



**UNIVERSIDAD DE SONORA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LAS PROPIEDADES  
ESTRUCTURALES, ÓPTICAS Y MAGNÉTICAS DE  
NANOPARTÍCULAS DE SnO<sub>2</sub>**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE LICENCIADO EN FÍSICA**

**PRESENTA:**

**ALBERTO ACEVEDO CARRERA**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**Dr. RAÚL SÁNCHEZ ZEFERINO**

**CODIRECTOR DE TESIS:**

**Dr. MARIO ENRIQUE ÁLVAREZ RAMOS**

**HERMOSILLO, SONORA.**

**AGOSTO 2018**

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## Índice

Agradecimientos -----	3
Resumen -----	4
Introducción -----	5
Objetivo general del trabajo -----	7
Objetivos particulares -----	7
Hipótesis -----	8
<b>Capítulo 1- Antecedentes</b>	
1.1 Propiedades ópticas y magnéticas de óxidos semiconductores -----	9
1.2 Estudios relacionados -----	11
<b>Capítulo 2-Proceso de síntesis y métodos de caracterización</b>	
2.1 Metodología del proceso de síntesis -----	21
2.2 Método sonoquímico -----	23
2.3 Espectroscopia Raman -----	25
2.4 Microscopia electrónica de barrido -----	28
2.5 Espectroscopia de energía dispersa por rayos X (EDS) -----	30
2.6 Fotoluminiscencia -----	31
2.7 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) -----	32
<b>Capítulo 3- Resultados y discusión</b>	
3.1 Propiedades morfológicas y composición elemental de nanopartículas de SnO <sub>2</sub> -----	35
3.2 Propiedades vibracionales de nanopartículas de SnO <sub>2</sub> -----	37
3.3 Cálculo de la energía de brecha prohibida de las nanopartículas de SnO <sub>2</sub> -----	40
3.4 Propiedades luminiscentes de nanopartículas de SnO <sub>2</sub> -----	43
3.5 Propiedades magnéticas debido a defectos -----	45
Conclusiones -----	47
Apéndice A -----	48
Referencias -----	51

## **Agradecimientos**

Quiero aprovechar este espacio para agradecer a mis padres, familiares y amigos, el haber estado conmigo durante estos años de formación, ya que me enseñaron y modelaron el camino correcto para alcanzar mis metas y lograr mis sueños.

De igual forma, a la Universidad de Sonora por ayudarme a adquirir los conocimientos y competencias necesarias que permitirán tener éxito en la vida profesional y laboral.

A mis maestros, mi reconocimiento y gratitud ya que en todo momento estuvieron presentes apoyando y dando el extra para que esto se hiciera realidad. Al Dr. Raúl Sánchez Zeferino, mi Director de Tesis, gracias por su ayuda y por compartir su saber durante estos años.

Sé que el camino no acaba aquí, es solo el comienzo de una nueva etapa.

## Resumen

Mediante el método sonoquímico se sintetizaron nanopartículas de SnO<sub>2</sub> variando la temperatura de tratamiento térmico. Las propiedades morfológicas de las muestras de SnO<sub>2</sub> sintetizadas fueron estudiadas por microscopia electrónica de barrido (SEM), mostrando la formación de partículas aglomeradas en clústeres en el rango de 100-400 nm. En los espectros Raman de las muestras de SnO<sub>2</sub> se pueden observar los modos vibracionales fundamentales A<sub>1g</sub> (632 cm<sup>-1</sup>) y E<sub>g</sub> (478 cm<sup>-1</sup>) atribuidos a la estructura tetragonal del SnO<sub>2</sub>, mientras que, para las muestras con tratamientos térmicos menores a 400 °C, la contribución dominante en los espectros Raman es de los modos superficiales S1 (531 cm<sup>-1</sup>) y S2 (578 cm<sup>-1</sup>), los cuales son encontrados en nanocristales de SnO<sub>2</sub> con tamaño de partícula menores a 5 nm.

Los espectros de fotoluminiscencia de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> presentaron una banda de emisión amplia en el rango de 400 a 750 nm centrada en 530 nm (emisión amarilla), que es relacionada con defectos estructurales producidos en el proceso de síntesis. Un apagamiento de la emisión amarilla es encontrado para tratamientos térmicos a 200, 400 y 600 °C debido a la recristalización del SnO<sub>2</sub>, mientras que, para la muestra con tratamiento térmico a 800 °C exhibió una intensidad de luminiscencia similar a la muestra sin tratamiento térmico. Las mediciones magnéticas mostraron un comportamiento diamagnético de las nanopartículas SnO<sub>2</sub> preparadas por el método sonoquímico.

## Introducción

La ciencia ha avanzado en la historia en múltiples direcciones, cada rama con su respectiva utilidad y razón de ser que la vuelve única e irremplazable en su campo. Algunos campos son milenarios como es el caso de la astronomía, al observar las estrellas y predecir las estaciones en la antigüedad. Otras son centenarias como la mecánica, naciendo con el trabajo de Newton en el siglo XVII. Cada rama tiene su razón de ser y es un paso hacia adelante a comprender otro aspecto de nuestro entorno y con ello beneficiarnos de ese conocimiento. Siempre creando nuevas disciplinas cuando existe un nuevo concepto por estudiar, entender y experimentar.

Este es el caso de la nanotecnología, una rama que no cuenta ni con un siglo de su creación, y cuyo objeto de interés es el dominio nanométrico ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). En esta rama de la ciencia se puede encontrar nuevas e interesantes propiedades en la materia, completamente diferentes a lo que estamos acostumbrados en los mismos materiales, pero en tamaños micrométricos o macrométricos.

Las propiedades físicas y químicas de los materiales de tamaños nanométricos son dependientes de factores como su composición química, tamaño de partícula, tipo de defectos estructurales, etc. Estas características son el objeto de estudio de esta nueva ciencia. Esto con el objetivo de encontrar usos ventajosos a las propiedades de estos nuevos materiales de escala nanométrica.

El desarrollo de esta ciencia en el lado tecnológico nos ha llevado a poder utilizar elementos químicos de la tabla periódica en estas nanoestructuras de forma elemental, además del uso de óxidos, nitratos, etc. En el tipo de material que nos centraremos en este trabajo es el óxido de estaño un óxido conductor transparente (OCT).

Este material ha logrado obtener protagonismo en algunas áreas de la industria debido a sus interesantes propiedades ópticas y su uso por ejemplo en paneles solares o como un sensor químico. Por otra parte, el  $\text{SnO}_2$  en bulto presenta un comportamiento diamagnético, sin embargo, nanopartículas con tamaños menores

han presentado comportamientos ferromagnéticos atribuidos a defectos estructurales como vacancias de oxígeno ( $V_O$ ). Hasta el momento siguen existiendo controversias del origen ferromagnético en nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ . En este trabajo de investigación se estudian la morfología, propiedades estructurales, propiedades luminiscentes y magnéticas de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  con diferente tamaño de partícula.

## **Objetivo general del trabajo**

Preparación de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> mediante la síntesis sonoquímica, la determinación de los defectos estructurales y su comportamiento magnético en función del tamaño de partícula.

## **Objetivos particulares**

- Sintetizar SnO<sub>2</sub> de tamaño nanométrico usando el método sonoquímico.
- Determinar la estructura cristalina de las muestras sintetizadas mediante espectroscopia Raman.
- Estudiar por medio de fotoluminiscencia, los defectos estructurales de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> sintetizadas variando la temperatura de tratamiento térmico.
- Usando las mediciones magnéticas de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> proponer una correlación defectos cristalinos encontrados o con el tamaño de partícula.



## Hipótesis

El tamaño de partícula del SnO<sub>2</sub> tiene una relación directa con los defectos estructurales producidos durante el proceso de síntesis. Una manera de aumentar el tamaño de partícula es realizar procesos de sinterizado variando la temperatura. En este sentido, el tamaño de partícula aumenta de forma gradual conforme aumenta la temperatura del tratamiento. Un efecto de apagamiento de la luminiscencia puede ocurrir debido a la recristalización del material y disminución de los defectos cristalinos. Por otra parte, cambios en el comportamiento magnético de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> son esperados debido a la variación de defectos estructurales regulados por el tratamiento térmico.

# Capítulo 1

## Antecedentes

### ***1.1 Propiedades ópticas y magnéticas de óxidos semiconductores***

El óxido de estaño es un material que presenta propiedades y aplicaciones de interés en diferentes áreas de la ciencia e industrias. Demuestra una interesante variación en sus propiedades con la variación de la forma y el tamaño y conlleva a una amplia variedad de aplicación en áreas de electricidad, óptica, electroquímica.

Por ejemplo, el dopaje de óxido de estaño con indio en forma de películas delgadas ha atraído interés debido a sus propiedades eléctricas y transparencia óptica. Además, tiene aplicaciones como sensor de gases (etanol), su aplicación en celdas solares, electrodos transparentes.

Las celdas solares de películas delgadas requieren óxidos conductores transparentes (TCO) como substrato o como una capa de ventana. Esto ayuda a que los fotones alcancen la interface activa y también tiene una función como electrodos para la recolección de carga. Es por esto que los TCOs deben tener una alta transmisión, baja resistencia de hoja y una superficie morfológica adecuada. Estas características son cumplidas por una variedad de materiales como,  $SnO_2$ ,  $ZnO$  y  $Cd_2SnO_4$ . [1]. Por otra parte, el ferromagnetismo en estos materiales contribuye a la interacción de intercambio entre los momentos de spin de electrones localizados resultando en vacantes de oxígeno en las superficies de las nanopartículas.

Aunque algunos grupos sugirieron que los dopantes magnéticos de alguna manera sirven para activar el momento de defectos ya que las películas no dopadas de  $SnO_2$  no son ferromagnéticas, otros alegaron que el dopaje de metales de transición no desempeña ningún papel esencial en la introducción del magnetismo en  $ZnO$ . Por lo tanto, queda el argumento sobre el papel que juega el dopaje de metales de transición en la determinación de las propiedades magnéticas. Por otro lado, era bien sabido que la presencia del ion magnético en un semiconductor compuesto

conduce a una serie de propiedades electrónicas y ópticas novedosas, como la absorción óptica d-d debido a la fuerte interacción de Coulomb entre los electrones 3D y la banda prohibida modificada por hibridación sp-d [2]. La fotoluminiscencia puede verse muy alterada por el tratamiento térmico de las muestras después del proceso de síntesis.

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas de semiconductores están relacionadas con su superficie. Una nanopartícula puede estar orientada en diversas orientaciones de la superficie. La predominancia que tengan estas dependerá de la energía de la superficie por unidad de área, en otras palabras, la superficie con la mayor energía será aquella que tenga la menor área y viceversa. La relación exacta entre estas propiedades dependerá en mayor medida de otras condiciones experimentales, tales como la temperatura y la presión. Además, debido a la naturaleza anisotrópicas de las superficies habrá también un comportamiento anisotrópico de las propiedades magnéticas. La magnetización de una nanopartícula será un complejo acoplamiento o una suma de todas las superficies inducidas que entran a afectar el sistema. Una forma de manipular este magnetismo es modificando la composición química del material creando defectos.

Se encuentra que la energía de formación ligada a vacancias de oxígeno es mucho más pequeña que aquellas ligadas a las vacancias de estaño, pero esto no induce ningún magnetismo, además las vacancias doblemente ionizadas de oxígeno son de igual manera no magnéticas. Sin embargo, las vacancias de oxígeno mono-ionizadas, si inducen magnetismo en el SnO<sub>2</sub>. La energía de formación en este tipo de vacancias son menores conforme disminuye el tamaño en las nanopartículas y son menores que en el bulto.

## 1.2 Estudios relacionados

El método sonoquímico se ha utilizado con anterioridad para la producción de nanopartículas de dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ). Diéguez y colaboradores [3] reportaron la síntesis de nanopartículas esféricas, que se mantienen unidas debido a una red porosa irregular (Fig.1a-f).

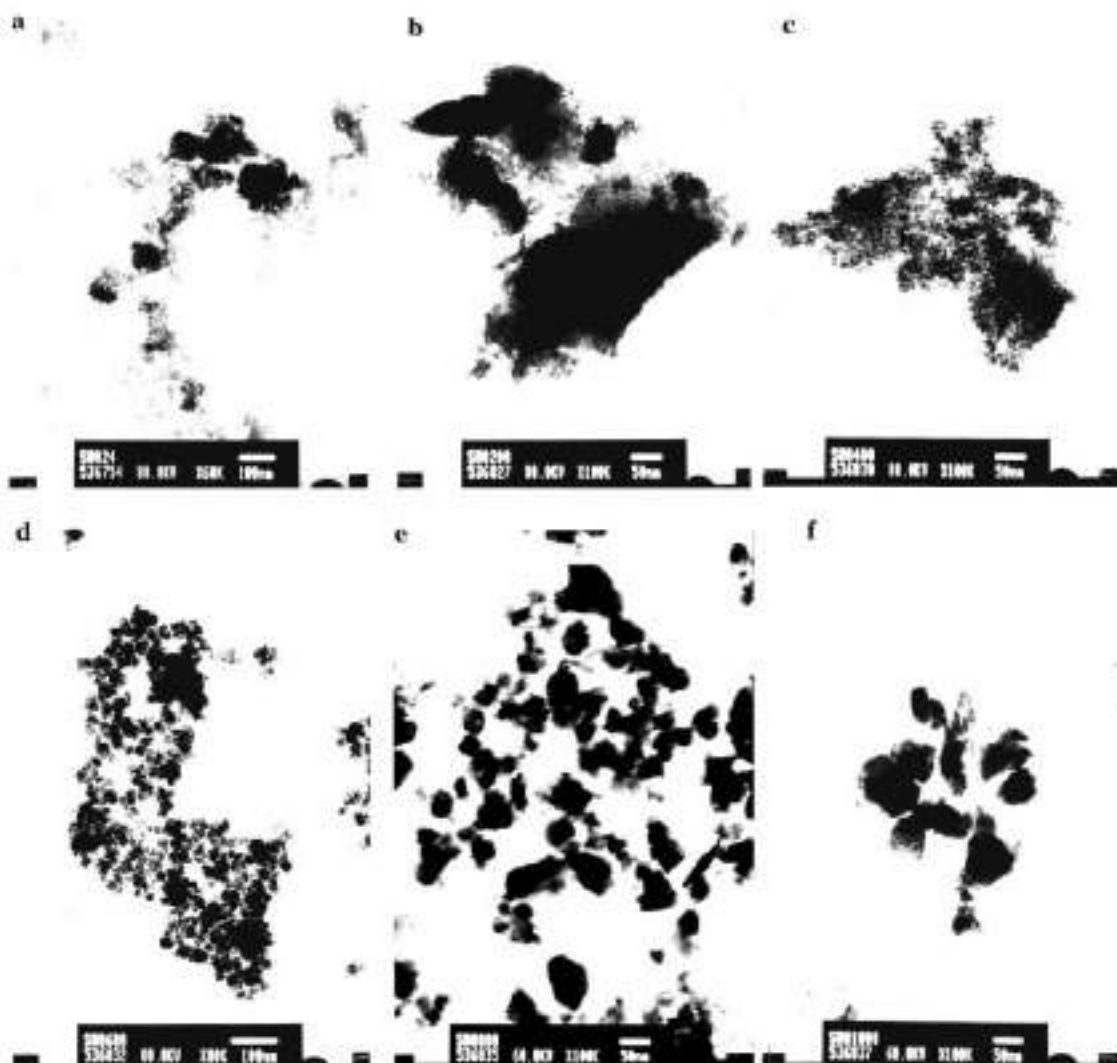


Figura 1 Imágenes de microscopio electrónico de transmisión sobre nano partículas de  $\text{SnO}_2$ : (a) como se prepararon; (b) sintetizadas a  $200^\circ\text{C}$ ; (c)  $400^\circ\text{C}$ ; (d)  $600^\circ\text{C}$ ; (e)  $800^\circ\text{C}$ ; y (f)  $1000^\circ\text{C}$  [3].

El tamaño promedio de partícula obtenido mediante este método está en el rango de 1-5 nm (ver Fig. 1a) para la muestra sin tratamiento térmico. Al aplicar un tratamiento térmico a diferentes temperaturas, el tamaño de partícula incrementa gradualmente. Se observa un gran crecimiento en el tamaño de partícula (~ 60 nm) para la muestra con tratamiento térmico de 800°C. Además de que las partículas comienzan a presentar una apariencia de un hexágono redondeado (Fig. 1f).

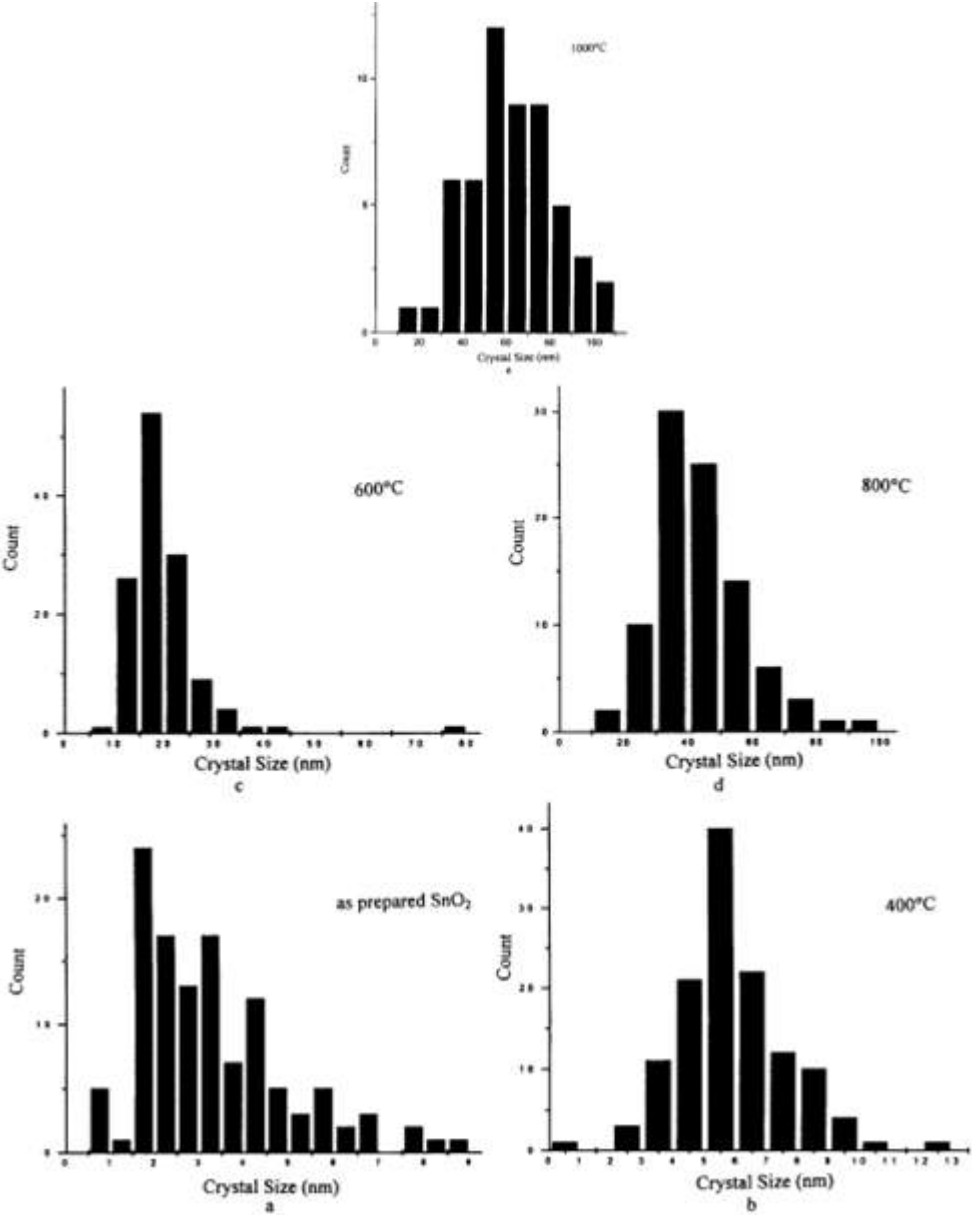


Figura 2 Histogramas de distribución de tamaño [3].

Los histogramas de distribución de tamaño de partícula presentan valores de partícula mayores que el radio de exciton de Bohr (2.7 nm para el SnO<sub>2</sub>), excepto para la muestra sin tratamiento térmico. En consecuencia, solo se encontraron efectos de confinamiento cuántico para las muestras con tamaños de partícula comparables con el radio de exciton de Bohr.

Se puede observar que un efecto importante de la temperatura de tratamiento es incrementar gradualmente el tamaño de las partículas de SnO<sub>2</sub>, esto a su vez conlleva modificaciones en las propiedades ópticas, magnéticas y vibracionales de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.

En este sentido, Pawan Chetri y colaboradores [4] estudiaron el valor de la banda prohibida de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> para diferentes tratamientos térmicos (200, 600 y 1000°C, respectivamente).

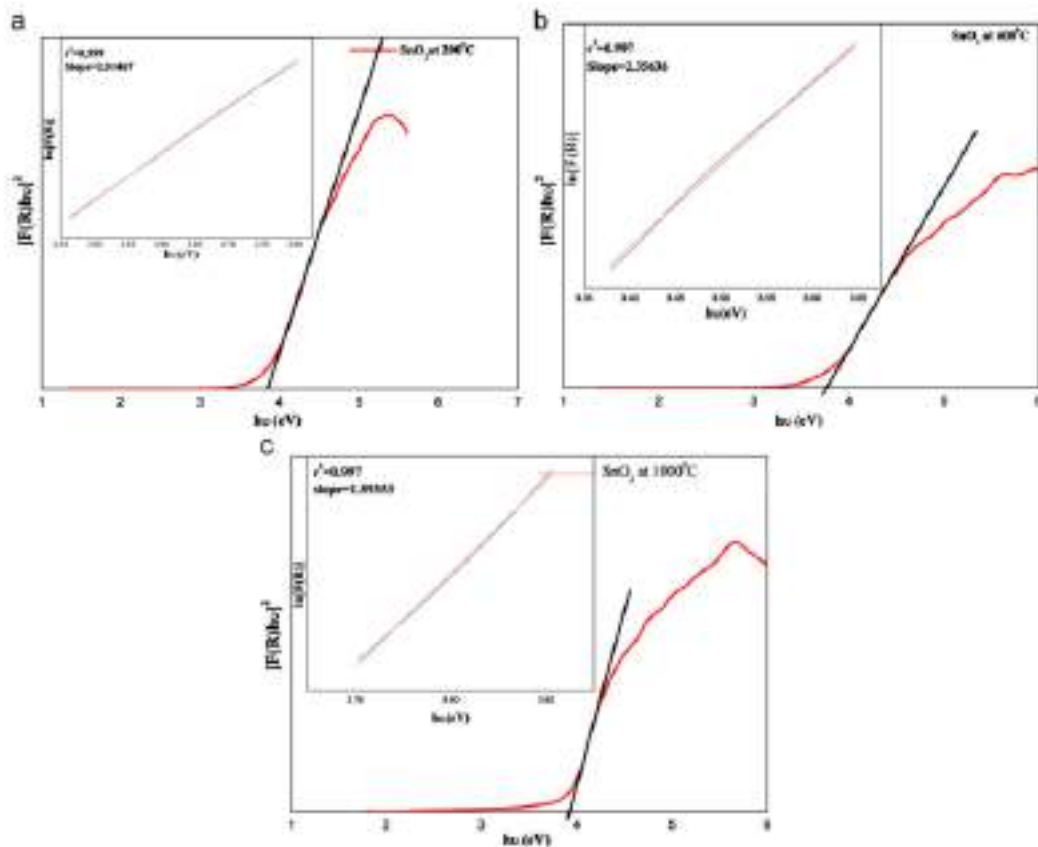


Figura 3 Determinación de band gap utilizando el cálculo de Urbach para SnO<sub>2</sub>; (a) 200°C; (b) 600°C; (c) 1000°C [4].

En la figura 3 se observan gráficas de la función de Kubelka-Munk vs energía del fotón para cada una de las muestras con lo cual se puede calcular el valor aproximado de la banda prohibida. El valor de la banda prohibida para el SnO<sub>2</sub> en bulto es de 3.6 eV. En la tabla 1 se especifica los valores de banda prohibida encontrados para cada muestra sintetizada.

<i>Tratamiento térmico</i>	<i>Energía de banda prohibida (eV)</i>
200	3.85
600	3.78
1000	3.92

*Tabla 1 Valores de energía de banda prohibida [4]*

Como se puede observar a pesar de que el tratamiento térmico de las muestras es secuencial y el tamaño de partícula varía gradualmente, el valor de la banda prohibida no tiene una tendencia clara.

Conforme la temperatura incrementa de 200°C a 600°C la energía de banda prohibida decrece. Esto es debido a que incrementa el tamaño de cristalito, pero conforme la temperatura aumenta de 600°C a 1000°C la banda prohibida incrementa de nuevo. Este incremento en la energía se le es atribuido a corrimiento de Burstein Moss [4].

Por otra parte, al cambiar el tamaño de partícula del SnO<sub>2</sub>, las propiedades vibracionales del sistema se ven alteradas en menor o mayor medida. Para el caso de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> para tamaños menores al radio de Bohr se han encontrado en los espectros Raman una mayor contribución de los modos superficiales, mientras que para tamaños mayores al radio de Bohr los modos fundamentales de vibración son más evidentes. En los siguientes párrafos se da información de los modos normales de vibración para la estructura tetragonal del SnO<sub>2</sub> y posteriormente se dan antecedentes de los cambios más significativos encontrados en la literatura en los modos fundamentales de vibración para

nanopartículas de SnO<sub>2</sub> en función de la temperatura de tratamiento térmico y aumento de tamaño de partícula.

El dióxido de estaño cuenta con una estructura cristalina tetragonal. Cada átomo de metal está situado entre seis átomos de oxígeno que forman aproximadamente las esquinas de un octaedro regular. Los átomos de oxígeno están rodeados por 3 átomos de estaño, que forman entre los tres aproximadamente un triángulo equilátero.

De acuerdo con la literatura el SnO<sub>2</sub> presenta 18 modos vibracionales, 2 activos en el infrarrojo, 4 son activos en Raman (tres estados degenerados A<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub> y uno doblemente degenerado E<sub>g</sub>). En los modos activos en Raman, los átomos de oxígeno vibran, mientras que los átomos de estaño se encuentran en reposo. Los modos no degenerados vibran en un plano perpendicular al eje-c, mientras que el modo doblemente degenerado vibra en dirección al eje-c. El modo B<sub>1g</sub> consiste en la rotación de los átomos de oxígeno del eje-c, con los seis átomos del octaedro participando en la vibración. En el caso del modo A<sub>2g</sub> activo en el infrarrojo, los átomos de estaño y oxígeno vibran en el plano perpendicular al eje c [5].

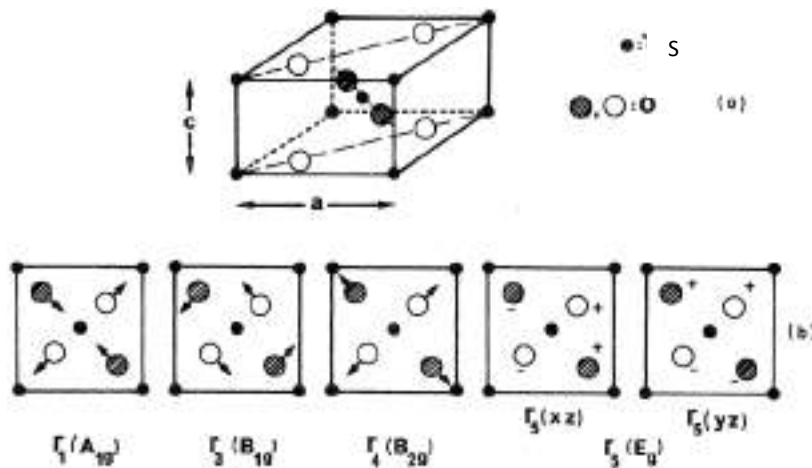


Figura 4 (a) unidad de la célula tetragonal, (b) desplazamiento de los átomos asociados a los modos de vibración [5].

En la figura 5 se presenta espectros Raman de SnO<sub>2</sub> en función del tratamiento térmico. En general se observan cambios importantes en la intensidad de las



bandas Raman asociadas tanto a los modos superficiales como a los modos normales de vibración del SnO<sub>2</sub>.

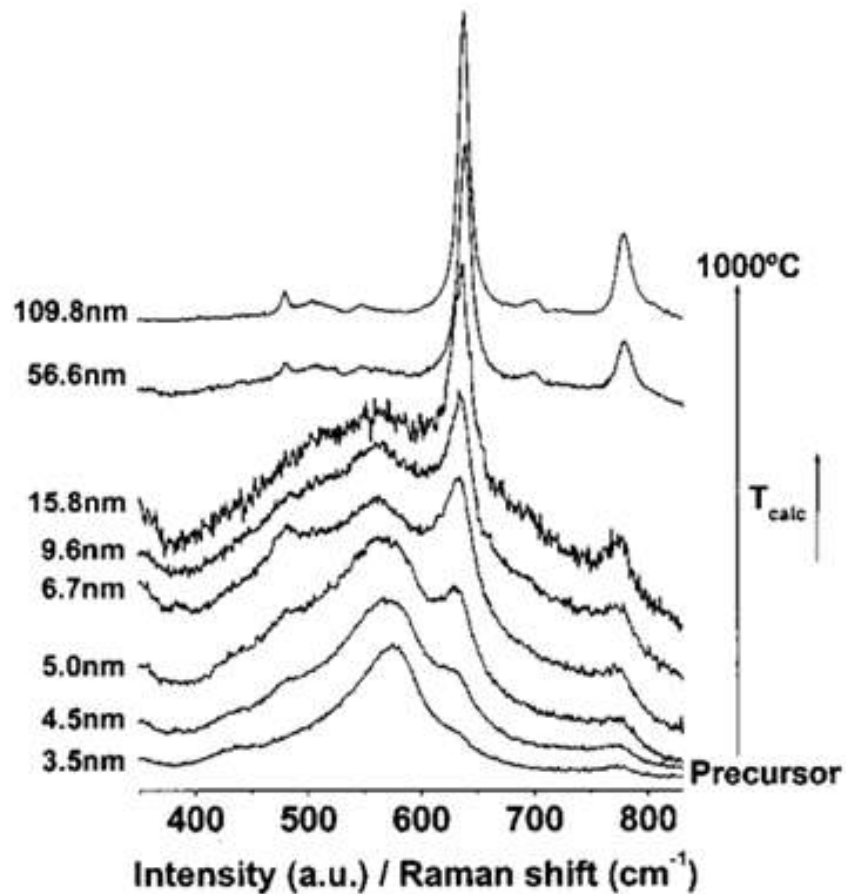


Figura 5 Espectros Raman de SnO<sub>2</sub> en función de la temperatura de tratamiento térmico [6].

Los valores reportados para los modos de estas partículas a diferentes temperaturas se muestran en la tabla 2. A temperatura ambiente, en el espectro Raman se observa una banda dominante etiquetada como S1 asociada a los átomos superficiales sobre las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>. Por otra parte, como la temperatura del tratamiento térmico aumenta la intensidad de la banda S1 disminuye y la intensidad de los modos normales de vibración (A<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub>, E<sub>g</sub>) incrementa. El tamaño de partícula incrementa secuencialmente conforme la

temperatura del tratamiento térmico aumenta. En la tabla 2 también se da una relación adimensional del área superficial en las diferentes muestras.

$T(^{\circ}\text{C})$	$L(\text{nm})$	$A_{1g}$	$B_{2g}$	$E_g$	S1	S2	S3( $A_{2u}$ )	$A_s/A_{a1g}$	LFRB
1000	109.8	637.9	779.2	479.2	...	...	...	...	
800	56.6	637.9	778.9	479.5	...	...	...	...	
450	15.8	635.2	774.2	479.7	568.9	493.2	696.3	1.32	
430	9.6	634.3	774.1	479.6	568.0	501.2	706.9	4.07	16.4
400	6.7	633.9	776.2	479.6	568.1	485.9	705.8	5.82	21.7
330	5.0	633.1	772.9	...	572.0	503.7	691.7	10.02	33.4
250	4.5	631.6	767.7	...	573.3	518.0	...	14.79	44.5
RT	3.5	631.5	...	...	575.8	541.7	...	47.17	58.3

Tabla 2 Modos Raman de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  a diferentes temperaturas de tratamiento térmico [6].

Desde otra perspectiva, los tratamientos térmicos en sólidos inorgánicos se ha utilizado para mejorar la estequiometría de los materiales. La fotoluminiscencia (FL) es una técnica espectroscópica para conocer el grado de cristalinidad de materiales semiconductores, además se obtiene información de las impurezas en las muestras.

La FL de las nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  se asocia con defectos estructurales como vacancias de oxígeno ( $V_o$ ), estaño intersticial ( $\text{Sn}_i$ ), vacancias de estaño ( $V_{\text{Sn}}$ ). En la figura XX se observan espectros de FL de puntos cuánticos (QDs) con diferentes tamaños QD-2 y QD-3 son puntos cuánticos de 2nm y 3nm respectivamente. La emisión amarilla (584 nm) se ha reportado en nanocristales  $\text{SnO}_2$  con diferentes morfologías. Para nanopartículas con tamaños menores a 3 nm se han encontrado emisiones azul-verde (484 nm). Ambas emisiones son atribuidas a los defectos estructurales arriba mencionadas, sin embargo, las vacancias de oxígeno son las que más se asocian con la emisión visible de las nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ . [7]

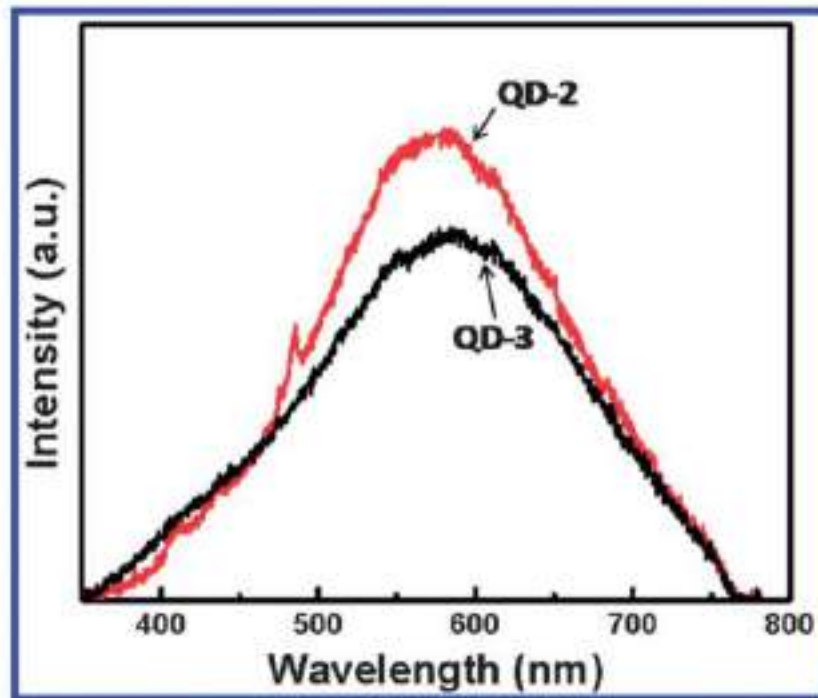


Figura 6 Espectros de FL de puntos cuanticos de SnO<sub>2</sub> QD-2 y QD-3 puntos cuánticos de 2 nm y 3 nm respectivamente [7]

Por contraste, se ha comprobado que el comportamiento magnético de estas partículas de SnO<sub>2</sub> es diamagnético para tamaños de partícula mayores al radio de excitación de Bohr, que es en el caso de este material de 2.7nm. Cuando el tamaño de partícula disminuye más que esta cantidad podemos encontrar un confinamiento fuerte en el cual los defectos en el material tienen más peso en la prueba de magnetización. En partículas menores al radio de excitación de Bohr podemos encontrar entonces ferromagnetismo. El ferromagnetismo de este material es algo diferente comparado con otros óxidos. Después de mostrar un poco de histéresis a pequeños campos, la magnetización incrementa de forma lineal en campos más grandes. El caso en el que el tamaño de partícula es de 3 nm o mayor podemos encontrar un comportamiento diferente se trata del esperado comportamiento diamagnético (recuadro superior izquierdo Fig. 6).

Existen tres tipos de defectos intrínsecos posibles en el  $\text{SnO}_2$  los cuales son responsables por los comportamientos magnéticos y la distribución del espectro Raman. Las vacancias de oxígeno ( $V_o$ ), intersticial de estaño ( $S_{in}$ ) y vacancias de estaño ( $V_{sn}$ ). A su vez las vacancias de oxígeno pueden presentarse en tres estados diferentes de carga, vacancia de oxígeno neutral, vacancia de oxígeno ionizadas y doblemente ionizadas.

Entre estos tipos de estados cargados de vacancias de oxígeno las doblemente ionizadas son las responsables de la emisión amarilla presente en la fig. 6, mientras que el estudio muestra que las vacancias ionizadas cumplen un papel crítico en la emisión en el azul-verde en QD-2 [7].

Es claro gracias a la gráfica M-H en la Fig. 7 de QD-3 que estas son diamagnéticas. El estudio revela que el ferromagnetismo es solo asociado a puntos cuánticos de menor tamaño al radio de exciton de Bohr. Las vacancias ionizadas están presentes en QD-2 mientras que en QD-3 todas las vacancias simples se convirtieron en vacancias doblemente ionizadas debido a las trampas de huecos.

Dipa Dotta y sus colaboradores [7] entonces proponen un mecanismo para explicar el mecanismo en QD-2. Explican que en QD-2 no todas las vacancias de oxígeno simplemente ionizadas son atrapadas por huecos locales y en cambio estas interactúan entre electrones sin pares de vacancias simplemente ionizadas. En QD-3 explica que puede ser un estado extendido donde los portadores de carga sean itinerantes y el intercambio de interacciones no sea posible. Además de haber una constante conversión de vacancias de oxígeno simplemente ionizadas a doblemente ionizadas, lo cual sería responsable del diamagnetismo.

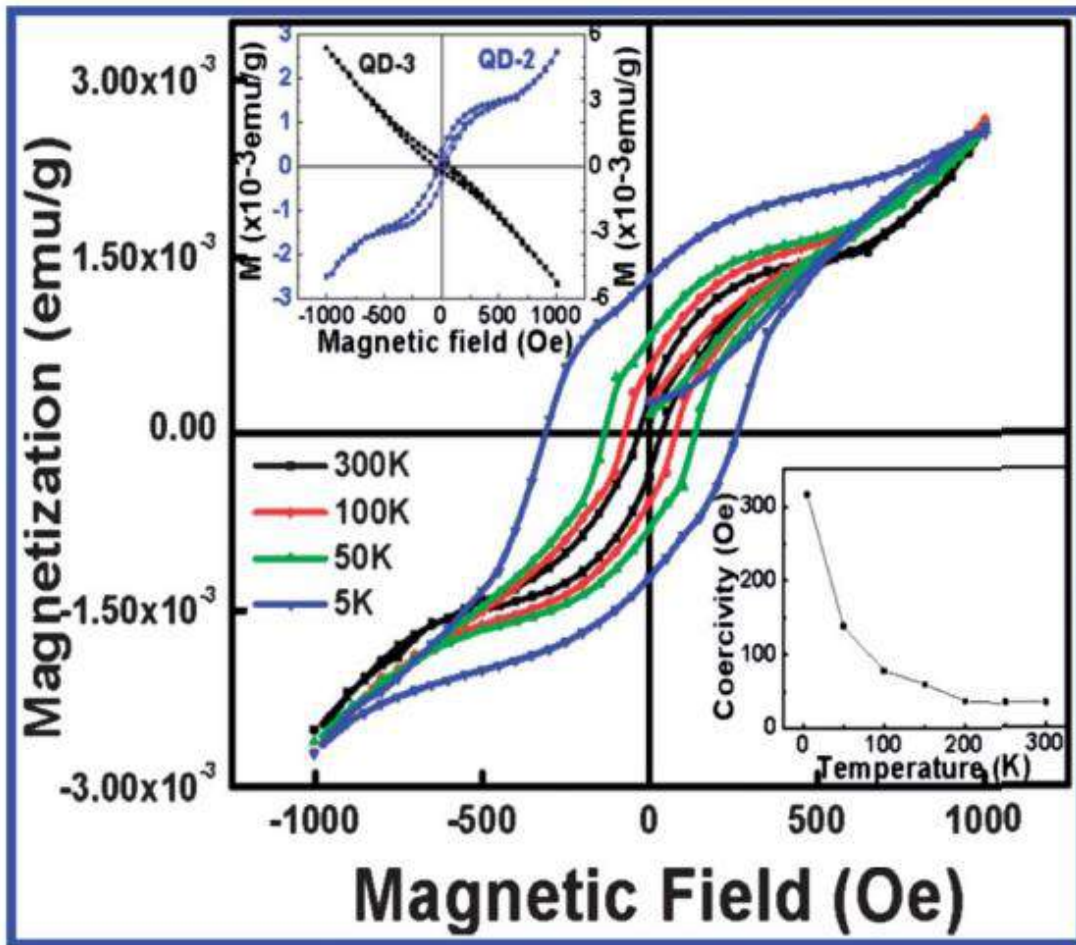


Figura 7 Mediciones de magnetización de puntos cuánticos con tamaño 2 nm y 3 nm [7].

## Capítulo 2

### Proceso de síntesis y métodos de caracterización

#### 2.1 Metodología del proceso de síntesis

Para la elaboración de las nanopartículas de óxido de estaño ( $SnO_2$ ) se utilizaron como precursores cloruro de estaño pentahidratado ( $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ) e hidróxido de sodio ( $NaOH$ ).

El primer paso fue diluir el  $SnCl_4$  en agua desionizada a concentraciones de 0.280M y el  $NaOH$  de igual forma a una concentración de 2.75M. Manteniendo la solución de  $SnCl_4$  en agitación magnética constante a temperatura ambiente se agregó la solución de  $NaOH$  de forma pausada y gota a gota a la solución de  $SnCl_4$  hasta alcanzar el pH deseado de 9. La solución final se llevó a un proceso sonoquímico durante 2 h con una amplitud de 40%, el instrumento utilizado fue un equipo Qsonica 500. La muestra se lavó por medio de una centrifuga utilizando como solvente etanol y agua. Repitiendo el proceso cuatro veces para asegurar la limpieza de la muestra. La muestra fue secada a temperatura ambiente por un día.

El material obtenido se molió con la ayuda de un mortero hasta verificar que el material quedará en fino polvo. El material ya en polvo fue sometido a tratamiento térmico a diferentes temperaturas tomando como referencias, temperatura ambiente (RT), 200°C, 400°C, 600°C y 800°C. Estas fueron las muestras finales de las cuales se partió para las pruebas en laboratorio.

En la figura 8 se resume la metodología de síntesis mediante un diagrama de flujo.

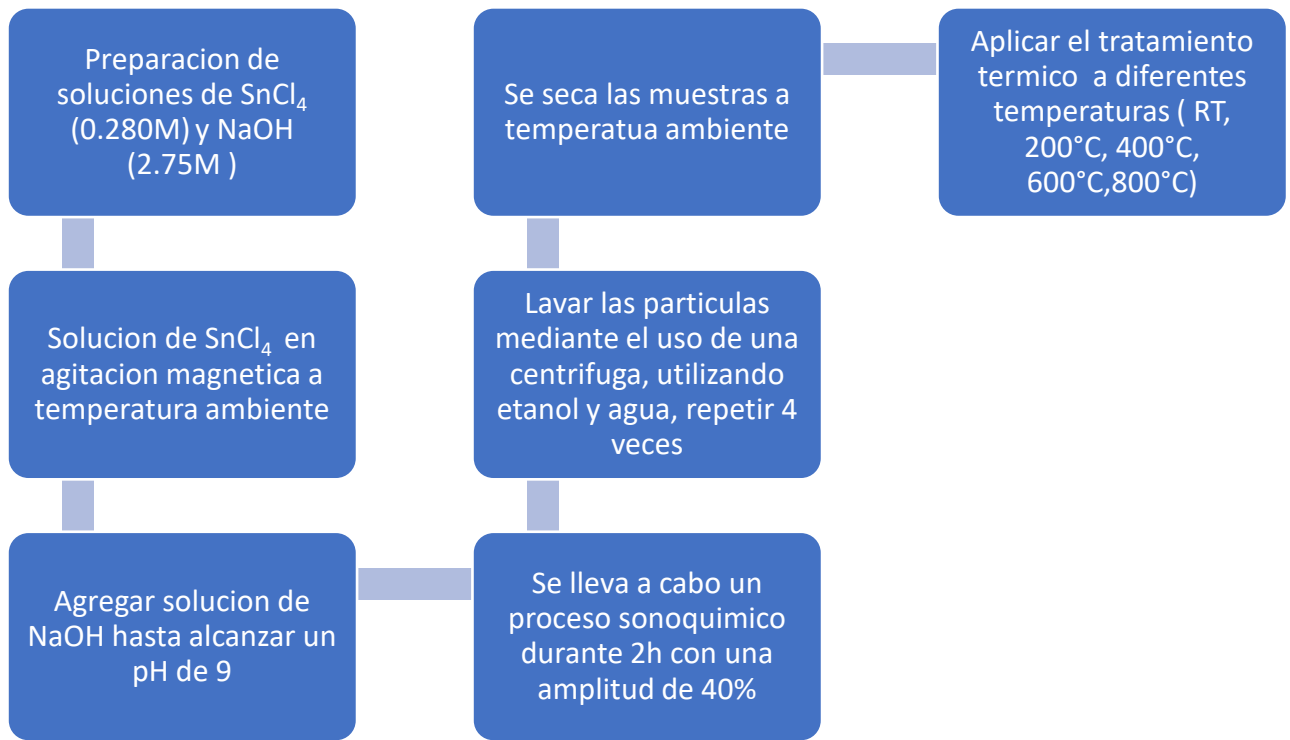


Figura 8 Diagrama de flujo de la metodología de síntesis de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.

## 2.2 Método sonoquímico

Este es un método donde se utilizan ondas a frecuencias ultrasónicas para la síntesis de reactivos, utilizando longitudes de onda que van desde los 10 cm a los 100  $\mu\text{m}$  a frecuencias de entre 20KHz y 15MHz. Estas ondas son producidas en un laboratorio por una máquina conformada por una varilla que presiona el fluido a gran velocidad con una potencia que va de 10 a 100W de poder acústico durante el proceso de sonicado.

En este método hay que destacar una posible confusión, la interacción entre los reactivos y las ondas ultrasónicas no es lo que produce la síntesis, sino que es debido al fenómeno de la cavitación acústica producido por el método. La cavitación acústica se refiere a cómo las ondas ultrasónicas propician la creación de burbujas que crecen y luego colapsan en forma de una implosión [8].

Cuando el proceso está en funcionamiento el líquido se encuentra en constante tensión y la densidad cambia con el tiempo y el lugar debido a las ondas alternantes de expansión y compresión, durante este proceso se generan burbujas debido a las impurezas en el líquido en este caso los precursores. Estas burbujas crecen de forma acelerada esto ocurre a través de la difusión del vapor del soluto en el volumen de la burbuja. Después cuando llega a su máximo tamaño la burbuja colapsa en una implosión casi adiabática que ocurre en menos de un nanosegundo por lo que se tienen valores de enfriamiento altos. Es debido a estas implosiones que podemos encontrar condiciones extremas en el líquido. Se generan lugares únicos en donde la temperatura puede alcanzar temperaturas mayores a los 5000 K, presiones mayores a 1000 atmósferas y condiciones de calentamiento y enfriamiento que exceden  $10^{10} K S^{-1}$ . Es debido a estas condiciones tan extremas de enfriamiento que se altera la organización y la cristalización de los precursores. Además, es debido a estos enfriamientos altos que los que alteran la organización y la cristalización de los productos. El resultado son nanopartículas amorfas. Actualmente no se conoce una explicación para el tamaño producido para este



método, pero se cree que puede deberse a que el crecimiento de la partícula está limitada al tiempo del colapso de la burbuja.

Es gracias a estas condiciones extremas es que el método sonoquímico es una alternativa para hacer síntesis a temperatura ambiente que requieren de otra forma de altas presiones, altas temperaturas y tiempos largos de reacción para conseguir resultados similares. Otras ventajas sobre otros métodos más convencionales son que presentan una distribución dimensional más uniforme, una mayor área superficial y una mayor pureza de la fase de interés [9].



*Figura 9 Procesador ultrasónico para la preparación de nanomateriales.*

## 2.3 Espectroscopia Raman

Este método utiliza la dispersión Raman descrita por Raman en 1928 y predicha por Smekal en años antes. En esta se utiliza una fuente de radiación electromagnética monocromática, que usualmente se encuentra en el espectro visible. La idea es que al irradiar una muestra con esta fuente electromagnética pueden ocurrir tres cosas, que se transmita, se absorba o se disperse. Por ejemplo, el efecto Tyndall se debe a que la radiación es dispersada por las moléculas suspendidas en el coloide. En la dispersión de Rayleigh son las moléculas las que dispersan la luz.

En la espectroscopia Raman la muestra es irradiada por la fuente monocromática, la frecuencia de esta radiación es mucho mayor que las frecuencias vibracionales pero menores a las frecuencias electrónicas. En este proceso ocurren las tres situaciones posibles mencionadas, pero la cual es analizada por el espectrógrafo es la parte de la radiación que fue dispersada debido al material.

Esta interacción entre la radiación y el material podría ser vista como una colisión entre el fotón incidente y la molécula. Por un lado, si el choque fuera elástico la energía rotacional y vibracional de las moléculas no cambiaría después de la colisión y por lo tanto la frecuencia del fotón que sería dispersado con la misma energía que el fotón incidente, esto da como resultado la distribución de Rayleigh. Por el otro lado si el choque es inelástico y el choque entre el fotón y la molécula ocasiona un cambio en la energía obtendremos la distribución de la dispersión de Raman. En este caso hay un cambio en la energía de  $\Delta E_m$ .

Para que la energía se conserve:

$$h\nu_i - h\nu_s = \Delta E_m$$

Donde  $\nu_i$  es la frecuencia del fotón incidente,  $\nu_s$  la del fotón dispersado y  $h$  la constante de Planck.

Cuando una molécula gana energía y  $\Delta E_m$  es positiva y  $\nu_i$  es mayor a  $\nu_s$  esto es lo que da las líneas de Stokes. Las líneas de Stokes son las transiciones de niveles de energía. De un estado menor a uno mayor el cual no es estable, por lo que vuelve a bajar. Existen tres posibilidades la primera es cuando  $\Delta E_m = 0$ , estas nos dan la distribución de Rayleigh,  $\Delta E_m$  positivo lo cual nos da líneas de Stokes en otras palabras la distribución de Raman, la última posibilidad es que  $\Delta E_m = 0$  sea negativa esto indicaría que  $\nu_i$  es menor a  $\nu_s$  implicando que el sistema había iniciado en un estado ya excitado, para luego pasar a otro con más energía debido a la radiación para terminar en el estado base emitiendo más energía que la incidente [10].

La descripción comienza con el momento del dipolo inducido  $\vec{\mu}$  que puede ser escrito como

$$\vec{\mu} = \tilde{\alpha} \vec{E}$$

El dipolo molecular es inducido debido a un campo eléctrico externo  $E$ , el cual es caracterizado por un vector de amplitud  $E_0$  y su frecuencia de oscilación es  $\omega_0$ . De forma práctica en la actualidad el láser es el que se encarga de esta excitación.

$$\vec{E} = E_0 \cdot \cos(\omega_0 t)$$

El factor de proporcionalidad entre el campo externo y el momento del dipolo inducido es la polarizabilidad molecular,  $\alpha$ , la cual está relacionada con que tanto es capaz el campo externo de alterar la densidad de electrones en la muestra más allá de la configuración de equilibrio. Esta no es una cantidad estática y el movimiento de los núcleos modifican la polarizabilidad mientras la densidad de electrones se ajusta momentáneamente a la geometría de los núcleos para minimizar la energía del sistema. Para denotar este efecto, la polarizabilidad es expandida en una serie de Taylor alrededor del punto de equilibrio nuclear en la geometría  $Q_0$ , donde  $Q$  representa un grupo de todos los modos normales individuales  $q$ .

$$\alpha = \alpha(Q) = \alpha_0 + \sum_{q=1}^N \left[ \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q_0} \cdot q + \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial q \partial q'} \right)_{q_0 q'_0} \cdot q \cdot q' + O(q^3) \right]$$

A su vez, las oscilaciones con una frecuencia característica  $\omega_q$  a lo largo de cada coordenada normal  $q$  pueden ser excitadas, por lo tanto

$$q = q_0 \cdot \cos(\omega_q t)$$

Desarrollando la ecuación del dipolo inducido obtenemos limitando la aproximación de la serie de Taylor a solo el primer orden. Esta aproximación es conocida como aproximación armónica eléctrica.

$$\mu(t) = \left[ \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q_0} \cdot q_0 \cdot \cos(\omega_q t) \right] \cdot E_0 \cdot \cos(\omega_0 t)$$

$$\mu_t = \alpha_0 \cdot E_0 \cdot \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q_0} \cdot q_0 \cdot E_0 \cdot \cos[(\omega_0 - \omega_q)t] + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q_0} \cdot q_0 \cdot E_0 \cdot \cos[(\omega_0 + \omega_q)t]$$

Esta expresión final resume el núcleo conceptual de la dispersión Raman. Como se puede observar el dipolo actuará como una fuente secundaria de radiación, y contiene tres diferentes términos en términos de la frecuencia. El primer término oscila a la misma frecuencia que la radiación incidente por lo que se trata de la dispersión de Rayleigh. El segundo término depende de la diferencia entre el láser y la frecuencia del modo normal de la molécula. Esto conlleva a que haya un corrimiento al rojo con respecto a las frecuencias de excitación. Este es el término que representa el choque inelástico entre la luz y las moléculas del material y contiene la información del sistema vía la dependencia con  $\omega_q$ . Es el responsable de la dispersión de Stokes y es usualmente representada como el espectro Raman. Finalmente, el tercer término es caracterizado por la suma de  $\omega_0 + \omega_q$ . Esto

representa una fuente para radiación que ha sufrido un corrimiento hacia el azul con respecto a la frecuencia del láser. Esta dispersión es llamada Anti-Stokes y es idéntico al espectro de stokes, pero su intensidad es sumamente menor [11].

## ***2.4 Microscopia electrónica de barrido***

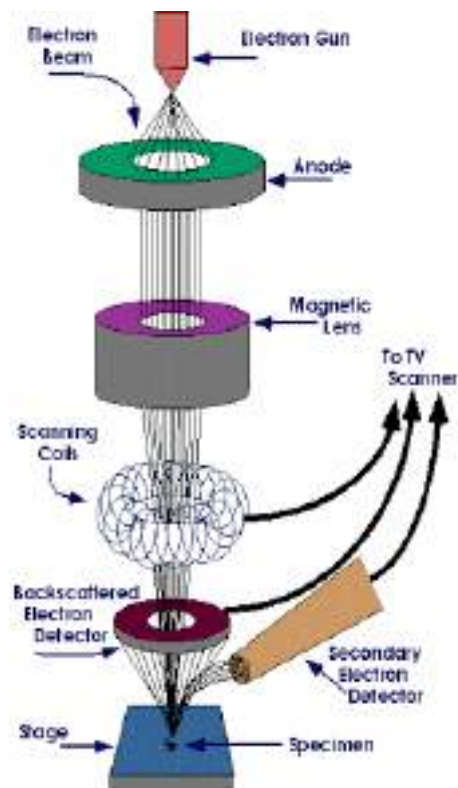
EL microscopio electrónico de barrido (SEM) son instrumentos muy útiles e importantes para la investigación de nanomateriales. Esto se debe principalmente a su alta resolución ya que en algunos SEM es posible hacer mediciones de hasta 5 nm según las especificaciones de los proveedores. Esto es posible tanto en materiales orgánicos heterogéneos como también en materiales inorgánicos y superficies a una escala local.

En este proceso se examina un área, irradiando dicha zona con un rayo de electrones que fue finamente enfocado a la región. Este rayo puede ser estático o puede barrer la zona a través de la superficie del espécimen. La señal adquirida puede utilizarse para conocer distintas características de la muestra. Puede conocerse la composición, topográfica de la superficie, cristalografía, etc.

El SEM está conformado por distintas piezas, pero las piezas básicas que conforman el instrumento son un cañón de electrones, un sistema de lentes electrónicos, un colector de electrones. El cañón provee una fuente estable de electrones los cuales son utilizados para forma el rayo de electrones.

En el cañón de electrones, estas partículas son conseguidas por un proceso llamado usualmente emisión termoiónica. En la cual se busca llegar a una temperatura lo suficientemente alta como para que un cierto porcentaje de los electrones tengan suficiente energía para sobrepasar la función trabajo y puedan escapar del material. Los electrones emitidos entonces son acelerados a través de un campo de voltaje. Además, estos son alineados utilizando un ánodo que repele a los electrones desviados.

El sistema de lentes puede estar conformado por dos o más lentes electrónicos. Los electrones generados por el cañón son tratados por los lentes. El objetivo es magnificar la sección transversal de alrededor  $10\text{-}500\ \mu\text{m}$  que sale del cañón hasta el tamaño de un punto en la muestra de alrededor de  $5\text{-}200\ \text{nm}$ . Esto es aproximadamente una magnificación de hasta diez mil veces. Esto se logra manipulando el haz de electrones usando la interacción de los campos electromagnéticos de los lentes con los electrones en movimiento. El lente final, también llamado normalmente lente objetivo tiene la función de determinar la posición final del haz de electrones [12].



*Figura 10 Esquema de un microscopio electrónico*

Imágenes SEM presentadas en este trabajo de investigación fueron tomadas en un microscopio electrónico JSM-7800F (field Emission Scanning Electron Microscope).

## ***2.5 Espectroscopia de energía dispersa por rayos X (EDS)***

Este método es utilizado para conocer la composición elemental de la muestra, además es capaz de hacer un mapeo en el cual se puedan identificar si existen ciertas regiones de concentración en los elementos. Este método basa su funcionamiento en el identificar la emisión de rayos X de la muestra, emisión debida a que esta fue expuesta a un haz de electrones.

La fuente de electrones utilizada para la prueba es el microscopio electrónico. Al interactuar el rayo de electrones con la muestra se producen una serie de señales subsecuentes en el espectro de los rayos x. En el caso del EDS estas señales son emisiones de rayos X. Con detectores modernos hoy en día los sistemas de EDS son capaces de detectar rayos X de todos los elementos de la tabla periódica arriba del berilio ( $Z=4$ ) hasta el uranio ( $Z=92$ ), si es que están presentes en suficiente cantidad. Esta cantidad mínima suele encontrarse en la práctica en alrededor de 0.1% wt. debido a la detección del fondo y debido a los anchos picos encontrados.

Las más grandes ventajas de este método, es su habilidad para obtener de forma rápida análisis de múltiples elementos, su bajo precio a comparación de otros métodos y su facilidad de uso. Sus mayores desventajas son la poca resolución en las energías, por lo que comúnmente se puede observar picos encimado en los resultados.

Cuando un rayo X entra la región del detector hay una alta probabilidad de que ioniza un átomo debido al efecto fotoeléctrico. Esto resulta en otro rayo X que a su vez produce pares de huecos de electrón. Estos rayos X son detectados por el sistema, además que son característicos de cada elemento debido a que cada uno tiene una distribución es sus orbitales distinta [13].

Para el análisis de composición elemental de las muestras sintetizadas de utilizó el microscopio electrónico se barrido descrito anteriormente el cual consta de un Sensor marca Bruker, modelo Xflash 6160, para el análisis de EDS.

## **2.6 Fotoluminiscencia**

La luminiscencia de una muestra se refiere a la luz que es emitida por un material por cualquier otro proceso que no corresponda al fenómeno de la radiación de cuerpo negro. Fotoluminiscencia entonces se reduce a la luz emitida debida a la estimulación óptica del material. Es un procedimiento bastante favorecido para analizar muestras debido a la sencillez, sensibilidad y el bajo costo que conlleva. Existen cambios en las propiedades ópticas del material si se consideran tamaños pequeños, además de la forma de las partículas y las vacancias que estas puedan presentar en la estructura.

La sensibilidad siendo uno de sus puntos fuertes en el sentido que solo son necesarias pequeñas cantidades de muestra o pequeñas concentraciones del material para que este pueda ser analizado.

La fotoluminiscencia es normalmente conocida como espectrografía de fluorescencia, en especial cuando esta es aplicada a sistemas moleculares.

El análisis cualitativo de los espectros de emisión es utilizado para detectar la presencia de contaminantes, monitorear el progreso de una reacción, estudiar la estructura de proteínas y membranas, en polímeros se utiliza para estudiar la energía intramolecular de los procesos de transferencia, la conformación, configuración, estabilización y el daño por radiación.

De forma básica el efecto se da cuando un material gana energía al absorber luz a una cierta longitud de onda, promoviendo un electro del estado base o uno bajo, a uno alto de energía. Después el sistema sufre una relajación interna no radiativa, esto está relacionado con la interacción de la estructura interna del material, y el electrón se mueve a un estado más estable de energía excitado. Después de un tiempo característico en el estado excitado el electrón volverá al estado base, emitiendo un fotón en el proceso, el cual se caracteriza por tener una longitud de onda menor a la luz incidente. La energía liberada durante la última transición es la



capturada por el sistema. La dependencia espectral de la intensidad es analizada para proveer la información de las propiedades del material.

Escanear un rango de longitudes de onda da un espectro de emisión que es caracterizado por su intensidad, forma, ancho, número de picos y la energía de los picos espectrales.

La medición se realiza de la siguiente manera, una longitud de onda de luz es seleccionada de una fuente utilizando un monocromador, y dirigida a la muestra. La luz que es emitida por la muestra es colectada por una serie de lentes y dispersada por otro monocromador, y detectada por un fotodetector. La señal analógica generada es luego convertida a digital mediante un convertidor A/D (analógico a digital), para luego ser procesado por el software de la computadora. El espectro es mostrado en términos de la intensidad de la luz emitida la cual es proporcional a la señal eléctrica generada, el espectro es función de la longitud de onda emitida. En la fotoluminiscencia se encuentra usualmente un corrimiento al rojo con respecto a la luz de excitación incidente [14].

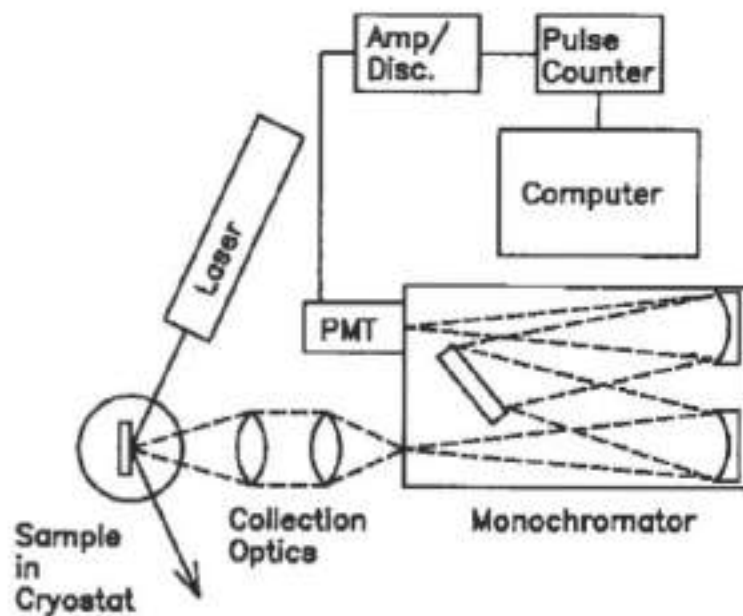


Figura 11 Esquema de un sistema para detectar fotoluminiscencia.

Las muestras fueron analizadas utilizando un láser de He-Cd, marca kimmon, con una longitud de onda de excitación de 325nm y una potencia máxima de 200 mW. El monocromador utilizado fue un iHR 320 de Horiba.

## **2.7 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)**

El cálculo del band gap se realiza mediante este método, en el cual se expone una muestra en forma de polvo para que esta sea irradiada normalmente por rayos ultravioleta o en el infrarrojo. La luz reflejada tiene la característica de ser difusa, lo que significa que el rayo incidente es reflejado en todas direcciones.

Para el cálculo del band gap se utiliza la teoría propuesta por Kubelka y Munk los cuales propusieron un modelo para describir el comportamiento de la luz viajando dentro de la muestra. Este modelo está basado en las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$-di = -(S + K)idx + Sjdx$$

$$dj = -(S + K)jdx + Sidx$$

en donde  $i$  y  $j$  son las intensidades de la luz que viaja dentro de las muestras hacia las zonas sin iluminación y las iluminadas respectivamente,  $dx$  es el diferencial de segmento del recorrido de la luz,  $S$  y  $K$  son llamados coeficientes K-M coeficientes de dispersión y absorción respectivamente. Este modelo se cumple cuando el tamaño de partícula es comparable o menor que la longitud de onda de la luz incidente y cuando no es posible separar la contribución de la reflexión, refracción y difracción de la reflexión difusa.

Si se considera un caso en el que la muestra es infinitamente ancha y el portamuestra no tiene influencia en el resultado de la reflectancia ( $R$ ), encontramos la ecuación para toda longitud de onda.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty)$$

En donde  $F(R_\infty)$  es la llamada función de Kubelka-Munk, en donde:

$$R_\infty = \frac{R_{muestra}}{R_{estandar}}$$

En la banda parabólica de la estructura, el band gap  $E_g$ , y el coeficiente de absorción  $\alpha$  de un semiconductor están relacionados por la siguiente ecuación.

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal del material,  $h\nu$  es la energía del fotón y  $C_1$  es una constante de proporcionalidad.

Si asumimos que el material dispersa perfectamente de forma difusa la luz, el coeficiente de absorción  $K$  es igual a  $2\alpha$  ( $K = 2\alpha$ ). Para el coeficiente  $S$  se asume como una constante con respecto a la longitud de onda. Con esta consideración y haciendo un poco de álgebra se encuentra que:

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g)$$

De esta manera al obtener la remisión de Kubelka-Munk y graficando  $[F(R_\infty)h\nu]^2$  con la energía ( $h\nu$ ) el band gap puede ser extraído de forma sencilla. [15]

En esta prueba se utilizó una fuente de luz, DH-2000-BAL y un monocromador Ocean Optic USB2000+XR1-ES.

# Capítulo 3

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Propiedades morfológicas y composición elemental de nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.

En la figura 12 se presentan imágenes de SEM de las muestras de SnO<sub>2</sub> con diferentes tratamientos térmicos. En todas las imágenes de SEM se observan partículas aglomeradas formando cúmulos de diferentes tamaños (100-300 nm).

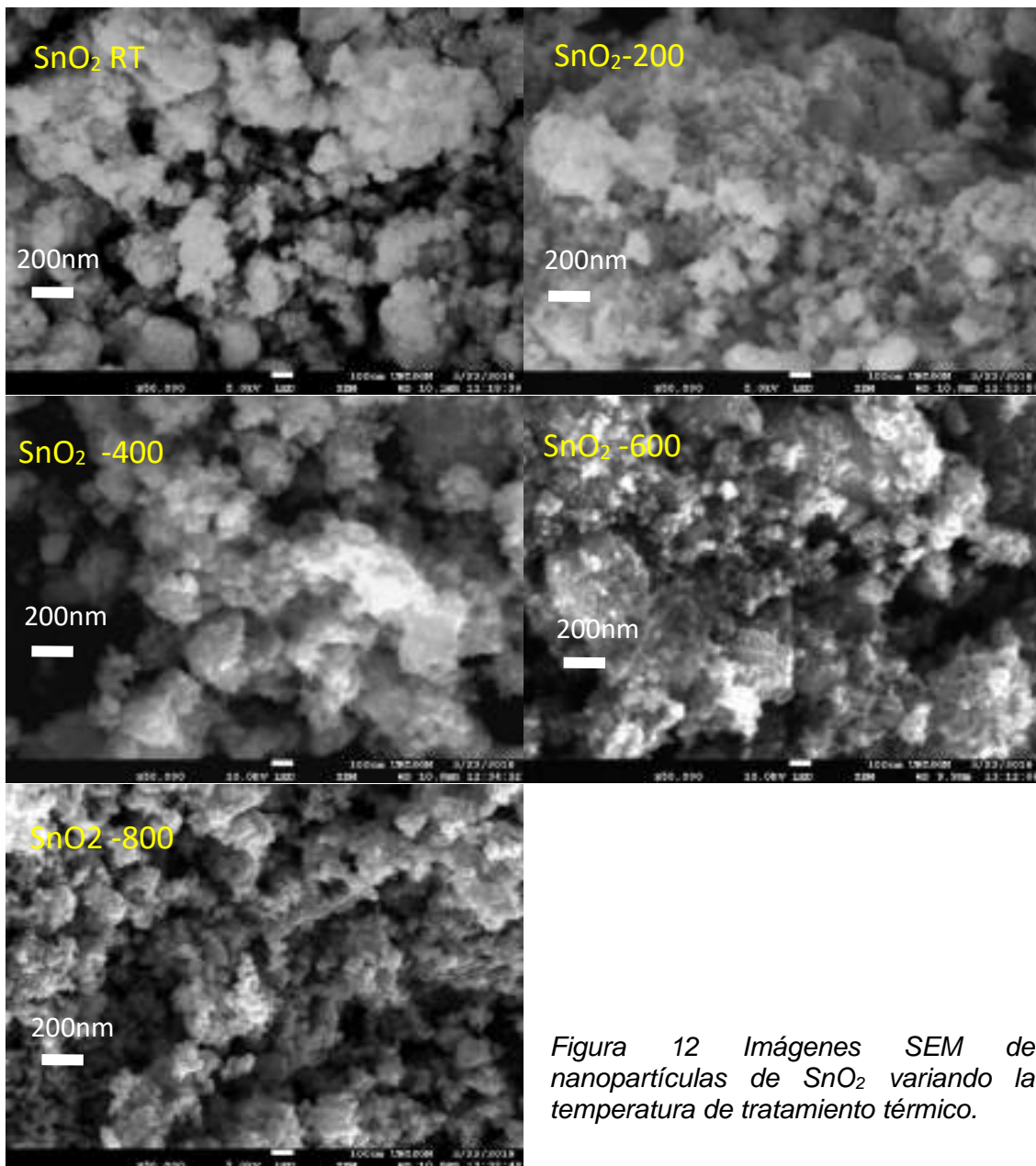


Figura 12 Imágenes SEM de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> variando la temperatura de tratamiento térmico.

Sin embargo, se observa que como conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico dichos cúmulos comienzan a tener un tamaño más homogéneo.

En el caso de la muestra con tratamiento térmico a 800 °C se observa claramente que los cúmulos se encuentran constituidos por partículas esféricas con tamaños menores a los 50 nm.

Cabe mencionar que mediante la caracterización por SEM no se logró determinar a detalle los tamaños de partículas de las muestras con tratamiento térmico a bajas temperaturas (< 800 °C), sin embargo, el tamaño de partícula será confirmado en análisis posteriores.

Con el fin de analizar el efecto de la temperatura en la composición de las muestras sintetizadas se caracterizaron mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X.

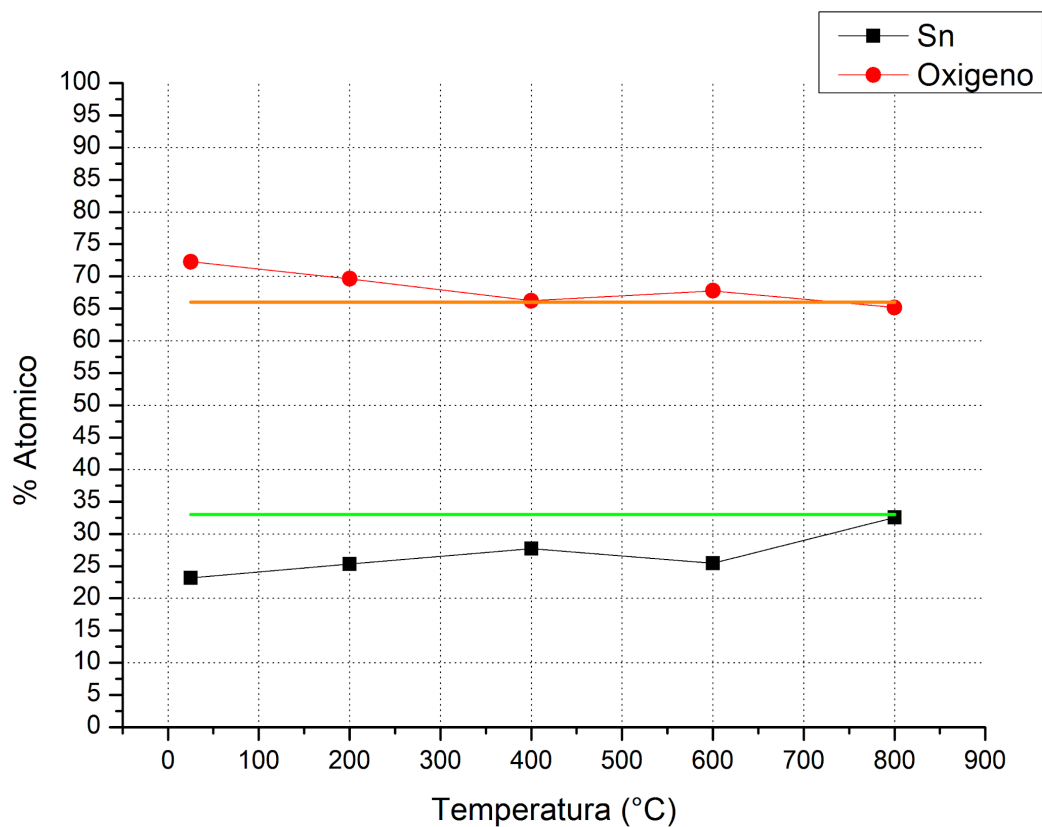


Figura 13 Porcentaje atómico contra temperatura de tratamiento de las muestras de SnO<sub>2</sub>.

La figura 13 presenta los porcentajes atómicos en función de la temperatura de tratamiento térmico de cada muestra, que revelan la presencia de oxígeno y estaño elementos que forman el SnO<sub>2</sub>.

Estequiométricamente hablando se espera que el porcentaje atómico en la muestra sea de 66 % para el oxígeno y de 33 % para el estaño, esto idealmente.

La mayor diferencia encontrada entre el valor ideal de 66% y 33% (representadas por recta en la Fig. 13) para el oxígeno y el estaño respectivamente está en las muestras que fueron tratadas a temperaturas más bajas (200-600 °C). Mientras que la muestra tratada térmicamente a 800 °C cuenta con la menor desviación de la estequiometría respecto a la ideal.

Adicionalmente, se encontraron sodio y cloro con porcentajes atómicos promedio de 4 y 1 % aproximadamente, que se atribuyen a los precursores involucrados en la reacción de síntesis. Los espectros de EDS y su tabla de porcentajes atómicos y en peso se pueden encontrar en el apéndice A de este documento.

### ***3.2 Propiedades vibracionales de nanopartículas de SnO<sub>2</sub>***

Para conocer la estructura cristalina de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> se realizaron mediciones de espectroscopia Raman en el rango de 300-750 cm<sup>-1</sup> a cada muestra, los resultados son mostrados en la Fig. 14. Todos los espectros Raman fueron deconvolucionados mediante un ajuste Gaussiano, dando como resultado 4 componentes. Las bandas Raman localizadas aproximadamente a 478 y 632 cm<sup>-1</sup> están asociadas a los modos fundamentales de vibración E<sub>g</sub> y A<sub>1g</sub> respectivamente, correspondientes a la estructura tetragonal de SnO<sub>2</sub>. En el caso de las bandas alrededor de 531 y 578 cm<sup>-1</sup> son atribuidos a los modos superficiales S1 y S2 respectivamente, que son característicos de los nanocristales de SnO<sub>2</sub>.

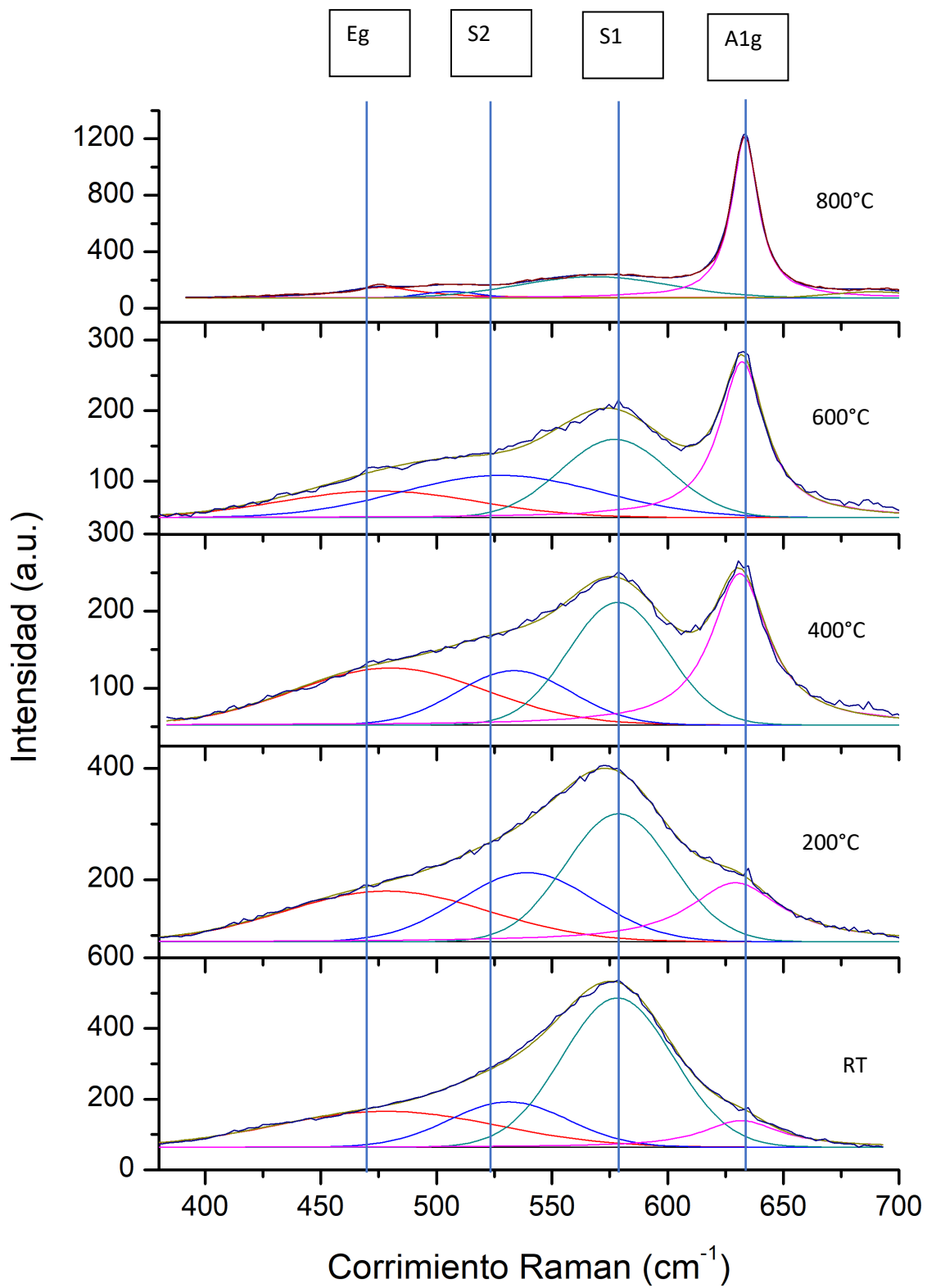


Figura 14 Espectros Raman de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> para diferentes tratamientos térmicos.

En el espectro Raman de la muestra SnO<sub>2</sub>-RT, la intensidad relativa de la banda S2 tiene una intensidad predominante en todo el espectro. La forma y posición de las bandas Raman S1 y S2 están en acuerdo con las reportadas por Dièguez y colaboradores [2]. La aparición de estos modos fotónicos superficiales se asocia con la formación de partículas de SnO<sub>2</sub> de tamaño nanométrico. Cabe señalar que en nanopartículas con tamaños menores al radio de Bohr del material, los átomos en la superficie de la partícula tienen mayor contribución en las propiedades químicas o físicas. Por lo que, las bandas Raman S1 y S2 se asocian directamente con modos de vibración de los átomos sobre la superficie de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>. En la figura XX también se aprecia como las bandas S1 y S2 disminuyen en intensidad conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico mientras que la intensidad de las bandas E<sub>g</sub> y A<sub>1g</sub> incrementan gradualmente. Este fenómeno está asociado principalmente al aumento del tamaño de partícula debido a la temperatura. Estos resultados corroboran la información encontrada en las imágenes SEM respecto al incremento del tamaño de partícula en función de la temperatura de tratamiento térmico.

<b>T(°C)</b>	<b>E<sub>g</sub></b>	<b>S2</b>	<b>S1</b>	<b>A<sub>1G</sub></b>	<b>A<sub>2U</sub></b>
<b>800</b>	475.4	506.4	568.3	632.4	688.8
<b>600</b>	475.1	527.8	577.2	632.3	
<b>400</b>	480	533.5	578.4	631.4	
<b>200</b>	478.4	539.1	578.8	630.6	
<b>RT</b>	478.3	531.3	578.4	632	

*Tabla 3 Frecuencias Raman (cm<sup>-1</sup>) de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> encontradas después del proceso de deconvolución gaussiano.*

En la tabla 3 se presentan las posiciones de los modos superficiales y fundamentales de vibración encontrados por el ajuste gaussiano a cada espectro de las muestras de SnO<sub>2</sub>.



### 3.3 Cálculo de la energía de brecha prohibida de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.

Con el objetivo de conocer las características ópticas del material se lleva a cabo un análisis por espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) en donde se mide la luz que se refleja difusamente por las partículas, el estudio se utilizó para calcular el ancho de la banda prohibida del material.

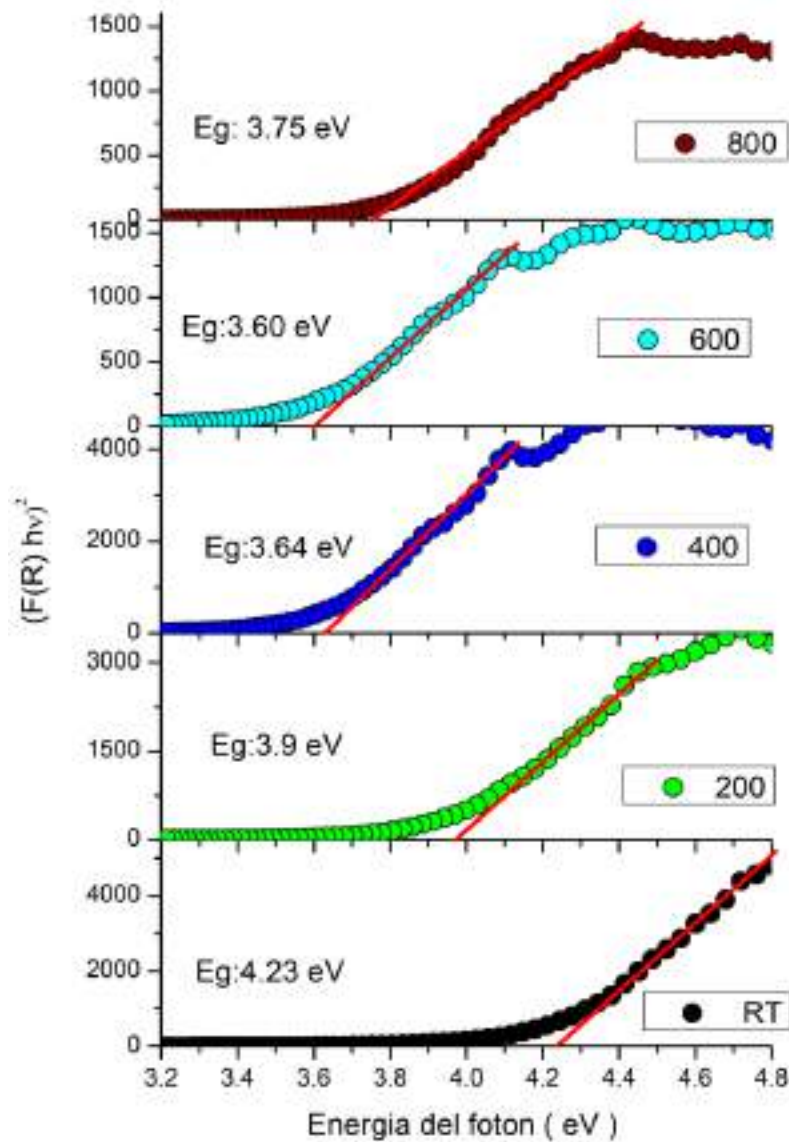


Figura 15 Cálculo de la energía de banda prohibida para nanopartículas de SnO<sub>2</sub> para temperaturas de RT a 800°C usando la ecuación de Kubelka-Munk.

En la figura 15 se muestran las gráficas de la función de la Kubelka-Munk (K-M) vs la energía de fotón para el cálculo de la energía de banda prohibida de cada muestra de SnO<sub>2</sub>.

Las nanopartículas sin tratamiento térmico (SnO<sub>2</sub>:RT) presentaron un valor de energía de banda prohibida de 4.2 eV, el cual es mayor que el valor de brecha prohibida del material en bulto (3.6 eV). El incremento de la energía se puede explicar cuando el tamaño de partícula del SnO<sub>2</sub> se encuentra en el rango nanométrico, siendo este un efecto de confinamiento cuántico típico en semiconductores. Para las muestras tratadas térmicamente a 200, 400 y 600 °C se encontraron valores de energía de brecha prohibida de 3.9, 3.65 y 3.6 eV, la disminución de energía de banda prohibida respecto a la muestra sin tratamiento podría ser debido a un aumento gradual en el tamaño de partícula. Estos resultados son congruentes con los reportados en las caracterizaciones de SEM y espectroscopia Raman, que sugerían un aumento de tamaño en función de la temperatura de tratamiento térmico.

Para tener una idea más clara del tamaño de partícula de las muestras de SnO<sub>2</sub> preparadas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, se utilizó la ecuación de Brus.

$$E_g^{eff} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2}$$

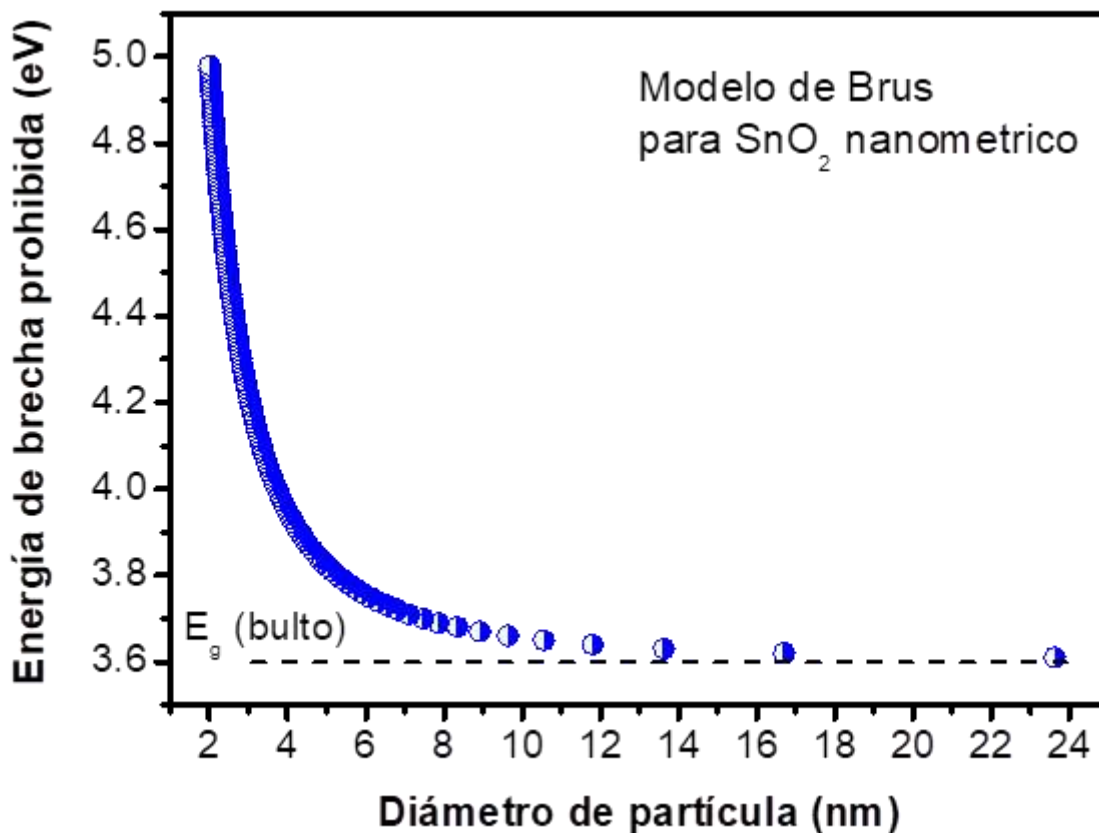
Donde  $E_g^{eff}$  es la energía efectiva del band gap,  $E_g$  es la energía de banda prohibida en bulto,  $R$  es el radio de la partícula,  $\mu$  es la masa reducida efectiva del excitón [16].

En la tabla 4 se exponen los valores del diámetro de partícula de las muestras de SnO<sub>2</sub> usando los valores de energía de brecha prohibida calculados por el método de K-M. Conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico de temperatura ambiente a 600 °C, el diámetro de la partícula varía gradualmente de 3-15 nm.

<i>Temperatura del tratamiento</i>	<i>Diámetro de partícula (nm)</i>
<i>RT</i>	3
<i>200</i>	4.2
<i>400</i>	9
<i>600</i>	15
<i>800</i>	6.2

*Tabla 4 Tamaños de partículas obtenidos con la ecuación de Brus*

Sin embargo, para muestra SnO<sub>2</sub>:600 °C el tamaño de partícula es mayor a 10 nm, por lo que, la energía de banda prohibida es similar al material en bulto (ver fig. 16). Por otro lado, el aumento en la energía de banda prohibida de la muestra SnO<sub>2</sub>:800 se puede asociar a una fuerte dispersión de la banda de conducción lo cual resulta en un incremento de la energía necesaria para promover un electrón desde la banda de valencia en un estado vacío en la banda de conducción.



*Figura 16 Gráfica del modelo de Brus para nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.*

### 3.4 Propiedades luminiscentes de nanopartículas de SnO<sub>2</sub>

Para tener un mejor entendimiento de los tipos de defectos encontrados en las muestras de SnO<sub>2</sub>, es práctico realizar una prueba de fotoluminiscencia. En la figura 17 se muestra los espectros de fotoluminiscencia para las diferentes muestras sintetizadas. Una fuerte emisión amarilla centrada en aproximadamente 550 nm es observada en todas las muestras. Las vacancias de oxígeno doblemente cargadas ( $v_o$ ) son las responsables de la emisión amarilla. En la figura 17 se puede observar un apagamiento de la luminiscencia amarilla al variar el tratamiento térmico sin mostrar una tendencia clara, porque ocurre el apagamiento y además a partir de 600 °C vuelve a aumentar hasta que en 800 °C se encuentra a una intensidad similar a la muestra sin tratamiento térmico.

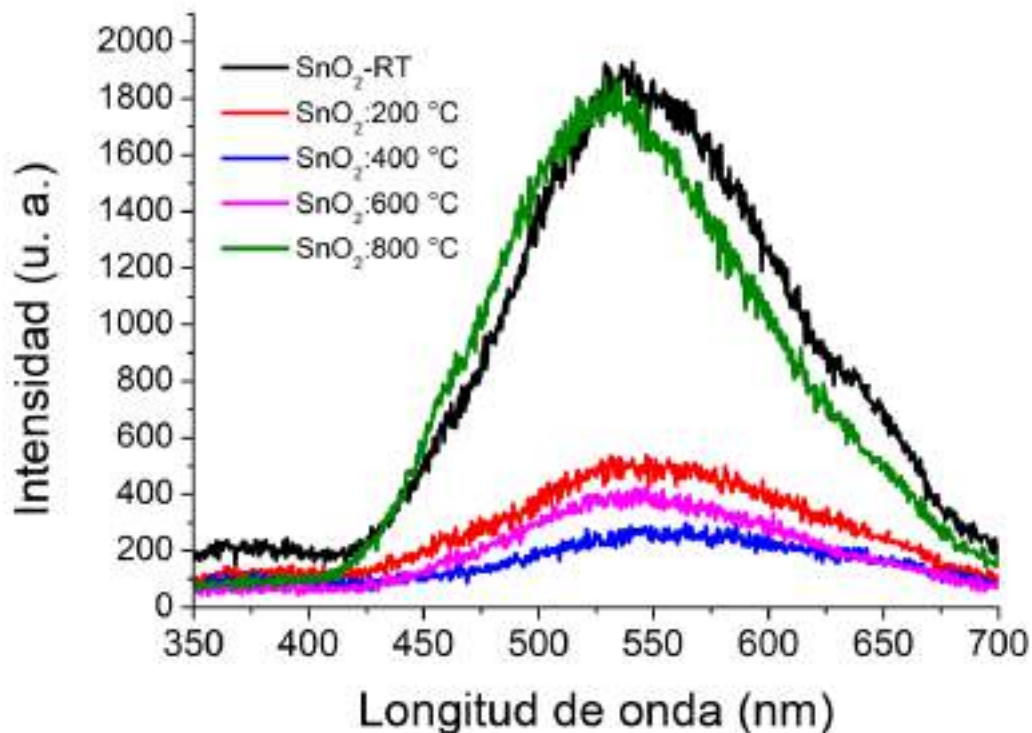


Figura 17 Espectros de fotoluminiscencia de las muestras de SnO<sub>2</sub>.

Aunque la intensidad emisión de la muestra SnO<sub>2</sub>:800 es comparable a la muestra sin tratamiento térmico, el máximo de intensidad se cambia ligeramente hacia menores longitudes de onda cerca de 520 nm, este cambio en el máximo de intensidad puede ser debido a la generación de un tipo de defectos estructurales diferentes a la muestra sin tratamiento térmico

Existen tres tipos de defectos intrínsecos posibles en el SnO<sub>2</sub> los cuales son responsables del comportamiento magnético y la distribución del espectro Raman. Las vacancias de oxígeno (V<sub>o</sub>), intersticial de estaño (I<sub>sn</sub>) y vacancias de estaño (V<sub>sn</sub>). A su vez las vacancias de oxígeno pueden presentarse en tres estados diferentes de carga, vacancia de oxígeno neutral, vacancia de oxígeno ionizada y doblemente ionizada.

Los resultados de FL indican que la luminiscencia presente en las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> es debido a los defectos intrínsecos producidos durante la síntesis, la emisión amarilla es comúnmente referida a vacancias de oxígeno. Sin embargo, la técnica de FL no permite diferenciar los estados de carga de las vacancias de oxígeno. Por lo que se tiene que realizar otras caracterizaciones a las muestras como resonancia magnética o espectroscopia de XPS para contratar resultados.

### 3.5 Propiedades magnéticas debido a defectos

Al observar la Figura 18 está claro que el comportamiento de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> es diamagnético. Además, presenta un comportamiento lineal que puede ser atribuido a los momentos magnéticos asociados con los electrones de conducción. Con los datos de fotoluminiscencia se sugiere que las vacancias de oxígeno son las responsables de la emisión amarilla, sin embargo, cabe la posibilidad de que las vacancias de oxígeno ionizadas se convierten en vacancias de oxígeno doblemente ionizadas debido a las trampas de huecos.

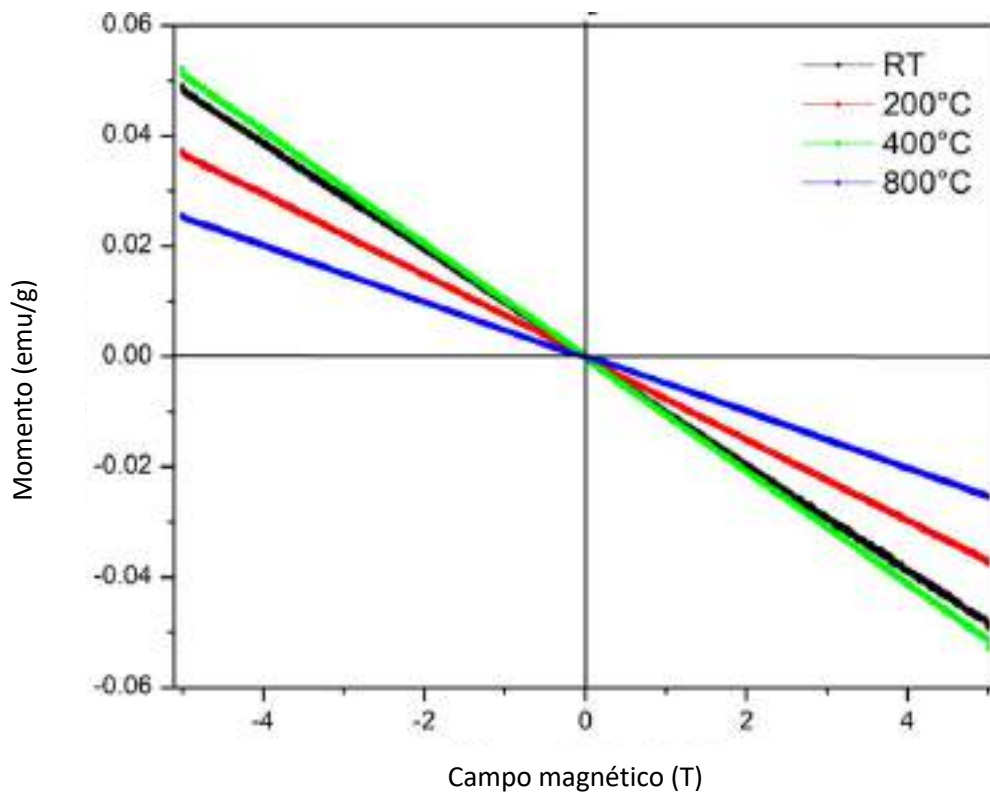


Figura 18 Mediciones de magnetización de SnO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas.

Cabe resaltar también que las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> con y sin tratamiento térmico tienen tamaños de partícula que varía en el rango de 3-15 nm, por lo que no es homogéneo, quedando en un régimen de confinamiento cuántico débil. Por esto puede existir un comportamiento como un estado extendido donde los portadores de carga puedan ser itinerantes y donde los intercambios de interacción sean poco probables. También debido a la naturaleza itinerante las probabilidades de conversión de un tipo de vacancia de oxígeno a otra son altas, lo cual es responsable del comportamiento diamagnético.

En el caso de la muestra de SnO<sub>2</sub>:800 la curva de histéresis cambia ligeramente en comparación que la muestra SnO<sub>2</sub>:RT, este cambio es un indicio de que los defectos generados en con la temperatura (800 °C) son de naturaleza diferente que los producidos únicamente durante el proceso de síntesis, esto es apoyado también por los resultados de FL entre las dos muestras.

Existen semiconductores capaces de tener la característica de ser ferromagnéticos bajo ciertos tratamientos. El magnetismo puede ser inducido de varias maneras, por ejemplo, dopando con un metal de transición. Este método no siempre es ideal debido a que estos dopajes pueden ocasionar que exista segregación y precipitación en la muestra. Es debido a esto que se continua con la investigación para evitar estos desperfectos. Por lo que se ha encontrado experimentalmente que óxidos y nitratos muestran magnetismo inducidos cuando son dopados con Li, C, Zn y Cd. Esto incluye semiconductores de banda prohibida amplia, como el SnO<sub>2</sub>.

## Conclusiones

A través de un proceso sonoquímico controlado se obtuvieron nanopartículas de SnO<sub>2</sub> con diámetros alrededor de 5 nm, que se encuentran aglomeradas formando clústeres de cientos de nanómetros. El tamaño de partícula aumenta gradualmente conforme incrementa la temperatura de tratamiento térmico.

Los modos fundamentales vibracionales E<sub>g</sub> y A<sub>1g</sub> encontrados en los espectros Raman de las nanopartículas sintetizadas confirman la formación de SnO<sub>2</sub> en fase tetragonal.

A bajas temperaturas de tratamiento térmico, los espectros Raman presentaron una contribución dominante de las bandas S1 y S2 relacionadas con modos vibracionales superficiales de átomos sobre nanopartículas de SnO<sub>2</sub> con tamaño de diámetro menores a 10 nm. Las bandas S1 y S2 disminuyen de intensidad a medida que incrementa la temperatura de tratamiento debido a un aumento en el tamaño de partícula.

Las energías de banda prohibida calculadas para las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> varía de 4.2 a 3.6 eV cuando el tratamiento térmico varía de temperatura ambiente (25 °C) a 600 °C. Usando estos valores de banda prohibida en la ecuación de Brus se encontraron diámetros de partícula en el rango de 3-15 nm, los cuales están en un tamaño de confinamiento cuántico (5.4 nm).

Los espectros de fotoluminiscencia de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> muestran una dependencia con el tratamiento térmico, observándose un apagamiento gradual de la emisión amarilla hasta una temperatura de 600 °C. Después de un tratamiento a 800 °C, la luminiscencia de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> es comparable a la muestra sin dopar.

Las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> presentan un comportamiento diamagnético, apareciendo algunos cambios ligeros en este comportamiento los cuales son atribuidos a los diferentes defectos estructurales generados en las nanopartículas.



## Apéndice A

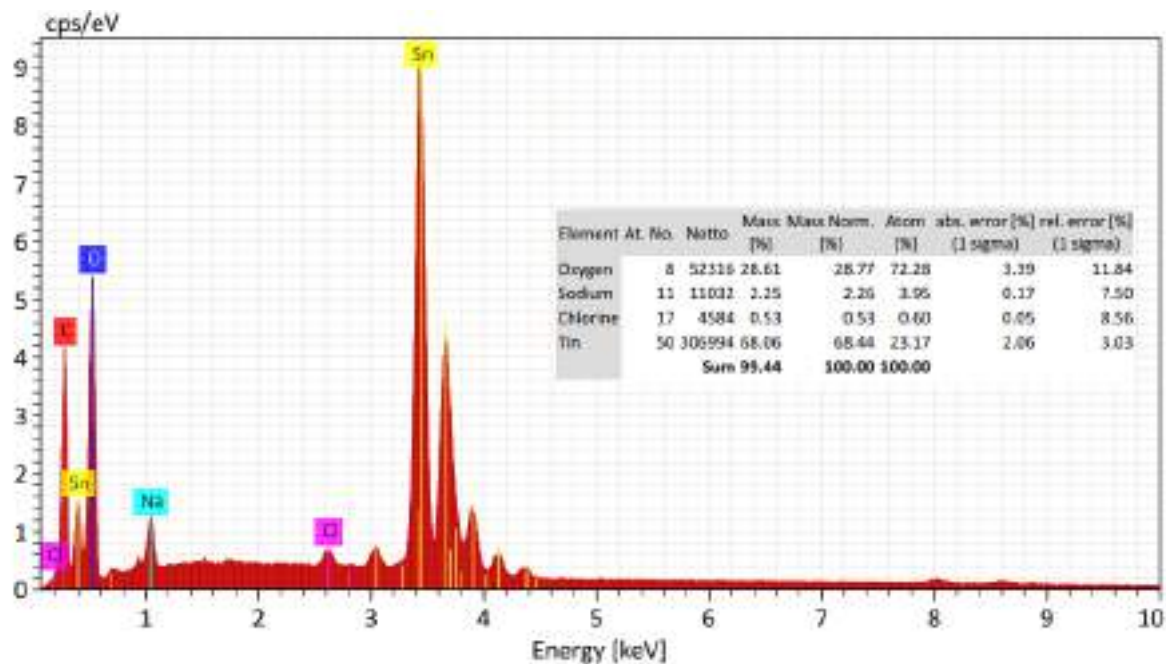


Figura 19 Espectros de EDS de la muestra SnO<sub>2</sub>: RT.

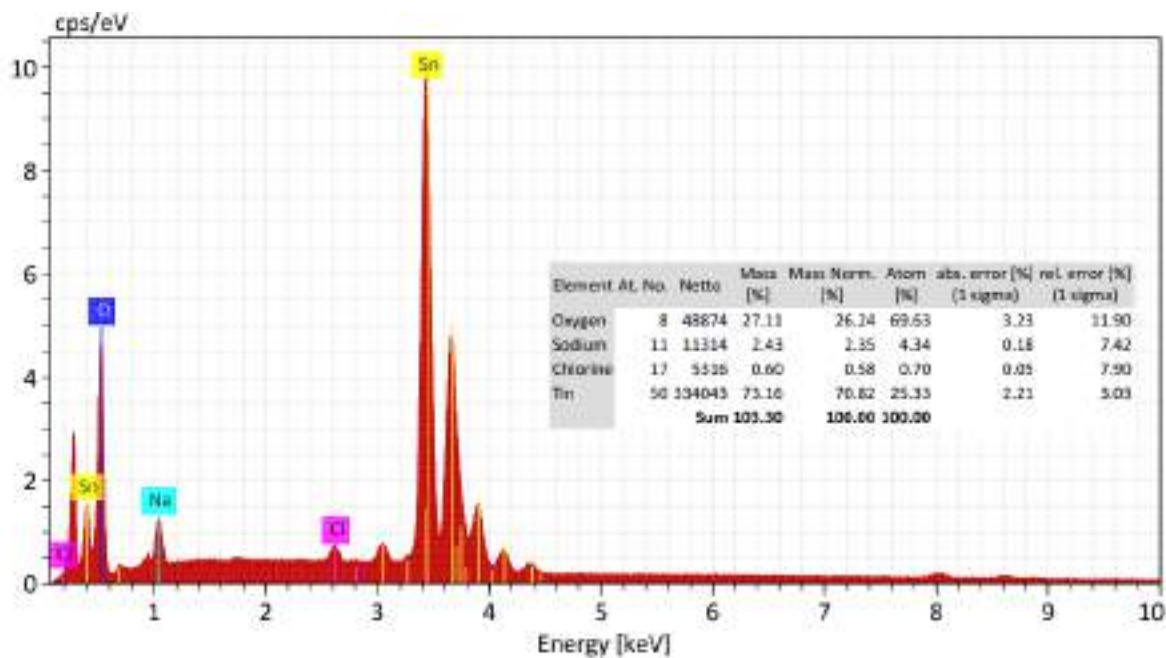


Figura 20 Espectros de EDS de la muestra SnO<sub>2</sub>: 200.

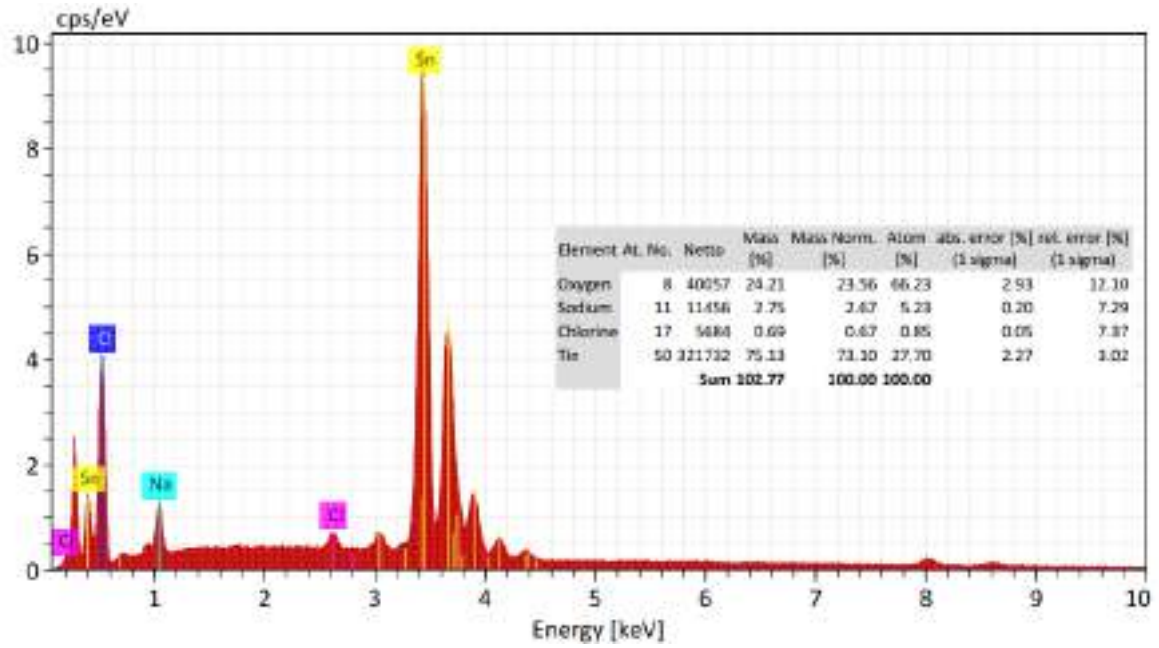


Figura 21 Espectros de EDS de la muestra SnO<sub>2</sub>:400.

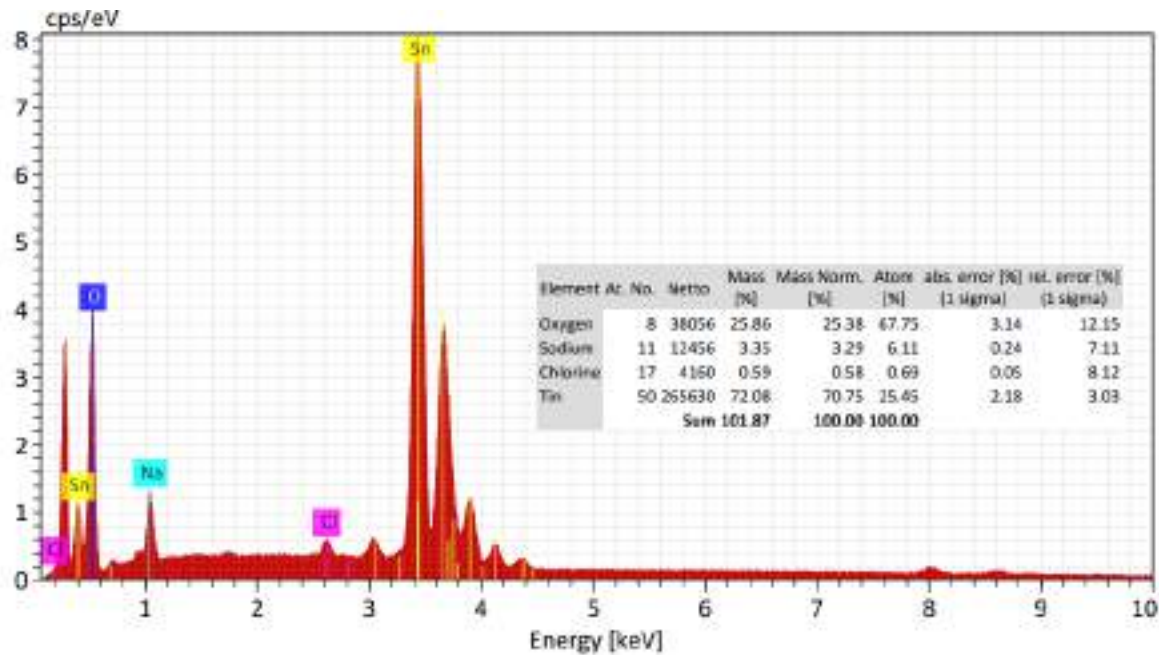


Figura 22 Espectros de EDS de la muestra SnO<sub>2</sub>: 600.

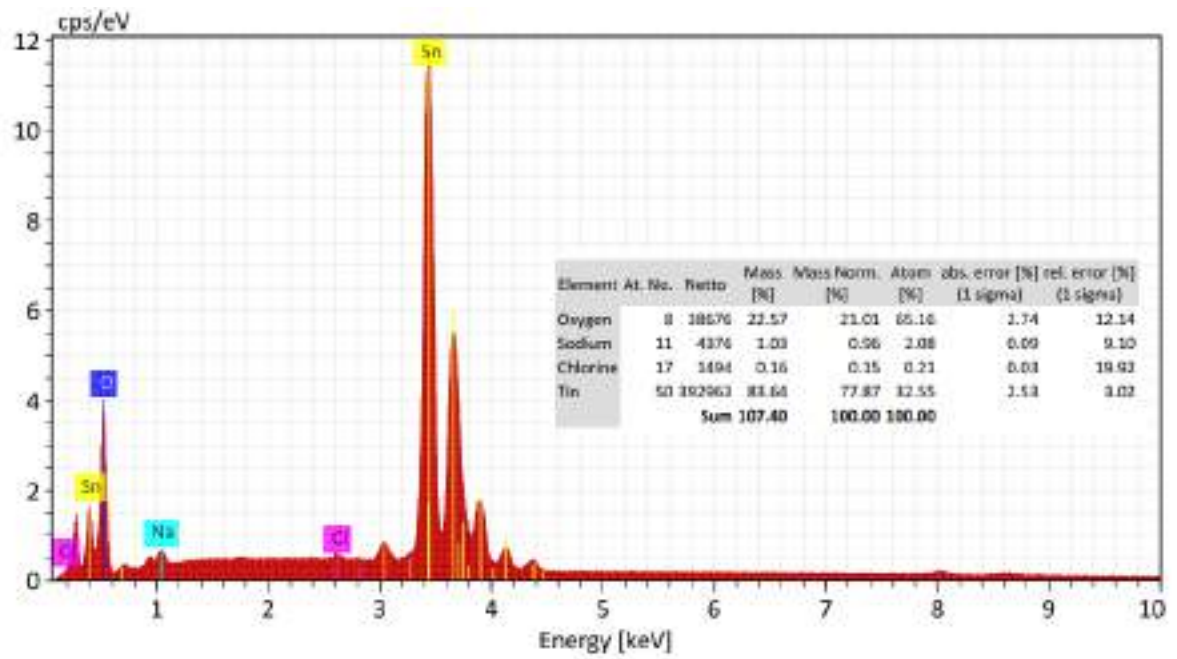


Figura 23 Espectros de EDS de la muestra  $\text{SnO}_2$ : 800.

## Referencias

- [1] P. Veluchamy, M. Tsuji, T. Nishio, T. Aramoto, H. Higuchi, S. Kumazawa, S. Shibutani, J. Nakajima, T. Arita, H. Ohyama, A. Hanafusa, T. Hibino, K. Omura, A pyrosol process to deposit large-area SnO<sub>2</sub>:F thin films and its use as a transparent conducting substrate for CdTe solar cells (ELSEVIER, 2001), p. 1,2
- [2] C. Liu L. Fang, X. Zu, The magnetism and photoluminescence of nickel-doped SnO<sub>2</sub> nano-powders (2009 The Royal Swedish Academy of Sciences Physica Scripta)
- [3] A. Diéguez, A. Romano-Rodriguez, A. Vila, J.R. Morante, The complete Raman spectrum of nanometric SnO<sub>2</sub> particles (Journal of applied physics,2001) p. 1-3
- [4] P. Chetri, A. Choudhury, Investigation of optical properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles, (Elsevier, 2012) p. 6
- [5] J. Zhu, Z. Lu, T.Aruna, D. Aurbach, A. Gedanken, Sonochemical Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles and their preliminary study as Li insertion Electrodes(Chem. Mater. , 1999) p. 3-5
- [6] P. Merle, J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu, Uniaxial-Stress dependence of the first-order Raman spectrum of rutile. I. Experiments (Physical Review B, 1979) p. 2
- [7] D. Dutta, D. Bahadur, Influence of confinement regimes on magnetic property of pristine SnO<sub>2</sub> quantum dots (Journal of Materials Chemistry, 2012), p. 4-5
- [8] H. Xu, B. Zeiger, K. Suslick, Sonochemical synthesis of nanomaterials (Chem Soc Rev, 2012) p. 1-3
- [9] P. Salinas, E. Sánchez, La química verde en la síntesis de nanoestructuras (Facultad de ciencias Fisico-Matematicas UANL, 2012) p. 9-11
- [10] T. Dieing, O. Hollricher J. Toporoski, Confocal Raman Microscopy (Springer, 2011)

- [11] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy 3rd Edition (ELSEVIER, 1990)
- [12] J. Goldstein, D. Newbury, P. Echlin, D. Joy, C. Fiori, E. Lifshin Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis (Plenum Press, New York, 1984) 19-35
- [13] C. Brundle, C. Evans Jr, S. Wilson, Encyclopedia of materials characterization (Manning Publications Co., 1992) p. 120-124
- [14] J. Zhang, Optical properties and spectroscopy of nanomaterials (World Scientific, 2009) p. 1,2, 18-20
- [15] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, U. Pal, Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures (Revista Mexicana de Fisica, 2007) p. 1
- [16] E. Chukwuocha, M. Onyeaju, T. Harry, Theoretical Studies on the Effect of Confinement on Quantum Dots Using the Brus Equation (World Journal of Condensed Matter Physics, 2012) p. 2