de una muestra puede disminuir debido a tres fenómenos de la física, que serían los siguientes:

1. La cantidad de material absorbente en la trayectoria de la luz, lo cual se denomina concentración.

2. La distancia que la luz debe atravesar a través de la muestra. Denominamos a este fenómeno *distancia del trayecto óptico*.
3. La probabilidad de que el fotón de una longitud de onda particular sea absorbido por el material. Esto es la absorbancia o coeficiente de extinción.

La relación anterior puede ser expresada de la siguiente manera:

$$A = -\epsilon cd$$

Donde A = absorbancia; ϵ = coeficiente de extinción molar; c = concentración molar; d = recorrido (cm).

A medida que la luz atraviesa un medio que la absorbe, la cantidad de luz absorbida en cualquier volumen corresponde a la intensidad de luz que incide, luego se multiplica por el coeficiente de la absorción. Frecuentemente, la intensidad de un haz de luz incidente declina significativamente a medida que pasa a través del medio absorbente. Cuando esta relación se expresa como ley de Bouguer-Lambert-Beer, tenemos que:

$$T = 10^{-\epsilon cd} \text{ o bien } T = 10^{-A}$$

La transmitancia puede calcularse como el cociente entre la intensidad final que emerge de la muestra (I) y la intensidad inicial de la radiación incidente (I_0). De esta forma, la absorción es medida como:

$$A = -\log_{10}(I/I_0) \text{ o bien } A = -\log_{10}(T)$$

A continuación, en la figura 3, podemos observar un diagrama de la absorción de un haz que atraviesa un recipiente de tamaño l.

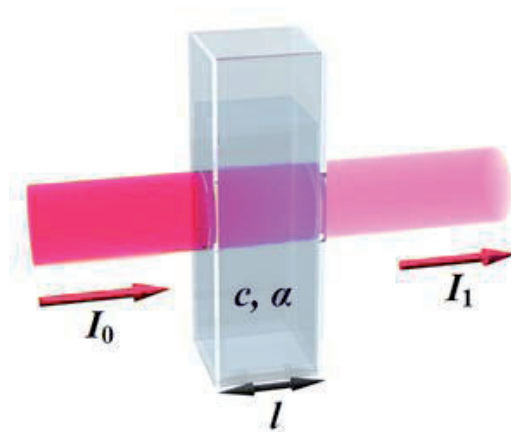


Figura 3. Esquema de la absorción de un haz que atraviesa un recipiente de tamaño l

3. Instrumentación para la medición de absorbancias de la luz visible y ultravioleta: espectrofotómetro UV-Visible

La medición de la absorbancia de la luz por las moléculas se realiza en unos aparatos llamados espectrofotómetros. Aunque pueden variar en diseño (en especial con la incorporación de ordenadores para el análisis de datos), todos los espectrofotómetros constan de:

- Una fuente de energía radiante: lámpara de deuterio y tungsteno.
- Un monocromador para la selección de radiaciones de una determinada longitud de onda: filtros, prismas, redes de difracción.
- Un compartimento en el que se aloja un recipiente transparente (cubetas o tubos) que contenga la muestra. Pueden ser de vidrio, cuarzo o plástico transparente. Para medir en el rango UV se deben usar las de cuarzo o sílice fundido, porque el vidrio no transmite la radiación UV.
- Un detector de luz y un amplificador que convierte las señales luminosas en señales eléctricas.
- Un registrador o sistema de lectura de datos.

Desde el punto de vista operativo, el primer paso es seleccionar la fuente de luz y la longitud de onda a la que se va a realizar la medida. Se mide primero la absorbancia del disolvente (conocido como blanco) y al que se le asigna el valor de cero mediante el ajuste del mando, de forma que la intensidad incidente y transmitida sean iguales ($I_0 = I_t$) y, por tanto, la absorbancia sea cero. A continuación, se pone en la celdilla la cubeta con la muestra y se lee su absorbancia (figura 4):



Figura 4. Espectrofotómetro UV-Visible

4. Determinación del *band gap*

Las propiedades ópticas de un material semiconductor se determinan generalmente a través del conocimiento de sus constantes ópticas (índice de refracción, n ; coeficiente de absorción, α ; brecha de energía prohibida o *band gap*, E_g), las cuales pueden obtenerse a partir de medidas experimentales de la transmitancia espectral y de cálculos teóricos usando modelos que tienen en cuenta los fenómenos de interferencia observados en los espectros de transmitancia.

La espectroscopia de absorción de UV-Visible es frecuentemente usada para caracterizar semiconductores de capa delgada. Debido a la baja dispersión en las capas sólidas, es fácil extraer los valores de E_g de su espectro de absorción conociendo su espesor. Una forma muy utilizada para determinar la brecha de energía o *band gap* de una película es utilizando la denominada relación de Tauc, que se obtiene al suponer que la parte central en los bordes de las bandas de conducción y la de valencia es parabólica y está dada por:

$$\alpha E = A (E - E_g)^{1/2}$$

Donde α es el coeficiente de absorción molar definido por la ley de Lambert-Beer y se relaciona con la absorbancia; E es la energía del fotón incidente; A es una constante de proporcionalidad; E_g es la energía del *band gap*. Si elevamos la ecuación anterior al cuadrado:

$$(\alpha E)^2 = B (E - E_g)$$

Podemos representar la E frente a $(\alpha E)^2$ y obtener la gráfica siguiente (figura 5):

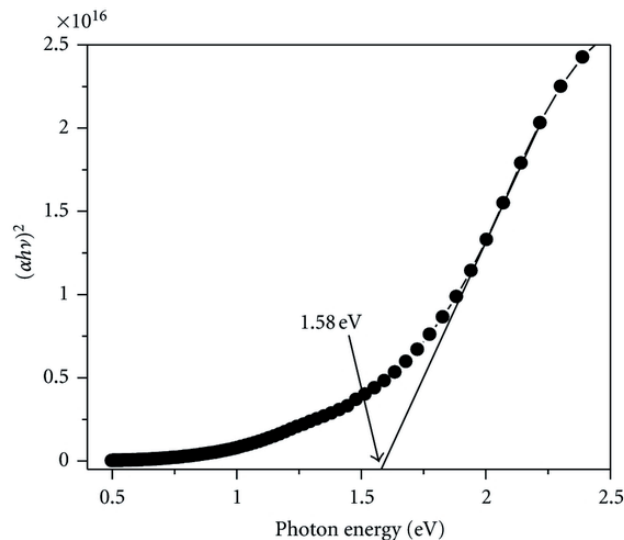


Figura 5. Representación gráfica de la ecuación de Tauc

A partir de esta gráfica se puede obtener el *band gap* (E_g) calculando el punto de corte de la recta tangente a la curva con el eje de abscisas.

Anexo VI

Fichas de difracción

Name and formula

Reference code:	00-035-1102
PDF index name:	COPPER GALLIUM INDIUM SELENIDE
Empirical formula:	$\text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$
Chemical formula:	$\text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I-42d
Space group number:	122
a (Å):	5,7360
b (Å):	5,7360
c (Å):	11,4480
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	5,69
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	376,66
Z:	4,00

Subfiles and quality

Subfiles:	Inorganic alloy, metal or intermetallic
Quality:	Indexed (I)

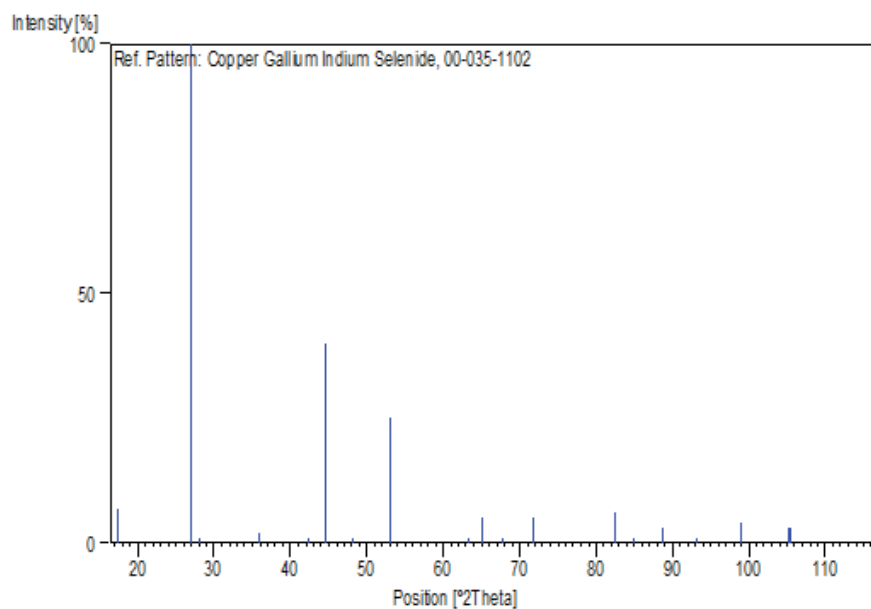
References

Primary reference:	GRZETA-PLENKOVIC, B. and others (1980): <i>J. Appl. Crystallogr.</i> , 13, 311.
--------------------	---

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	5,13000	17,272	7,0
2	1	1	2	3,31200	26,898	100,0
3	1	0	3	3,18000	28,037	1,0
4	2	1	1	2,50200	35,862	2,0
5	2	1	3	2,12900	42,423	1,0
6	2	2	0	2,02800	44,647	40,0
7	3	0	1	1,88600	48,213	1,0
8	3	1	2	1,72800	52,946	25,0
9	3	2	3	1,46800	63,300	1,0
10	4	0	0	1,43400	64,982	5,0
11	0	0	8	1,43100	65,135	3,0
12	4	1	1	1,38100	67,805	1,0
13	3	3	2	1,31500	71,716	5,0
14	4	2	4	1,17000	82,352	6,0
15	5	0	1	1,14000	85,017	1,0
16	5	1	2	1,10300	88,592	3,0
17	5	2	1	1,06000	93,221	1,0
18	4	4	0	1,01300	99,002	4,0
19	5	3	2	0,96950	105,222	3,0
20	5	1	6	0,96860	105,362	3,0
21	6	2	0	0,90650	116,369	2,0

Pattern



Name and formula

Reference code:	00-035-1100
PDF index name:	COPPER GALLIUM SELENIDE
Empirical formula:	CuGaSe ₂
Chemical formula:	CuGaSe ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I-42d
Space group number:	122
a (Å):	5,6120
b (Å):	5,6120
c (Å):	11,0320
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	5,57
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	347,45
Z:	4,00

Subfiles and quality

Subfiles:	Inorganic alloy, metal or intermetallic
Quality:	Indexed (I)

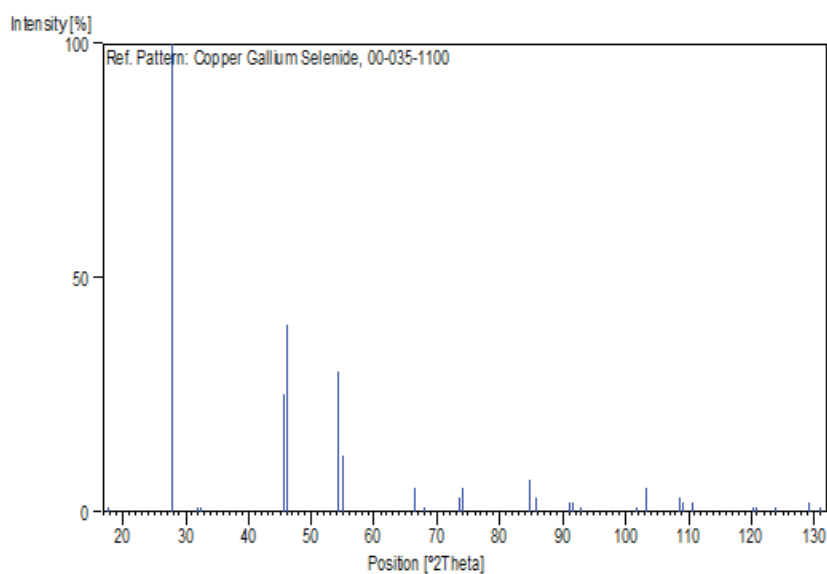
References

Primary reference:	GRZETA-PLENKOVIC, B. and others (1980): <i>J. Appl. Crystallogr.</i> , 13, 311.
--------------------	---

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	5,01000	17,689	1,0
2	1	1	2	3,21000	27,769	100,0
3	2	0	0	2,81000	31,820	1,0
4	0	0	4	2,75500	32,473	1,0
5	2	2	0	1,98700	45,619	25,0
6	2	0	4	1,96700	46,110	40,0
7	3	1	2	1,69000	54,233	30,0
8	1	1	6	1,66800	55,008	12,0
9	4	0	0	1,40300	66,602	5,0
10	0	0	8	1,37900	67,917	1,0
11	3	3	2	1,28700	73,528	3,0
12	3	1	6	1,27700	74,200	5,0
13	4	2	4	1,14200	84,834	7,0
14	2	2	8	1,13200	85,762	3,0
15	5	1	2	1,08000	90,998	2,0
16	3	3	6	1,07300	91,762	2,0
17	1	1	10	1,06200	92,993	1,0
18	4	4	0	0,99250	101,814	1,0
19	4	0	8	0,98300	103,187	5,0
20	5	3	2	0,94850	108,608	3,0
21	5	1	6	0,94460	109,269	2,0
22	3	1	10	0,93630	110,713	2,0
23	6	2	0	0,88770	120,396	1,0
24	6	0	4	0,88600	120,781	1,0
25	2	0	12	0,87280	123,906	1,0
26	5	3	6	0,85270	129,208	2,0
27	3	3	10	0,84690	130,887	1,0

Pattern



Name and formula

Reference code:	00-023-0208
PDF index name:	COPPER INDIUM SELENIDE
Empirical formula:	CuInSe ₂
Chemical formula:	CuInSe ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	5,5800
b (Å):	5,5800
c (Å):	5,5800
Alpha (°):	90,000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	6,42
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	173,74
Z:	2,00

Subfiles and quality

Subfiles:	Inorganic alloy, metal or intermetallic
Quality:	Indexed (I)

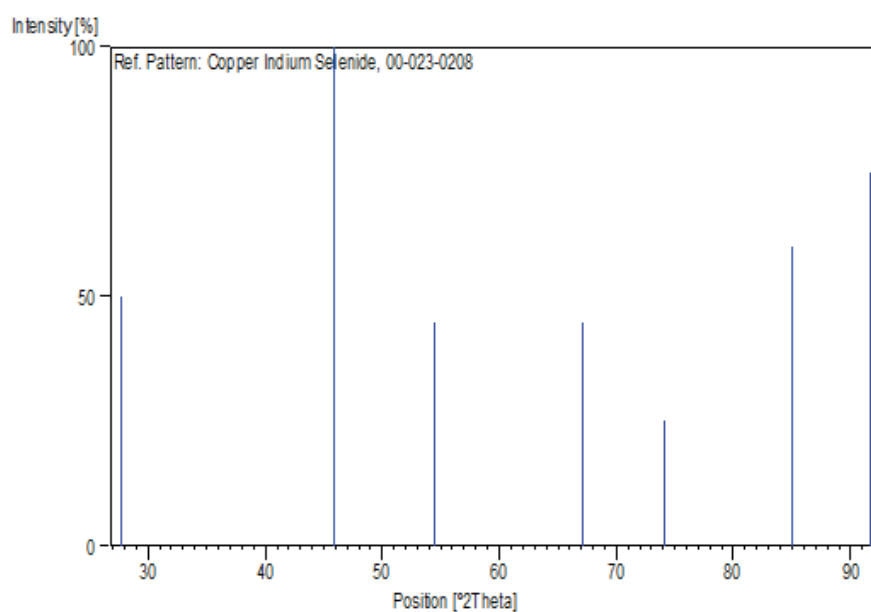
References

Primary reference:	RANGE and others (1968): <i>Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.</i> , 23, 1262.
--------------------	--

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	3,22000	27,681	50,0
2	2	2	0	1,97600	45,888	100,0
3	3	1	1	1,68200	54,512	45,0
4	4	0	0	1,39400	67,089	45,0
5	3	3	1	1,27900	74,065	25,0
6	4	2	2	1,14000	85,017	60,0
7	5	1	1	1,07400	91,652	75,0

Pattern



Name and formula

Reference code:	00-035-1101
PDF index name:	COPPER GALLIUM INDIUM SELENIDE
Empirical formula:	$\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2$
Chemical formula:	$\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I-42d
Space group number:	122
a (Å):	5,6800
b (Å):	5,6800
c (Å):	11,2640
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	5,65
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	363,40
Z:	4,00

Subfiles and quality

Subfiles:	Inorganic alloy, metal or intermetallic
Quality:	Indexed (I)

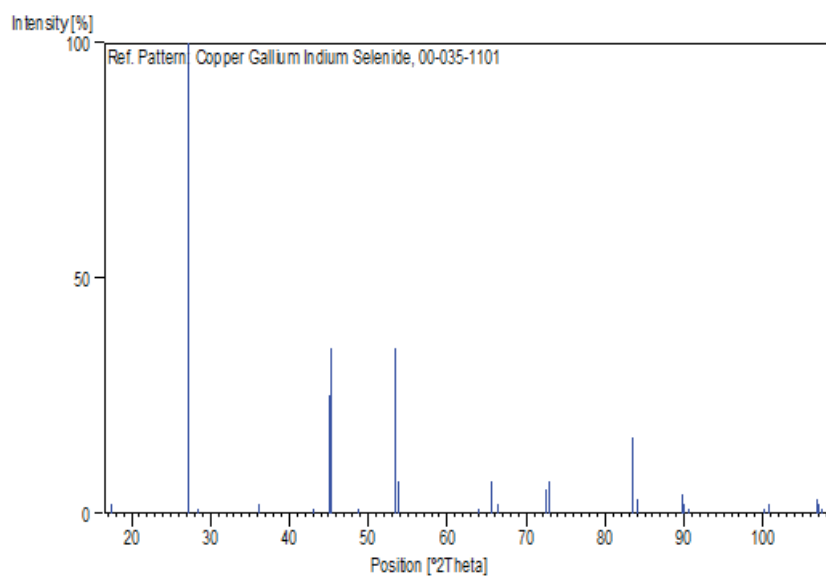
References

Primary reference:	GRZETA-PLENKOVIC, B. and others (1980): <i>J. Appl. Crystallogr.</i> , 13, 311.
--------------------	---

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	5,08000	17,443	2,0
2	1	1	2	3,27400	27,216	100,0
3	2	0	3	3,13600	28,438	1,0
4	2	1	1	2,48000	36,191	2,0
5	2	1	3	2,10000	43,038	1,0
6	2	2	0	2,00800	45,116	25,0
7	3	0	4	2,00100	45,282	35,0
8	3	0	1	1,86700	48,735	1,0
9	1	1	2	1,71200	53,480	35,0
10	3	1	6	1,70100	53,854	7,0
11	4	2	3	1,45200	64,080	1,0
12	0	0	0	1,42000	65,703	7,0
13	3	0	8	1,40800	66,335	2,0
14	3	3	2	1,30200	72,545	5,0
15	3	1	6	1,29700	72,870	7,0
16	4	2	4	1,15800	83,395	16,0
17	2	2	8	1,15100	84,018	3,0
18	5	1	2	1,09200	89,724	4,0
19	3	3	6	1,09000	89,934	2,0
20	1	1	10	1,08300	90,676	1,0
21	4	4	0	1,00400	100,212	1,0
22	4	0	8	1,00000	100,762	2,0
23	5	3	2	0,95980	106,751	3,0
24	5	1	6	0,95780	107,074	2,0
25	3	1	10	0,95460	107,595	1,0

Pattern



Name and formula

Reference code:	00-040-1488
PDF index name:	COPPER GALLIUM INDIUM SELENIDE
Empirical formula:	$\text{CuGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$
Chemical formula:	$\text{CuGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I-42d
Space group number:	122
a (Å):	5,6960
b (Å):	5,6960
c (Å):	11,3220
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	5,67
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	367,34
Z:	4,00

Subfiles and quality

Subfiles:	Inorganic alloy, metal or intermetallic
Quality:	Blank (B)

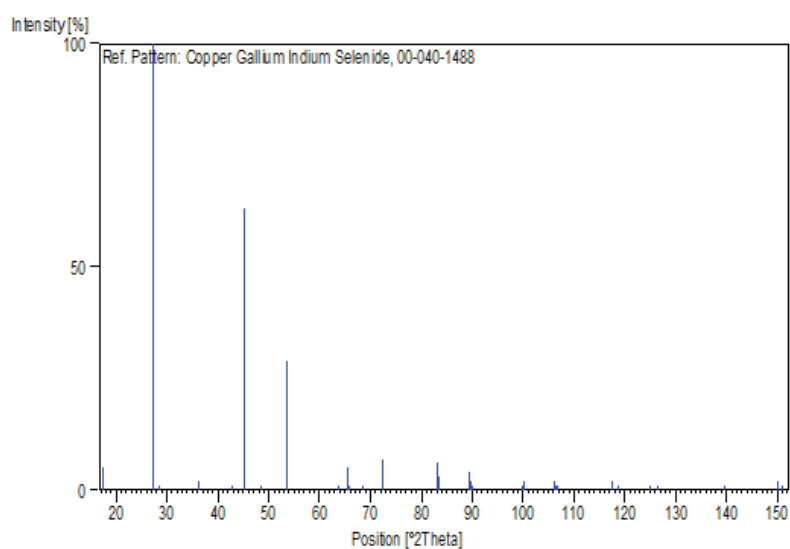
References

Primary reference:	SURI, D.; NAGPAL, K.; CHADHA, G. (1989): <i>J. Appl. Crystallogr.</i> , 22, 578.
--------------------	--

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	5,06000	17,513	5,0
2	1	1	2	3,27900	27,174	100,0
3	1	0	3	3,14300	28,374	1,0
4	2	1	1	2,48700	36,086	2,0
5	2	1	3	2,10700	42,888	1,0
6	2	2	0	2,01000	45,068	63,0
7	3	0	1	1,87000	48,652	1,0
8	3	1	2	1,71100	53,514	29,0
9	3	2	3	1,45700	63,834	1,0
10	4	0	0	1,42200	65,599	5,0
11	0	0	8	1,41700	65,860	1,0
12	4	1	1	1,36800	68,539	1,0
13	3	3	2	1,30500	72,352	3,0
14	3	1	6	1,30300	72,481	7,0
15	4	2	4	1,16100	83,132	6,0
16	2	2	8	1,15700	83,483	3,0
17	5	1	2	1,09500	89,412	4,0
18	3	3	6	1,09200	89,724	2,0
19	1	1	10	1,09000	89,934	1,0
20	4	4	0	1,00640	99,885	1,0
21	4	0	8	1,00360	100,266	2,0
22	5	3	2	0,96240	106,336	2,0
23	5	1	6	0,96150	106,479	1,0
24	3	1	10	0,95880	106,912	1,0
25	6	2	0	0,90040	117,632	2,0
26	0	2	12	0,89550	118,676	1,0
27	5	3	6	0,86780	125,158	1,0
28	3	2	11	0,86280	126,452	1,0
29	4	4	8	0,82040	139,746	1,0
30	5	5	2	0,79750	149,986	2,0
31	5	1	10	0,79550	151,080	1,0

Pattern



Name and formula

Reference code: 01-083-2437
ICSD name: SELENIUM
Empirical formula: Se
Chemical formula: Se

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P3121
Space group number: 152
a (Å): 4,0520
b (Å): 4,0520
c (Å): 5,0380
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 120,0000
Calculated density (g/cm³): 5,49
Volume of cell (10⁶ pm³): 71,64
Z: 3,00

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient pressure
Subfiles: Inorganic alloy, metal or intermetallic. ICSD pattern
Quality: Calculated (C)

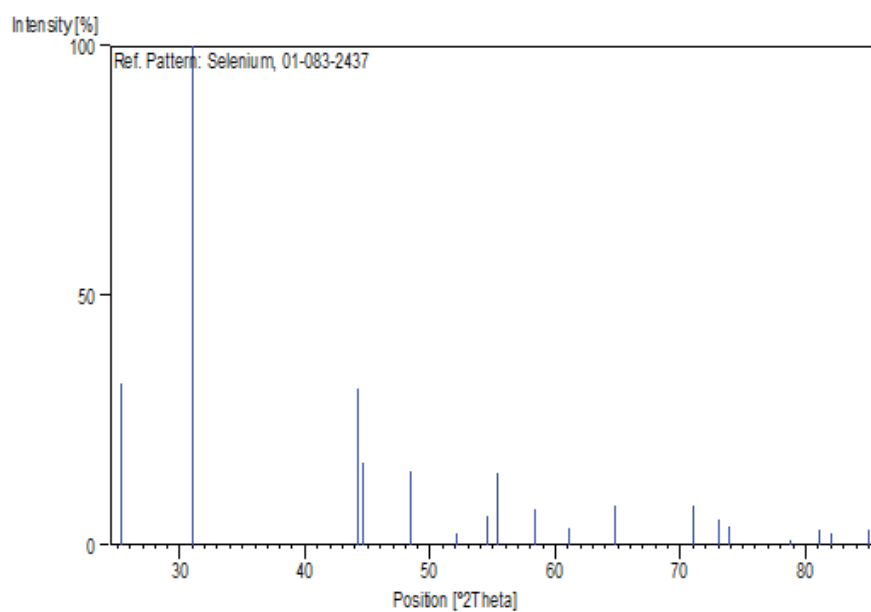
References

Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997).
Structure: KELLER, R.; HOLZAPFEL, W. B.; and SCHULZ, H. (1977): *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 16, 4404.

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	3,50913	25,361	32,4
2	1	0	1	2,87948	31,033	100,0
3	0	1	2	2,04635	44,225	31,5
4	1	1	0	2,02600	44,693	16,4
5	1	1	1	1,87970	48,384	14,7
6	2	0	0	1,75457	52,083	2,2
7	0	0	3	1,67933	54,606	5,8
8	2	0	1	1,65696	55,406	14,6
9	1	1	2	1,57873	58,408	7,3
10	1	0	3	1,51481	61,130	3,3
11	0	2	2	1,43974	64,692	8,0
12	2	1	0	1,32633	71,010	8,0
13	1	1	3	1,29292	73,137	5,0
14	1	2	1	1,28262	73,821	3,8
15	0	2	3	1,21319	78,831	0,9
16	1	0	4	1,18545	81,052	3,2
17	2	1	2	1,17359	82,046	2,5
18	0	3	1	1,13940	85,073	3,0

Pattern



EJEMPLO:

