

OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO POR RUTAS QUÍMICAS: ESTUDIO DE  
SUS PROPIEDADES ÓPTICAS

Jairo Ordoñez Bravo



Universidad del Cauca  
Programa de Maestría en Ingeniería Física  
Popayán – Colombia,  
2018

OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO POR RUTAS QUÍMICAS: ESTUDIO DE  
SUS PROPIEDADES ÓPTICAS

Jairo Ordoñez Bravo  
Investigador

Proyecto de grado como requisito parcial para optar el título de Magister en Ingeniería Física.

Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez  
Director  
Coordinador Grupo CYTEMAC (COL0001449)

Universidad del Cauca  
Programa De Maestría En Ingeniería Física  
Popayán – Colombia  
2018

**Nota de aceptación**

El director y jurados del estudio OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO POR RUTAS QUÍMICAS: ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS una vez aprobado el informe final y la sustentación del mismo, AUTORIZAN A JAIRO ORDOÑEZ BRAVO, para que desarrolle las gestiones administrativas para optar el título de MAGÍSTER EN INGENIERÍA FÍSICA.

---

Director

---

Jurado

---

Jurado

Popayán, Enero de 2018

Dedicatoria

Esta tesis la quiero dedicar en primer lugar a mi familia, especialmente a mi esposa y mis dos hijos, sin ellos esto sería irrealizable. También a mi director de tesis el Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez, porque sin sus conocimientos en esta materia, no hubiese podido culminar este trabajo.

Jairo

### Agradecimientos

Mis agradecimientos a todos los miembros y los compañeros del grupo CYTEMAC quienes tuvieron la paciencia de compartir sus conocimientos en el tema de síntesis.

También, quiero agradecer a las diferentes entidades como a la Universidad del Cauca, institución en la cual curse esta maestría, así como a la Universidad del Quindío y la Universidad de Antioquia que hizo su aporte en la prestación de sus servicios para caracterizar los polvos sintetizados.

Igualmente quiero agradecer a la institución educativa Comercial del Norte, a cargo del rector Edgar Gregorio Meneses quien me apoyó, cuando los requerí.

Mi gratitud se extiende a los docentes de la Universidad del Cauca por sus conocimientos aportados, antes de realizar esta experiencia, así como a sus estudiantes especialmente a mis compañeros y compañeras, ya que sin ellos la institución no brillaría a la altura que hoy se encuentra.

Finalmente, mis más sinceros agradecimientos a los jurados que evaluaron e hicieron aportes importantes en este trabajo investigativo en procura de su impacto.

Jairo

## Contenido

Introducción.	15
Capítulo I	17
Planteamiento del problema.	17
Objetivos.	18
Objetivo General.	18
Objetivos Específicos .	18
CAPITULO II	19
Síntesis y caracterización microestructural del ZnO.	19
Aspectos generales del óxido de cinc (ZnO) .	19
Estructura del Óxido de Cinc (ZnO).	19
Características generales del Óxido de Cinc (ZnO) .	21
Propiedades mecánicas y eléctricas.	21
Propiedades térmicas.	22
Estructura de defectos del óxido de cinc (ZnO).	23
Las vacancias.	24
Los defectos anti sitios.	24
El defecto Schottky.	24
El defecto Frenckel.	24
Usos del Óxido de Zinc (ZnO).	26
Métodos de Síntesis del ZnO.	27
Métodos tradicionales.	27
Método directo.	27
Método indirecto.	28
Métodos no convencionales.	28
Método de polímero intermedio o Pechini.	28
Método hidrotermal.	29
Precipitación controlada (P.C).	30
Aspectos generales	30
Método Sol-gel, aspectos generales.	31
Procedimiento experimental.	32
Precipitación controlada general y usando solvente de agua.	32
Solvente de síntesis etanol.	33
Solvente etilenglicol.	34
Solvente de ácido acético.	34
Curvas de valoración.	35
Primera etapa.	36
Segunda etapa.	36
Tercera etapa.	37
Método sol-gel.	38

Producción del sol.	38
Curvas de valoración.	40
Incorporación del Pr, dopante.	41
Método de precipitación controlada.	43
Uso del agua como solvente en el proceso.	43
Uso del etanol como solvente.	43
Uso como solvente del ácido acético.	43
Método Sol gel.	43
Curvas de valoración potenciométrica.	44
Envejecimiento, lavado y secado.	45
Tratamiento térmico.	46
Caracterización estructural y fisicoquímica de los polvos de ZnO sintetizados.	47
Espectroscopía.	47
Espectroscopia IR con Transformada de Fourier (FTIR).	48
Aspectos generales.	48
Caracterización de las muestras sintetizadas.	48
Precipitación controlada y sol-gel sin dopante.	48
Precipitación controlada.	48
Solvente agua.	48
Solvente ácido acético.	49
Solvente Etineglicol.	49
Solvente Etanol.	49
Sol-gel.	49
Precipitación controlada con dopante.	52
Muestras dopadas obtenidas por sol-gel.	53
Espectroscopía Raman.	54
Aspectos generales.	54
Caracterización de las muestras sintetizadas.	55
Difracción de rayos X (DRX).	57
Aspectos generales.	57
Caracterización con DRX de las muestras sintetizadas.	57
precipitación controlada y sin dopante.	58
Sol-gel sin dopante.	58
Muestras de ZnO dopadas con Praseodimio.	59
Morfología.	63
Aspectos generales y caracterización de las muestras sintetizadas.	63
Capítulo III	66
Propiedades Ópticas del ZnO.	66
Espectroscopia de absorción UV visible.	68
Aspectos generales.	68
Caracterización de las muestras sintetizadas.	69
Sólidos obtenidos por precipitación controlada, sol-gel (sin dopar).	69

Muestras de ZnO dopadas con Praseodimio obtenidas por rutas químicas.	72
Solvente Ácido acético.	72
Precipitación- solvente etanol.	73
Solvente etilenglicol.	74
Precipitación- Solvente agua.	76
Sol-gel.	77
Fotoluminiscencia (PL).	79
Aspectos generales.	79
Caracterización de las muestras con base en ZnO sintetizadas.	85
Precipitación controlada usando diferentes solventes.	85
Solvente ácido acético.	85
Solvente etanol.	87
Solvente Etilenglicol.	88
Solvente agua.	89
Sol-gel.	91
Conclusiones.	94
Bibliografía.	99



## Lista de Figuras

Figura 2. 1. Estructura cristalina (a) hexagonal wurtzita, (b) celda unidad y (c) coordinación tetraédrica del ZnO.	20
Figura 2.2 Diferentes estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurzita hexagonal. Las esferas más claras representan los iones de cinc, y las otras los iones de oxígeno (Özgül et al, 2005).	21
Figura 2. 3. Banda prohibida del ZnO con estados energéticos creados por los defectos puntuales intrínsecos: (a)	25
Figura 2.4. Curvas de valoración correspondientes a sistemas que contienen acetato de cinc disuelto en agua (a) y en etanol, etilenglicol, agua y por el método sol-gel (b).	35
Figura 2.5 Fotografías que muestran diferentes etapas del proceso de síntesis por precipitación controlada: (a) pH ~6,5, donde predomina las reacciones de hidrólisis y condensación , con formación de embriones; (b) con un pH que está por encima de 6,5 y por debajo de 6,89, donde la formación de núcleos es importante; (c) con pH ~ 6,9, crecen los núcleos y comienzan a consolidarse las partículas primarias y (d) a pH=8.5, se formarían las partículas secundarias, alcanzándose la saturación del sistema.	37
Figura 2.6. Ilustración del método sol-gel empleado en este trabajo. (a) solución etanol-agua con el precursor disuelto; (b) formación de complejos de cinc a través de reacciones de hidrólisis y condensación; (c) inicio del proceso de policondensación de los complejos de cinc; (d) consolidación del enlace de las especies polinucleares (suspensión viscosa); (e) suspensión altamente viscosa a pH 8,5 y (f) proceso sol-gel con precursor de praseodimio (Pr).	39
Figura 2.7. Curvas de valoración potenciométrica correspondientes a los sistemas: (a) sol-gel y (b) comparación con el de agua-acetato de cinc (precipitación controlada).	40
Fig. 2.8 Sitios intersticiales (a) tetraédrico, (b) octaédricos.	41
Figura 2.9. Curvas de valoración potenciométrica para sistemas que contienen cinc, con diferentes concentraciones de praseodimio, en diferentes solventes: (a) agua, (b) etilenglicol, (d) para el proceso sol-gel.	44
Figura 2.10. Muestras obtenidas por precipitación controlada, secada a 120°C (a), y sol-gel donde se muestra el gel obtenido al envejecer el sistema diez (10) días (b) y al secarlo en una plancha calefactora (c).	45
Figura 2.11. Curvas correspondientes a los programas de calentamiento utilizados para obtener el ZnO de interés, considerando los respectivos solventes de síntesis: (a) agua, (b) ácido acético, (c) etilenglicol y (d) etanol.	46 y 47
En la Figura 2.12 Espectros IR de las muestras de ZnO sintetizadas en este trabajo, empleando tanto precipitación controlada como sol-gel, en los formatos: (a) absorción y (b) transmisión.	49 y 50
En la Figura 2.13 Espectros IR de las muestras de ZnO sintetizadas empleando tanto precipitación controlada como sol-gel, sin praseodimio.	51

- Figura 2.14. Espectros IR de muestras de ZnO dopadas con praseodimio (diferentes concentraciones), sintetizadas por el método de precipitación controlada empleando diferentes solventes: (a) ácido acético, (b) etanol, (c) etilenglicol y d) agua, tratadas a 400°C. 52
- Figura 2.15. Espectros IR correspondientes a muestras de ZnO sin y con Pr, sintetizadas por sol-gel y tratadas térmicamente a 400°C. 53
- Figura 2.16. Espectros Raman correspondientes a muestras de ZnO sintetizadas por precipitación controlada usando como solventes (a) agua y (b) Etilenglicol. 55y56
- Figura 2.17. Comparacion de los diferentes difractogramas de rayos X correspondientes a sólidos obtenidos por precipitación controlada, usando diferentes solventes y por el método sol – gel, tratadas a 400°C. 58
- Figura 2.18. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras de ZnO, sin y con Pr en diferentes concentraciones, obtenidas por precipitación usando diferentes solventes: (a) ácido acético, (b) etanol, (c) agua, (d) etilenglicol, y por sol-gel (e), sólidos tratados a 400°C. 59 y 60
- Figura 2.19. Difractogramas de rayos X de sólidos sintetizados por precipitación controlada, usando etanol, tratados térmicamente a 400°C. 60
- Figura 2.20. Micrografías obtenidas con MEB de sólidos sintetizados por precipitación controlada, usando como solvente: (a) ácido acético, (b) etanol, (c) etilenglicol y (d) agua, y sol-gel (e) sin dopar y tratadas a 400C. 64
- Figura 3.1. Espectros UV-Vis correspondientes a nanopartícula sintetizadas por precipitación controlada utilizando como solvente: (a) ácido acético, (b) etanol, (c) etilenglicol y d) agua, y por el método sol-gel (e). En (f) se comparan los espectros obtenidos de las muestras sintetizadas. 70
- Figura 3.2 Espectros UV-Vis correspondientes a muestras de ZnO dopadas con praseodimio sintetizadas por precipitación usando como solvente el ácido acético con concentraciones de (a) 0M, (b) 0.03M y (c) 0.05M de dopante. En la Figura (d) se muestra un gráfico comparativo de los tres espectros. 72
- Figura 3.3 Espectros de absorción UV-Vis correspondientes a polvos de ZnO, sin y con Pr, sintetizados por precipitación controlada en etanol. Las concentraciones de Pr en las muestras fueron de: (a) =0M, (b) =.03M y (c) 0.05M, y en (d) se muestra una comparación de los espectros. 73 y 74
- Figura 3.4. Espectros de absorción UV-Vis correspondientes a polvos de ZnO, sin y con Pr, sintetizados por precipitación controlada en etilenglicol. Las concentraciones de Pr en las muestras fueron de: (a) 0M (b) 0.03M y (c) 0.05M, y en (d) se muestra una comparación de los espectros. 75
- Figura 3.5. Espectros de absorción UV-Vis correspondientes a polvos de ZnO, sin y con Pr, sintetizados por precipitación controlada en agua. Las concentraciones de Pr en las muestras fueron de: (a) 0M y (b) 0.05M y en (c) se muestra una comparación de los espectros. 76

- Figura 3.6 Espectros de absorción UV-Vis correspondientes a polvos de ZnO, sin y con Pr, sintetizados por sol-gel. Las concentraciones de Pr en las muestras fueron de: (a) 0M, (b) 0.03M y (c) 0.05M; en (d) se muestra una comparación de los espectros. 77
- Figura 3.7. Espectros de absorción UV-Vis correspondientes a muestras sintetizadas usando los métodos de precipitación controlada y sol-gel y que contenían las siguientes concentraciones de praseodimio: (a) 0M, (b) 0.03M y (c) 0.05M, tratadas térmicamente a 400°C. 78
- Figura 3.8 Espectros de fotoluminiscencia correspondientes a muestras por precipitación controlada, en ácido acético, con diferentes contenidos de praseodimio: (a) 0M (b) 0.03M y (c) 0.05M. Además se muestra la superposición de los espectros (d). 86
- Figura 3.9. Espectros de fotoluminiscencia correspondientes a muestras de ZnO sintetizadas empleando precipitación, con solvente etanol, y que contenían concentraciones de praseodimio de: (a) 0M, (b) 0.03M y (c) 0.05M. Adicionalmente se muestra la superposición de los espectros (d). 87 y 88
- Figura 3.10. Espectros de fotoluminiscencia correspondientes a muestras de ZnO sintetizadas empleando precipitación controlada, con solvente etilenglicol, y que contenían concentraciones de praseodimio de: (a) 0M, (b) 0.03M y (c) 0.05M. Adicionalmente se muestra la superposición de los espectros (d). 89
- Figura 3.11 Espectros de fotoluminiscencia correspondientes a muestras de ZnO sintetizadas empleando precipitación controlada, con solvente agua, y que contenían concentraciones de praseodimio de: (a) 0M, (b) 0.03M y (c) 0.05M. Adicionalmente se muestra la superposición de los espectros (d). 90
- Figura 3.12 Espectros de fotoluminiscencia correspondientes a muestras de ZnO sintetizadas empleando sol-gel y que contenían concentraciones de praseodimio de: (a) 0M, (b) 0.03M) y (c) 0.05M. Adicionalmente se muestra la superposición de los espectros (d). 91
- Figura 3.13 Espectros de fotoluminiscencia correspondientes a sólidos de ZnO, sintetizados por rutas químicas, precipitación (diferentes solventes) y sol-gel, con diferente contenido de praseodimio: (a) 0M, (b) 0.03M y (c) 0.05M. 92

### **Lista de Tablas**

Tabla 2.1 Tamaño de cristalito de muestras de ZnO sintetizadas por precipitación controlada, usando ácido acético y agua, sin y con praseodimio. El valor se determinó empleando la fórmula de Scherrer.	61 y 62
Tabla 2.2. Tamaño de cristalito de muestras de ZnO sintetizadas por sol-gel, sin y con praseodimio, valor determinado usando la fórmula de Scherrer.	62
Tabla 2.3. Micrografías de MEB donde se especifica el promedio y aumento, así como el aumento. Todas ellas tomadas con un voltaje de 20kV.	65
Tabla 3.1. Características de la banda que se podría asociar con el ancho de la banda prohibida del ZnO dependiendo del método de síntesis y solvente utilizado para la obtención del sólido.	71
Tabla 3.2. tabla de valores de las principales bandas de emisión de un material nanométrico de ZnO sin dopante.	84

## Resumen

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo determinar el efecto del tamaño, la morfología y método de síntesis, así como el dopado del óxido de zinc (ZnO) con praseodimio (Pr) sobre las propiedades ópticas del ZnO. Se buscó principalmente obtener sólidos sintetizados con buenas propiedades ópticas, realizando un proceso de síntesis de bajo costo. Para el desarrollo metodológico se utilizó: precursor, acetato de cinc hidratado con una concentración de 0.2M y solventes (ácido acético, etanol, etilenglicol y agua), y como dopante praseodimio. Al suministrarle acetato de praseodimio hidratado a la suspensión se disoció liberando el ión Pr. Sintetizados los sólidos ZnO y ZnO-Pr, se caracterizaron aplicando técnicas de infrarrojo con transformada de Fourier y espectroscopía Raman nos llevó a determinar los grupos funcionales de los productos, microscopía electrónica de barrido mostró que las partículas sintetizadas tenían diferente morfología. La difracción de rayos X determinó que los cristalitas tenían un tamaño nanométrico, además nos entregó que la estructura cristalina correspondía a una cristalización wurtzita, así como determinar si el praseodimio es parte de la estructura del ZnO conformando una estructura ZnO-Pr. La técnica de espectroscopía UV-vis nos permitió evidenciar posibles transiciones que ocurrían cuando las muestras sintetizadas se irradiaron con frecuencias del ultravioleta y luz visible, transiciones entre los orbitales localizados así como banda a banda. Otra técnica aplicada a las muestras sintetizadas que determinó otra propiedad óptica de los materiales fue la fotoluminiscencia que mostró la emisión radiativa al recombinarse portadores de carga libre y excitones. Todo esto logró evidenciar que los sólidos sintetizados ZnO y ZnO-Pr mostraban diferente morfología, gap y concentración de defectos puntuales intrínsecos, extrínsecos y estructurales así como superficiales. Al deconvolucionar los espectros fotoluminiscentes entregó bandas ubicadas en la región del infrarrojo cercano (NIR) ( $\lambda \leq 748\text{nm}$ ), indicando la presencia de fonones, además de la emisión de luz con bandas de energía ubicadas en el anaranjado ( $\lambda = 621\text{nm}$ ), amarillo ( $\lambda = 568\text{nm}$ ) y parte del verde ( $\lambda = 504\text{nm}$ ) indicando la presencia de estados energéticos creados por los diferentes defectos de cada sólido sintetizado. Por último la curva de valoración potenciométrica para cualquier método de síntesis por rutas químicas debe ser muy bien llevada porque ella nos define las etapas del proceso y la reproducibilidad del fenómeno.

Palabras clave: fonones, curva de valoración potenciométrica, excitón.

### **Abstract**

The aim of this research is to determine the effect of size, morphology and the method of synthesis and the doped zinc oxide (ZnO) with praseodymium (Pr) on the optical properties of ZnO, looking for primarily the solid synthesized with good optical properties, making a low economic cost of a process of synthesis. The methodology employed used as the precursor hydrated zinc acetate with a concentration of 0.2M and solvent (acetic acid, ethanol, ethylene glycol and water), and praseodymium was used as dopant. When applying the techniques of FTIR, Raman, MET, DRX, UV-vis and PL. The result evidenced that the synthesized solids showed the different morphology, the gap and the concentration of intrinsic point, extrinsic and structural defects as well as surface. The different density of defects when decompressing PL spectroscopy between a single modulation that indicates the presence of phonons, in addition to the emission of light with the bands of energies located in orange, yellow and part of green. Finally, modifying the crystal structure of the dopant left its mark creating states within the opening of the synthesized semiconductor, that the synthesized solid excited formed the excitons that after a short period of time they recombine emitting frequencies between red and infrared.

Key word: nanoparticle, modulation, exciton.

## **Introducción**

Desde hace cinco décadas grupos investigativos a nivel mundial han sintetizado nanopartículas aplicando diferentes métodos de síntesis, esto ha llevado al surgimiento y desarrollo de la nanotecnología o nanociencia, generando una gran expectativa con promisorias posibilidades de uso para el beneficio de la humanidad. Son diversos los campos de aplicación de estas nanopartículas, desde la electrónica hasta la medicina, considerando también la remediación medioambiental. Todo esto se debe a las características que estas pequeñas partículas presentan, como su razón superficie/"bloque" y el alto valor de superficie específica, entre otras.

Las nanopartículas presentan propiedades físicas y químicas especiales que pueden generar nuevas aplicaciones y usos; propiedades que pueden variar dependiendo de la morfología de las partículas, definida por el método de síntesis utilizado, así como el grado de pureza y porcentaje de dopado. Las partículas de ZnO, al ser reducidas a una magnitud del orden de los nanómetros, presentan propiedades ópticas más acentuadas que en dimensiones superiores. De esta forma al dopar las nanopartículas de ZnO sus propiedades ópticas se pueden modificar, debido a niveles de energía que surgen en la banda prohibida y que se asocian a la presencia del dopante, estos defectos extrínsecos determinan la luminiscencia de las nanoestructuras de ZnO.

Aprovechando las propiedades ópticas de las nanopartículas de ZnO para conformar dispositivos emisores de luz de corta longitud de onda (UV), así como para aplicaciones en optoelectrónica por ejemplo diodos emisores de luz (LED), fotodetectores UV, dispositivos fotovoltaicos y conductores transparentes, entre otros. Por lo anterior, este trabajo de investigación tiene como objetivo determinar el efecto del tamaño, la morfología y el método de síntesis, así como el dopado del óxido de zinc (ZnO) con praseodimio (Pr), sobre las propiedades ópticas, se buscó principalmente obtener sólidos sintetizados con acentuadas propiedades ópticas, realizando un proceso de síntesis de bajo costo.

Para una mejor comprensión el texto se desarrollará en tres capítulos, la etapa experimental se encuentra contenida en el capítulo II, en el cual se delimitó el problema de investigación, tomando una serie de constantes y variables para evitar que lo experimental no tenga otra dirección a la planteada por el problema. La curva de valoración potenciométrica fue la mejor guía. Obtenidos los productos de las diferentes reacciones con los reactivos como acetato de cinc, solvente agua, ácido acético, etanol y etilenglicol por ejemplo, se eliminó algunos grupos

funcionales con un tratamiento térmico previamente establecido; quedando en el material sintetizado otros que fueron determinados por la técnica infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

La técnica de difracción de rayos X (DRX) confirmó que los polvos de ZnO tenían una estructura wurzita, además por análisis nos informó que el tamaño de los cristales tenían dimensiones nanométricas. El análisis de la misma técnica evidenció que el dopante utilizado praseodimio (Pr) en bajas concentraciones entró a conformar la estructura cristalina del ZnO y que incluso impidió una mejor cristalización en el compuesto ZnO-Pr. La morfología comprobó lo que la técnica DRX y FTIR estaba informando tacitamente, que el crecimiento de la partícula no es simétrico sino que tiene unas preferencias dependiendo del método de síntesis, del solvente utilizado y de la concentración del dopante así como la presencia de grupos funcionales en los polvos sintetizados.

En el capítulo III se analizaron las propiedades de absorción y emisión de las nanopartículas sintetizadas. Al aplicar la microscopía UV-vis a las muestras se comprobó que cada ensayo poseía una banda prohibida (gap) diferente, valor encontrado de una manera indirecta, además el UV-vis, determinó la presencia de estados energéticos con energías mayores al gap, así como la existencia de estados energéticos localizados en el interior de la banda prohibida con energías menores a las de la banda prohibida provenientes de los defectos. Estas transiciones eléctricas podrían ocurrir entre orbitales localizados, orbitales localizados con las bandas o de banda a banda dependían del método de síntesis y del solvente, así como la concentración de Pr.

En este mismo capítulo se documenta la emisión radiativa debido a la recombinación de portadores de carga libre o excitones. La confirmación de la existencia de defectos puntuales intrínsecos, extrínsecos, estructurales superficiales entre otros que tenían las muestras sintetizadas lo corroboró la espectroscopía fotoluminiscente (FL). Dicha técnica registraba las diferentes propiedades de emitir radiación después de ser excitada que poseía cada muestra sintetizada, así como la presencia de fonones o vibraciones de menor frecuencia que la roja, también llamado “proceso de relajación”.



## **Capítulo I**

### **Planteamiento del problema**

Las nanopartículas presentan propiedades físicas y químicas especiales que pueden generar nuevas aplicaciones y usos, éstas pueden variar dependiendo de su morfología, definida por el método de síntesis utilizado, el grado de pureza y porcentaje de dopado. Las nanopartículas en general incrementan considerablemente la relación superficie específica volumen, generando que el material sintetizado sea más funcional porque las propiedades eléctricas y ópticas son más notorias que para tamaños superiores. Por otro lado, al dopar las nanopartículas de ZnO, el praseodimio al entrar a la estructura cristalina desequilibrará la masa, la energía y la carga eléctrica del sistema llevándolo a buscar un nuevo equilibrio cinético, lo cual genera la difusión de materia y por ende la producción de defectos intrínsecos, estructurales, superficiales, tensiones y extrínsecos, trayendo como consecuencia una modificación en la densidad de estados energéticos dentro del gap.

Lo enunciado anteriormente motivó la estructuración de este proyecto de investigación, que busca establecer el efecto, tanto de la morfología de las nanopartícula de ZnO, como el dopado con praseodimio (Pr), sobre las propiedades ópticas de las mismas. Con el fin de abordar esta problemática, y de dar respuesta a las inquietudes mencionadas, se estructuran metodologías de síntesis que permitieron obtener nanopartículas de ZnO con diferente morfología, las cuales se doparán con diferentes porcentajes de praseodimio. Determinadas las condiciones óptimas de síntesis obtenidas las nanopartículas con diferente forma y porcentaje de Pr, se caracterizarán acentuando la atención en sus propiedades ópticas. Con base en los resultados obtenidos, se establecerá una relación entre la morfología y porcentaje de dopado con Pr con las propiedades ópticas que presentan.

## **Objetivos**

### **Objetivo General**

Determinar el efecto del tamaño, la morfología de las partículas, método de síntesis así como del dopado del óxido de cinc con Pr, sobre las propiedades ópticas de este nanomaterial.

### **Objetivos Específicos**

- Estructurar metodologías que permitan obtener partículas de ZnO de tamaño nanométrico, sin y con incorporación de praseodimio con diferentes morfologías, haciendo uso de los métodos de síntesis: precipitación controlada y sol-gel.
- Establecer las características fisicoquímicas que presentan los polvos de ZnO (sin y con praseodimio) obtenidos por los métodos de precipitación controlada y sol-gel.
- Identificar las propiedades ópticas que presentan las nanopartículas de ZnO, para establecer una relación entre: morfología de las partículas, porcentaje de dopado con Pr y microestructura de las piezas, con sus propiedades ópticas.

## Capítulo II

### Síntesis y caracterización microestructural del ZnO

#### Aspectos generales del óxido de cinc (ZnO)

El óxido de cinc (ZnO) es un semiconductor tipo n, condición propiciada por la existencia de vacancias de oxígeno en su estructura dada la no-estequiometría que normalmente presenta. Esta naturaleza semiconductor implica que las bandas de conducción (CB) y la de valencia (VB) están separadas por una región vacía de estados energéticos (en condiciones ideales de temperatura y pureza): la banda denominada “gap” de energía, que determina, principalmente, las propiedades eléctricas y ópticas del material. El valor de la banda prohibida o gap de energía, del ZnO, es de “3.3eV” (D.C. Look 2001). “Además, este óxido presenta una energía excitónica de 60 meV a 300K” (Look, 2001). “Que por su alto valor presenta una mayor eficiencia de luminiscencia” (Rodríguez, 2013).

#### Estructura del Óxido de Cinc (ZnO)

El ZnO posee una estructura tridimensional que puede variar de acuerdo a las condiciones fisicoquímicas de su entorno. En condiciones ambientales normales, el ZnO presenta una estructura estable hexagonal tipo wurtzita (Figura 2.1(a)). Como la relación entre el radio iónico del catión y anión, está en el rango de 0.25 hasta 0.414 cada catión estaría rodeado por cuatro aniones dando origen a tetraedros (Figura 2.1(c)), en cuyo interior se ubica el catión. La estructura hexagonal de empaquetamiento – hcp, que presenta éste óxido, está conformada por planos paralelos de cationes  $Zn^{2+}$  y de aniones  $O^{2-}$  (Figura 2.1 (a)).

Esta estructura está “caracterizada por la interconexión de dos sub-redes de  $Zn^{2+}$  y  $O^{2-}$ ” (Jagadish and Pearton 2006; H. Morkoc 2009; C. F. Klingshirn 2010) tal que la coordinación tetraédrica origina una simetría polar a lo largo del eje de orden seis, polaridad que es responsable de una serie de propiedades del ZnO, entre las que incluye la piezoelectricidad.

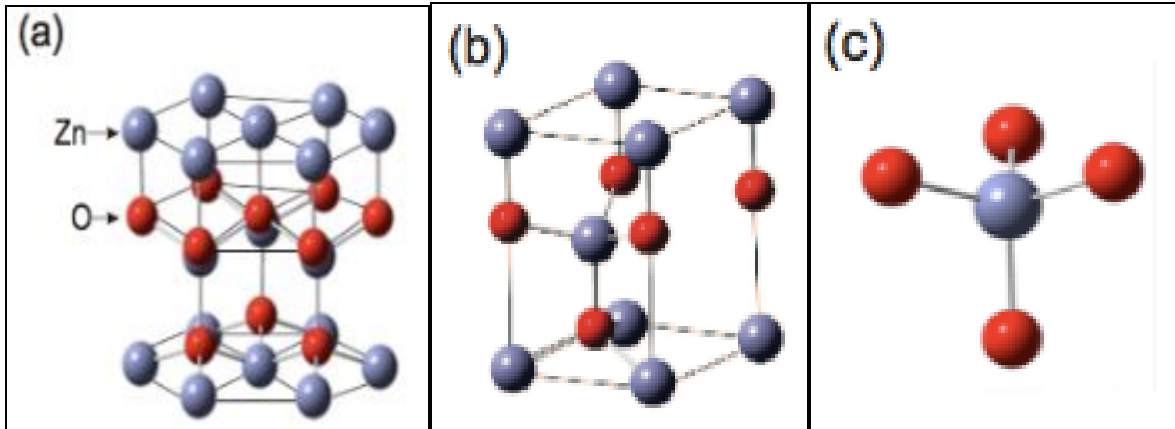


Figura 2. 1. Estructura cristalina (a) hexagonal wurtzita, (b) celda unidad y (c) coordinación tetraédrica del ZnO.  
Fuente: Londoño-Calderón. (2012, p. 72)

La estructura hexagonal del ZnO, según el esquema de Miller-Bravais posee cuatro ejes: tres formando la base hexagonal y un cuarto eje perpendicular a esta base. Los iones que forman la base se ubican de tal manera que la energía estructural sea mínima para garantizar una mejor estabilidad térmica y eléctrica del sistema, lográndose esta condición cuando estos ejes forman un ángulo de  $\approx 120^\circ$  (esferas azules. Figura 2.1(a)), capa A. Perpendicularmente se ubican los iones de carga opuesta a los de la base, siguiendo el mismo patrón que los de la base (esferas rojas. Figura 2.1(a)) capa B, conformándose así, por repetición, capas de apilamiento ABAB... Esta serie de planos, colocados de una manera ideal para el ZnO, dejan espacios vacíos intersticiales donde se ubican iones de la misma red o diferentes (tres esferas de color rojo en medio de las capas A y B. Figura 2.1(a)) que, dependiendo de su tamaño, podrían ocupar sitios tetraédricos u octaédricos (Figura 2.1(a)). El grupo espacial correspondiente es el P63mc y los parámetros de red de la celda unitaria son:  $a= 3,251\text{Å}$  y  $c=5,205\text{Å}$ , (A. Londoño Calderón et al 2012), para una densidad teórica de  $5,605\text{ g/cm}^3$ .

El cristal de ZnO presenta, principalmente, cuatro planos que son: los polares, terminados en Zn, y  $(000\ \bar{1})$  terminados en O (orientadas perpendicularmente al eje “c”), y los no polares  $(11\ \bar{2}0)$  (eje “a”) y  $(10\ \bar{1}0)$ ; todos estos planos contienen igual número de átomos de Zn y O. “Los planos polares presentan diferentes propiedades físicas y químicas, y los planos terminados en O poseen una estructura electrónica ligeramente diferente a los otros dos planos” (Dulub et al, 2002). “Por otra lado, se ha encontrado que las superficies polares y la  $(1010)$  son las más estables, no así la  $(1120)$  que es menos estable y que, en general, tiene más rugosidad superficial que las otras” (Jagadish 2006).

En cuanto al enlace Zn-O, la coordinación tetraédrica que se presenta en el ZnO es un indicador de hibridación  $sp^3$  enlace covalente, aunque también posee un fuerte carácter iónico con una ionicidad de 0.616, en la escala de Phillips (Phillips 1973).

Otras posibles estructuras cristalinas que puede presentar el ZnO es la tipo blenda de cinc, cuando se somete a altas presiones ( $\approx 10\text{GPa}$ ) (Figura 2.2 (b)), siendo una fase metaestable, y la sal de roca (Figura 2.2 (a)).

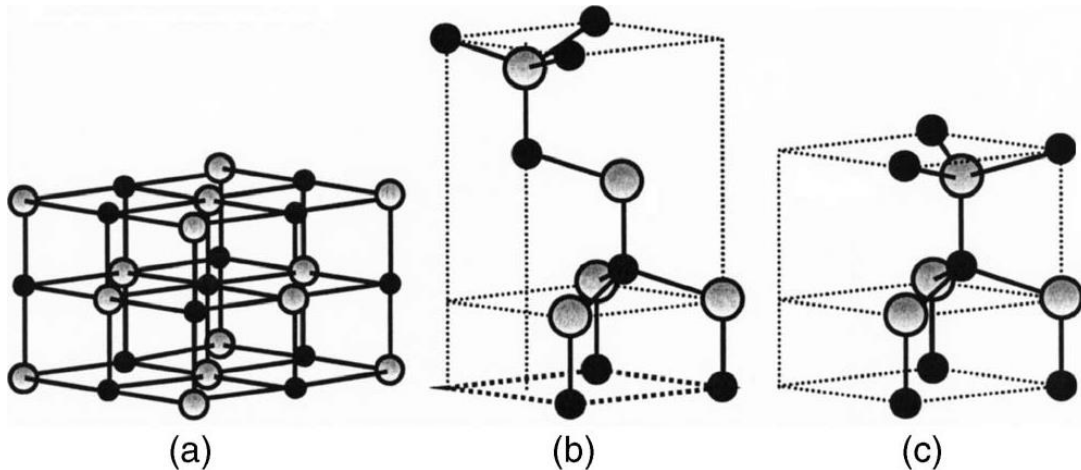


Figura 2.2 Diferentes estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurzita hexagonal. Las esferas más claras representan los iones de cinc, y las otras los iones de oxígeno (Özgül et al, 2005).

### Características generales del Óxido de Cinc (ZnO)

La estructura cristalina del ZnO, así como la naturaleza predominante de su enlace, le propician una serie de características entre las que se destacan las que se indican a continuación.

**Propiedades mecánicas y eléctricas** Esta propiedad física está relacionada con la dureza, rigidez, tensión, constante piezoeléctrica, así como el módulo de Young, del material. El semiconductor ZnO es blando, con una dureza de  $\sim 4.5$  “en la escala de Mohs” (Pert et al, 2001). Debido a que los valores de sus constantes elásticas son menores que la de los semiconductores (III-V), como el GaN, y dada su conductividad térmica y capacidad calorífica, así como su alta temperatura de fusión ( $\sim 1975\text{K}$ ), hacen que el ZnO se utilice en la fabricación de piezas cerámicas. Ya que el ZnO presenta una estructura cristalina hexagonal, ella posee cinco constantes de rigidez tal que dos de ellas están relacionadas con sus modos vibracionales longitudinales y están a lo largo de los ejes  $[1000]$  y  $[0001]$ . Otras dos constantes de rigidez, las

transversales, se pueden determinar evaluando la velocidad del sonido a lo largo de [0001] y [1000]; “la última constante de rigidez es la combinación de los anteriores en donde la velocidad de propagación se evalúa en la dirección [0011]” (Morkoç & Özgür 2007)

Por tener una coordinación tetraédrica, el ZnO posee 4 átomos generando “12 modos fonónicos” (Stroscio & Dutta 2001): uno longitudinal acústico (LA), dos transversales acústicos (TA), tres longitudinales ópticos (LO) y seis transversales ópticos (TO). Estos modos vibracionales son afectados por los defectos que la estructura del cristal presenta, tales como: defectos puntuales, dislocaciones, tensiones residuales, así como los dopantes, que pueden ser analizados empleando espectroscopías Raman e Infrarroja.

La técnica más empleada para examinar las propiedades vibracionales de los semiconductores es espectroscopia Raman y fue con ella que Millot et al., (2010) encontraron que el ZnO presentaba un fonón óptico de prolongada vida E2 (bajo) (modo vibracional por debajo del rojo), con un periodo de vida de hasta 133 picosegundos a 10 K.

Por otro lado, las propiedades piezoeléctricas, con acoplamiento electromecánico, del semiconductor ZnO supera a las del GaN y Nitruro de Aluminio (AlN) (Morkoç & Özgür 2007), convirtiéndolo en un material muy importante para la fabricación de dispositivos piezo-transductores. Estas propiedades piezoeléctricas del ZnO determinan, además, sus propiedades piroeléctricas (variación de desplazamiento del campo eléctrico “D” al cambiar la temperatura).

**Propiedades térmicas** En todo sólido sus átomos o iones, a una cierta temperatura, están oscilando alrededor de un punto de equilibrio que se define cuando el sólido está a 0K o alrededor de sus estados de equilibrio.

A estas formas características de vibrar cada sólido son a las que se les denomina modos vibracionales o modos fonónicos, tal como se indicó anteriormente. La amplitud de estas vibraciones dependerá de la temperatura a que se someta el material y es por ello que la dilatación, la piroelectricidad, el calor específico y la conductividad térmica se constituyen en las propiedades térmicas importantes de un material (Morkoç & Özgür 2007).

Específicamente, el coeficiente de dilatación es característico de cada sólido, por lo que sus parámetros estructurales cristalinos dependerán de la temperatura del entorno y de la presencia de los defectos anteriormente mencionados. Cuando el ZnO se utiliza como recubrimiento, en forma de película delgada, el éxito de su funcionalidad dependerá, en gran parte del material que

se va a recubrir, es decir que el sustrato tenga propiedades térmicas similares al ZnO (Morkoç & Özgür 2007).

Tanto la conductividad térmica como el calor específico son propiedades que están determinadas por las vibraciones y rotaciones de los átomos, así como de los grados de libertad electrónica que tenga el material.

El transporte del calor se realiza, principalmente, por interacción fonón-fonón, a través de defectos puntuales y extendidos, así como por las deformaciones estructurales de los cristales inducidas por los defectos puntuales internos o externos (Morkoç & Özgür 2007). Olorunyolemi y sus colaboradores (Pert et al, 2001) encontraron experimentalmente que la conductividad térmica depende del tamaño de la partícula.

**Defectos del óxido de cinc (ZnO)** En la naturaleza no existe ningún compuesto 100% puro y perfecto, sus defectos son generados y determinados por las condiciones del entorno como: temperatura, presión y humedad, etc. así como por las características eléctricas y magnéticas del medio que lo rodea, que no le permiten al material encontrarse en las “condiciones ideales”.

Los defectos pueden ser puntuales intrínsecos o extrínsecos, tipo Schottky o Frenkel, lineales o dislocaciones, superficiales, por ejemplo los bordes de grano, y volumétricos como los poros o las fisuras, entre otros. Estos defectos modifican la estructura cristalina de un cristal, introduciendo en las mismas, tensiones que incluso, si son de gran magnitud, pueden llegar a destruirla.

Las imperfecciones cristalinas, en muchas ocasiones en ingeniería, son favorables para la funcionalidad de un nuevo material y por ello se incorporan de manera controlada (por ejemplo, el dopado del silicio para obtener semiconductores tipo “n” o tipo “p”).

En el presente trabajo, la generación de defectos puntuales en el semiconductor ZnO, intrínsecos o extrínsecos como vacancias, intersticiales y sustitucionales, se hizo al modificar los parámetros de síntesis, así como la presencia de iones foráneos previamente calculados (dopado) acentuaron las propiedades ópticas del óxido.

Debido a su importancia, a continuación se da una breve descripción de los defectos puntuales más importantes.

**Las vacancias** son espacios libres que deberían estar ocupados por un átomo o ión, defectos que son propiciados por condiciones externas como temperatura, radiación, campos eléctricos y magnéticos o presión. Estas vacancias se desplazan por difusión hacia espacios octaédricos o tetraédricos u otros espacios de la red vacíos, ubicados en la estructura cristalina, o a la superficie del sólido, lo que incrementa la entropía del material. (Callister & Rethwisch 2012, pp. 103)

**Los defectos sustitucionales** son generados por iones, de los mismos elementos que conforman la red cristalina, que se ubican en los lugares vacíos dejados por las vacancias, variando así el orden del empaquetamiento atómico o iónico.

**El defecto Schottky** se genera por la difusión de una pareja catión-anión hacia la superficie del sólido (Callister & Rethwisch 2012 pp. 106).

**El defecto Frenkel** ocurre cuando un catión abandona su lugar natural para ubicarse en un sitio intersticial (Callister & Rethwisch 2012, pp. 106).

Como característica general, todos los defectos puntuales dejan atrás un cambio o desbalance de carga eléctrica y masa localizada. Además, generan en el modelo de estructuras de bandas, unos estados energéticos en la banda prohibida (“gap” de energía) similares a los que producen los dopantes adicionados a un semiconductor (para modificar su comportamiento eléctrico) o a los asociados a los estados superficiales (Hadis Morkoc 2007, pp. 177-185), que pueden ser de tipo “shallow” (poco profundos, cercanos a los bordes inferior de la banda de conducción o superior de la banda de valencia) o “deep” (profundos, ubicados cerca a la mitad del gap).

En la figura 2.3 se ilustra la ubicación de los estados energéticos asociados a los defectos más comunes del ZnO reportados en la literatura.

Por otro lado, los defectos lineales, por ejemplo las dislocaciones, incrementan la resistencia a la difusión de defectos y por lo tanto de la carga eléctrica, lo que ocasiona el agrupamiento de estos defectos, con un aumento de la densidad de portadores, que lo convierte en un lugar más reactivo:



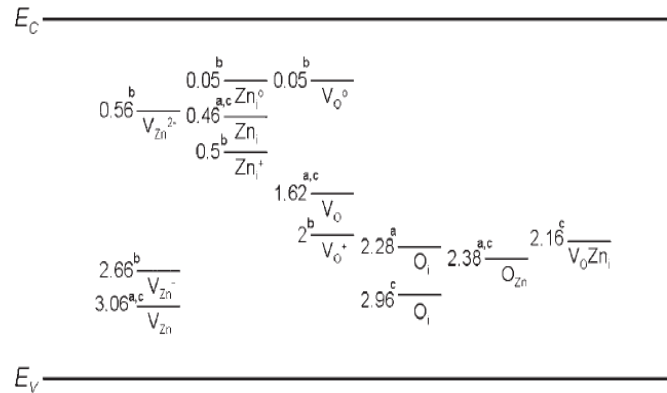


Figura 2. 3. Banda prohibida del ZnO con estados energéticos creados por los defectos puntuales intrínsecos: Reportados por fuentes de la literatura, en donde el nivel con exponente “a” corresponde (Lin et al, 201, pp. 79-943), “b” (Lima et al, 2001, pp. 749-754), “c” ( Xu et al, 2003, pp. 199-186).

En el caso de los defectos puntuales extrínsecos, o dopantes, el ión dopante debe tener condiciones propicias como por ejemplo, un tamaño semejante a la del ión de la red cristalina que va a sustituir, así como la carga eléctrica. El alojamiento de este ión foráneo debe modificar los enlaces de los átomos que conforman la red base, debido a que quedarán electrones libres o faltarán (huecos), lo cual generarán variaciones de energía estructural y en el nivel de energía de Fermi dando origen a un incremento de la entropía del sistema, así como un desequilibrio local en la carga eléctrica.

Todo esto ocasiona que en el interior del gap surjan estados energéticos adicionales como los que se muestran en la Figura 2.3. Los estados energéticos localizados en el seno del gap se ubican de acuerdo a la energía de formación de los respectivos defectos (Aleksandra and Yu Hang 2006).

Las propiedades y características del ZnO mencionadas anteriormente, han llevado a que este óxido sea considerado de gran interés científico y tecnológico. Los nuevos materiales en dimensiones nanométricas han llevado a investigadores a encontrar soluciones que a tamaños superiores no es posible, por ejemplo posibles fuentes de energía más económicas. El ZnO en estas dimensiones es un prototipo que adicionado a las propiedades anteriormente nombradas se utiliza para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos por ejemplo. A continuación, se mencionarán algunos de sus usos.

## **Usos del Óxido de Zinc (ZnO)**

EL óxido de cinc y especialmente en forma de nanopartículas de ZnO (ZnO-Nps), debido a las propiedades anteriormente mencionadas se utiliza como recubrimiento superficial de otros compuestos, en forma de película delgada, para su uso en sensores de gases, varistores, catalizadores y soporte de catalizadores (Look 2001), guía de ondas, transductores piezoeléctricos, conductores transparentes, diodo emisor de luz en el ultravioleta, etc. (Nakamura et al, 1997; Özgür et al, 2005), lo que lo convierte en un compuesto de gran interés en la industria principalmente eléctrica y óptica.

En su uso como recubrimiento se destaca su empleo como filtro de luz al dopar el ZnO con elementos no metálicos del grupo 13 (Al, Ga, I), lo que proporcionan su alta transparencia ( $\sim 90\%$ ) y baja resistividad ( $\sim 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ ) (Duque et al, 2015), así como recubrimiento en películas delgadas para ahorrar energía, dopándolo con Al, ya que refleja las frecuencias IR y deja pasar la visible (Klingshirn 2007).

Por otro lado, cuando el ZnO se sintetiza con un tamaño nanométrico, se obtiene un material con una gran superficie específica (relación superficie-volumen) lo que favorece una alta difusión de gases moleculares y propiciando, al ser usado como sensor de gases, una rápida respuesta y tiempo de recuperación (Cao et al, 2013; Chang et al, 2010).

El ZnO, por el valor de su gap (3,4eV), es un semiconductor transparente en el rango visible, por lo que es de interés en la industria óptica (Srikant & Clarke 1998) y es utilizado en la fabricación de electrodos transparentes para celdas solares (Liu et al, 2006), recubrimientos antireflectivos y dispositivos luminiscentes. Últimamente, el ZnO ha generado interés porque exhibe baja tensión electroluminiscente y comportamiento láser en el UV (Holloway et al, 1999; Cao et al, 2000; Wiersma & Cavalieri 2001).

El ZnO, considerando su aplicación en la medicina, tiene la capacidad de adherirse a la superficie cutánea aliviando pequeñas heridas e inflamaciones. Este material puede absorber la humedad impidiendo la producción de bacterias u hongos en la piel o en las plantas.

Además, por su insolubilidad en el agua no puede entrar a la piel, por lo que se utiliza en la industria farmacéutica como aditivo en la fabricación de productos como cremas, ungüentos lociones, desodorantes axilares (en barra o en polvos), etc. debido a que la luz solar es una

radiación de alta y baja frecuencia, en donde la radiación de mayor frecuencia rayos UV pueden modificar la estructura original de las células de la piel (favoreciendo el envejecimiento prematuro por la disminución del colágeno), al estar expuestas a esta luz de manera directa y por largos periodos de tiempo, sin protección alguna, las personas pueden sufrir afectaciones importantes e incluso adquirir cáncer.

## **Métodos de Síntesis del ZnO**

Considerando el amplio rango de aplicaciones del ZnO, la obtención del mismo de manera controlable y reproducible, en las cantidades requeridas es muy importante. En general, sintetizar partículas de cualquier material requiere la aplicación de procesos ingenieriles que permitan obtener productos con las propiedades requeridas, capaces de cumplir con los ensayos de calidad establecidos. Los materiales sintetizados pueden tener propiedades fisicoquímicas superiores a los productos naturales e incluso presentar nuevas propiedades.

Existen varias maneras de sintetizar materiales y cada una de ellas puede llevar a la obtención de productos con sutiles diferencias que pueden ocasionar diferentes comportamientos del mismo, por lo tanto, las propiedades de los materiales obtenidos dependen del método de síntesis. El ZnO no está exento de esta situación y, por lo tanto, variaciones de los parámetros de síntesis pueden generar cambios en las propiedades finales del óxido.

Se describen a continuación los métodos más importantes, a nivel industrial y de laboratorio, para obtener el ZnO.

**Métodos tradicionales** Son los métodos convencionales, tradicionales o industriales los que proveen las necesidades de ZnO a nivel global y entre ellos se destacan los siguientes.

**Método directo** También llamado americano. Consiste en depositar minerales que contienen Zn (como sulfato de cinc) y antracita (carbón), en un mismo horno a altas temperaturas, hasta que el ion Zn pase a un estado gaseoso; Luego el gas de Zn se lleva a través de un conducto hacia otra bóveda del horno en donde, por la presencia del oxígeno, se oxida conformándose el compuesto ZnO. Este compuesto se traslada a una zona de menor temperatura para disminuirle su entropía y obtener el ZnO en polvo.

**Método indirecto** También llamado francés. A diferencia del anterior método, en la misma bóveda se colocan el metal de cinc y antracita lo que permite que a este método el ZnO producido sea de mayor pureza. En esta misma cámara, después de llevar el ZnO a la fase vapor, se le oxigena para favorecer la formación del óxido metálico en un estado gaseoso. Por último, el producto se traslada a otra bóveda, que se encuentra a menor temperatura, para sacar los polvos de ZnO. (Rosenquist 1974, pp. 316)

**Métodos no convencionales** Principalmente se utilizan rutas químicas y comprende, principalmente, los diferentes métodos que se utilizan en los laboratorios de centros de investigación para sintetizar polvos de óxido de interés industrial.

En los métodos tradicionales o convencionales, el tamaño de las partículas obtenidas no cumple el estándar para ser considerada como nanopartícula, condición requerida actualmente en la nanotecnología o en la nanociencia. Por otro lado, como ya se mencionó, dependiendo de la naturaleza del solvente, pH del sistema, temperatura de síntesis, entre otros parámetros, la morfología, estructura cristalina y el tamaño de la partícula cambiarán.

Dentro de los métodos no convencionales más empleados y divulgados se encuentran los que se mencionan a continuación:

**Método de precursor polimérico o Pechini** Favorece la formación de cadenas poliméricas donde el ión metálico (catión), se inserta en esta cadena, la cual contiene uno o más grupos  $\text{OH}^{-1}$  (Kakihana et al, 1996, pp. 7-55).

Para obtener esta estructura se deben utilizar reactivos que favorezcan la formación de una resina polimérica, por ejemplo, etilenglicol y ácido cítrico. Estos dos reactivos se mezclan en relaciones previamente establecidas, a una temperatura constante entre 70 y 100 °C, y se permite su reacción.

En otro recipiente, en una proporción determinada, se disuelve el precursor del catión metálico en un alcohol (etanol) o en agua. Las dos soluciones deben quedar homogéneas (transparentes), luego se mezclan y se mantienen en continua agitación evitando que se formen flóculos y/o precipitados. Garantizando esta condición, se le adiciona a la mezcla el precipitante (base débil) de una manera lenta y periódica hasta que la solución alcance un pH definido

previamente. Una resina se conformará al someter la mezcla a un tratamiento térmico entre 80 y 120°C favoreciendo la polimerización. La resina obtenida se calcina a una temperatura entre 250 y 300°C obteniéndose un producto esponjoso de color negro, que posteriormente se debe tratar a una temperatura mayor a 400°C para obtener el óxido de interés (Rodríguez 2013, pp. 150-152).

Gabriel Salas et al, sintetizaron óxido de cinc por este método con precursor acetato de cinc hidratado, agente quelante ácido cítrico, solvente etilenglicol, en una relación molar de 1/4/16 (metal/quelante/solvente). Con un tratamiento térmico entre 600 y 800 °C en un con tiempo entre 3 a 6h. Los polvos obtenidos tenían morfología esférica con una estructura cristalina hexagonal y tamaño nanométrico (Salas et al, 2016).

**Método hidrotermal.** Llamado así porque el solvente empleado es el agua, la cual se somete a altas presiones para mejorar la solubilidad de los precursores y así evitar adicionar reactivos los cuales podrían dejar impurezas en los cristales de las partículas sintetizadas. Parámetros como presión, temperatura y tiempo de reacción son los más importantes en este proceso ya que ellos permiten mantener una alta razón de nucleación simultánea y favorecer una cierta distribución de partícula.

Es un método muy usado en la síntesis de polvos cerámicos porque permite controlar la morfología de las partículas a través de la adecuada elección de concentración del solvente y de los precursores (Zhang 2009; Byrappa 2003). Jianguo Y. and Xiaoxiao Y. (2008) sintetizaron ZnO por este método para modificar características del producto final y poder analizar su morfología como actividad fotocatalítica, ya que esta propiedad es muy dependiente de tamaño, superficie específica, morfología y textura de las partículas sintetizadas. Los polvos que obtuvieron fueron ZnO-NPs esféricas de baja densidad, alta área superficial, porosas y con superficies rugosas.

El material sintetizado presentó una buena actividad fotocatalítica y, además, por su porosidad se constituyó en un buen prototipo detector de gases así como purificador de fluidos. Por este mismo método, Liu y Zeng (Liu and Zeng 2002) sintetizaron ZnO con una morfología tipo barra, de tamaño nanométrico, material con importante potencial de aplicabilidad en la nanotecnología.

Otra importante ventaja de este método de síntesis es la posibilidad de obtener óxidos a temperaturas bajas si se compara con otros. Xu et al. (Jianguo and Xiaoxiao 2008) sintetizaron

polvos de ZnO, empleando este método con diferentes solventes y tratamientos térmicos a 200°C, constituidos por partículas con morfologías variadas de tamaño nanométrico.

### ***Precipitación controlada (P.C)***

**Aspectos generales** En este método de síntesis, el producto obtenido presenta características determinadas por el desarrollo de las diferentes etapas del mismo: la embrionación, la nucleación, el crecimiento de los cristales y su envejecimiento (Nielsen 1964).

Se utilizan porcentajes predeterminados de los precursores de los cationes de interés, que pueden ser: sales, organometálicos, metalorgánicos, etc. que se mezclan, en continuo movimiento con un solvente que normalmente es agua.

Cuando la mezcla esté totalmente homogénea, mezcla ideal de líquidos (MIL), se le adiciona lentamente el precipitante (habitualmente una base que puede ser fuerte o débil) y periódicamente para favorecer un dinamismo a la nucleación y crecimiento cuando se alcance la sobresaturación (Rodríguez et al, 1997). En esta etapa se va registrando el pH de la mezcla, para conocer su acidez o basicidad.

Después de formados los núcleos, comienza la etapa de crecimiento hasta que se llega a una saturación en donde comienza, realmente, una evidente precipitación (Nielsen 1964). En esta etapa es necesario un mayor suministro de precipitante para obtener pequeños cambios en el pH, esto indicaría que los procesos de hidrólisis y condensación (reacciones químicas en el seno de la solución) son muy importantes.

En la última etapa, la adición del precipitante lleva a la suspensión a una condición de sobresaturación. Antes de iniciar la etapa de envejecimiento es adecuado redispersar la suspensión utilizando un equipo de alta dispersión para evitar la formación de flóculos o aglomerados que afectan las características del producto final.

Debido a que la suspensión no ha alcanzado su condición de equilibrio térmico y químico, puede estar en un desequilibrio cinético, el sistema se deja envejecer, en condiciones adecuadas, un tiempo prudente para que se desarrollen en el seno del sistema las reacciones que llevan a una condición de equilibrio fisicoquímico.

A continuación se realiza el lavado (proceso químico de interacción con un solvente, normalmente agua) y/o secado de la sustancia obtenida para tratar de eliminar el anión que

acompaña al catión de interés, en el precursor, o propiciar cambios tanto en las fases presentes en el sólido y/o en su morfología, entre otros. Por último, para obtener la fase de interés, comúnmente el óxido metálico, el precipitado seco y lavado se somete a un tratamiento térmico adecuado para obtener el material en polvo requerido; en el presente proyecto, ZnO sin y con praseodimio (Pr) como dopante.

### ***Método Sol-gel***

***Aspectos generales*** Es un proceso a través de una ruta química húmeda, en la que se forma una dispersión coloidal (sol) constituida por fases orgánicas, inorgánicas e híbridas, comúnmente óxidos, a baja temperatura. Es por esto que en el estado sol de la suspensión se conforma una dispersión de partículas coloidales en el líquido, partículas que presentan un diámetro entre 1 a 1000 nm (Yong et al, 2002).

En la etapa de sol es común que se formen agregados debido a las reacciones que ocurren entre las partículas en el seno de la suspensión, agrupaciones que van creciendo, a medida que el periodo de envejecimiento continúa, a través de enlaces no direccionales (aleatorios) dando origen al gel (Rodríguez 2013).

El gel está constituido por una estructura sólida continua que contiene una fase líquida (solvente de la suspensión). En el interior de la red sólida quedan pequeños “polímeros” disueltos que más tarde se unirán a la red reduciendo el tamaño.

El gel se puede secar a temperatura ambiente tal que, dadas las condiciones de secado, se pueden formar monocristales nanométricos o polvos finos con diferentes formas: esferas, fibras, tubos, varas, anillos, etc. El secado (evaporación del solvente a través de un tratamiento térmico) transforma el gel en una masa porosa y rígida (Ocaña et al, 1995), estos poros pueden tener diámetros mayores a una micra.

. En este método de síntesis, las partículas primarias se pueden ir apilando provocando direcciones diferentes del crecimiento de los cristales para formar partículas de mayor tamaño, partículas secundarias (Ocaña et al, 1995).

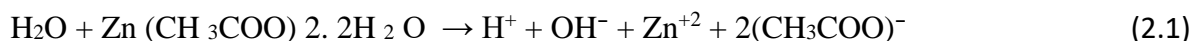
## Procedimiento experimental para obtener el ZnO

**Precipitación controlada** La síntesis de los polvos de ZnO, de interés para este trabajo, se realizó utilizando rutas químicas por la posibilidad de controlar las diferentes etapas del proceso y por economía. Para reducir el número de variables a controlar durante el proceso, se fijaron los siguientes parámetros de síntesis: tiempo empleado para adición de cada aditivo al solvente (~10min), la temperatura empleada en la primera etapa de la síntesis (~22°C), concentración del precursor (0.2M), volumen del solvente (400mL), condiciones ambientales (temperatura-presión), el pH inicial (4.0) y final (8.5) y periodo de envejecimiento ( diez días), las revoluciones por minuto (rpm) del redispersor (5000 hasta 10000) en un periodo de seis minutos, minuto para 5000, minuto para 6000..., minuto para 10000.

Se utilizó como dopante praseodimio (Pr). Por lo tanto, las variables que se estudiaron en este trabajo fueron: cantidad de precipitante utilizado en cada muestra, naturaleza del solvente y concentración del dopante.

**-Precipitación controlada usando solvente agua** El proceso se realizó a temperatura ambiente (~ 22°C) empleando como solvente agua destilada (400mL), precursor el acetato de cinc hidratado (17.569g de marca Merck), para acidular el sistema ácido nítrico (marca Merck) y como precipitante hidróxido de amonio (marca Merck).

Con el solvente en continua agitación se adicionó el precursor y se permitió que el sistema adquiriera una condición transparente, alcanzando un valor del pH de 6,4±0,1. En algunos ensayos realizados, para estudiar la reproducibilidad del proceso, no se alcanzó este valor por lo que fue necesaria la adición de HNO<sub>3</sub> para obtenerlo. La principal reacción que ocurre en esta etapa del método, en el seno de la suspensión, fue la disociación del precursor:



Después de alcanzar esta condición de equilibrio cinético, a pH=6,4±0,1 para la concentración dada de precursor (0.2M), se adicionó ácido nítrico para llevar la solución a un



pH de ~ 4,0 y favorecer así la concentración de  $H^+$  en el sistema con el fin de reducir la protonación de complejos acuosos de cinc o sea para controlar las reacciones de hidrólisis de los mismos.

Posteriormente se adicionó el hidróxido de amonio (agente precipitante) a la solución, acción que se realizó lentamente y de manera periódica, cada cinco segundos, suministrándole una cantidad de 0,110mg (dos gotas).

La adición controlada y periódica del hidróxido se realizó con el objetivo de que las reacciones químicas pudieran desarrollarse casi completamente, alcanzándose una condición de equilibrio cinético en el sistema, y para que no quede en el mismo, residuos del precursor que pueda afectar las características del producto final.

Cada molécula de hidróxido de amonio se disocia liberando hidroxilos



los cuales incrementan el pH de la suspensión, como se observó experimentalmente (fig. 2.4 (b)). La cantidad de agente precipitante adicionado al sistema, hasta alcanzar el pH final de trabajo (8.5), propiciaría el desarrollo de las etapas más importantes del proceso: embrionación, nucleación y formación del precipitado sólido.

**-Solvente de síntesis etanol** Al utilizar como solvente etanol ( $C_2H_5OH$ ) (marca Merck), el comportamiento del sistema cambia (como lo ilustra su curva de valoración potenciométrica – cambio de pH en función de la cantidad de hidróxido de amonio – que se muestra más adelante), situación que era de esperarse debido a que la estructura molecular del etanol es diferente a la del agua, lo que modifica sus propiedades fisicoquímicas.

Este resultado indica que el solvente no es un medio pasivo durante el proceso de síntesis. Al adicionar el precursor al etanol, se producen reacciones químicas que llevan a la formación de nuevos complejos y compuestos moleculares de cinc, simples - complejos o iónicos, alcanzándose finalmente un valor de pH de equilibrio cinético de  $5.8 \pm 0,1$ , menor al registrado en el solvente agua para la misma cantidad de precursor.

La adición del agente precipitante a la mezcla homogénea acetato de cinc – etanol, también se realizó de manera lenta y periódica, suministrándole al sistema la misma cantidad de  $\text{NH}_4\text{OH}$  utilizada con solvente agua (dos gotas en cada adición).

El cambio de pH en este sistema, por cada dosis de hidróxido de amonio suministrada, fue mayor que para el agua y no fueron muy perceptibles las etapas características de este método de síntesis (tal como se observará, más adelante, en su respectiva curva de valoración potenciométrica Figura 2.4(b)). Posteriormente se aciduló el sistema hasta alcanzar el valor de  $\text{pH} = 4.0$ , que fue definido previamente como pH inicial para el proceso de síntesis.

**-Solvente etilenglicol** Al usar como solvente de síntesis este compuesto  $(\text{CH}_2\text{OH})_2$  (marca Merck), el comportamiento inicial del sistema fue muy similar al que lució al emplear como solvente etanol, presentándose una pequeña diferencia en la velocidad de variación del pH, tal como se evidencia en su curva de valoración correspondiente (Figura (2.4(b))).

Al disolver el precursor en el etilenglicol y alcanzar su condición de total transparencia, el sistema presentó su pH de equilibrio cinético a  $5.6 \pm 1$ . En este momento se adicionó al sistema 3 mL de ácido nítrico para obtener el pH inicial del proceso de síntesis ( $\text{pH} \approx 4$ ). Posteriormente se adicionó  $\text{NH}_4\text{OH}$  de una manera periódica, manteniendo la misma cantidad de base por dosis (dos gotas = 0.110mg).

**Solvente ácido acético** Al utilizar este ácido carboxílico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  marca Merck) como solvente, el comportamiento del sistema fue diferente al que presentaron los anteriores. Las reacciones químicas que ocurrieron al interior del sistema, al adicionar el hidróxido de amonio, fueron más exotérmicas que para los sistemas previos.

Después de disolver el precursor en el solvente y adquirir su condición de transparencia, la solución presentó un valor de pH menor a la unidad. Esto ocasionó que para incrementar el pH del sistema hasta alcanzar una condición básica para favorecer reacciones de hidrólisis y condensación en su interior, fue necesario adicionar una mayor cantidad de precipitante; esto llevó a modificar la secuencia de dosificación de la base a la solución.

Experimentalmente se encontró que la forma más adecuada de incrementar el pH de la suspensión se lograba siguiendo la siguiente secuencia de suministro de  $\text{NH}_4\text{OH}$ : 2→5→10→15→20→25→30→35→40→45→50→45→40→35→30 gotas (cada gota contiene

aproximadamente 0.055mg de hidróxido de amonio) hasta alcanzar el pH final de 8.5 por este motivo no aparece la curva de valoración potenciométrica con este solvente. Entre dosis se permitió al sistema alcanzar su condición de equilibrio cinético (no variación del pH del sistema).

**Curvas de valoración** La curva de valoración potenciométrica registra la variación del pH de una solución al adicionarle, de manera controlada y continua, otro compuesto. Este registro da información de manera global, de las reacciones que ocurren al interior del sistema (Rodríguez, 2013).

En la figura 2.4 se muestran las curvas de valoración potenciométrica correspondientes a los sistemas estudiados en este trabajo.

Se tomará como referente la curva de valoración potenciométrica obtenida para el sistema acetato de cinc-agua (Figura 2.4(a)) ya que en ella son más evidentes las etapas donde predominan las reacciones de hidrólisis (deprotonación de las especies de cinc o sea donde se reduce la velocidad de variación del pH por la adición del  $\text{NH}_4\text{OH}$ , etapas de la curva con menores valores de su pendiente) y condensación (donde es muy pequeña la variación de pH o sea en regiones de la curva donde el valor de la pendiente es prácticamente cero o muy pequeño). En esta curva se observan claramente definidas cuatro (4) etapas, considerando en ellas la de saturación, que corresponde a altos valores de pH.

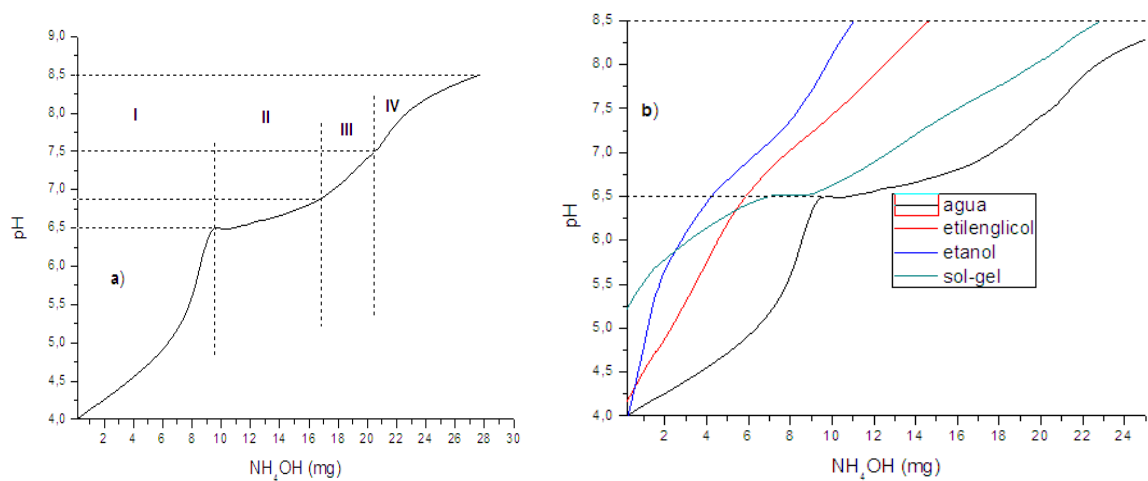


Figura 2.4. Curvas de valoración correspondientes a sistemas que contienen acetato de cinc disuelto en agua (a) y en etanol, etilenglicol, agua y por el método sol-gel (b).

A continuación se hace una breve descripción de las diferentes etapas que se observaron en la curva de valoración del sistema Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – agua (Figura 2.4(a))

**Primera etapa** Entre pH = 4.0 y pH= 6.5 aproximadamente (Figura 2.4 (a)), la adición del NH<sub>4</sub>OH propicio la generación de OH<sup>-</sup> en la solución (Ec. 2.1) que, principalmente, neutralizó los H<sup>+</sup> que existían en el sistema, incrementando el pH del mismo, y propició la deprotonación de las especies de cinc existentes en la solución, o sea las reacciones de hidrólisis, así como los procesos de olación (formación de puentes OH) dando comienzo a la formación de especies polinucleares (principalmente oligómeros) y a los embriones a través de interacciones de tipo Van der Waals entre iones y moléculas (Rodríguez 2013; Herrera et al, 2010; Andrade et al, 2003).

Experimentalmente se observó que, al adicionar la base débil a la suspensión, se formaban pequeños “hilos” que, debido a la agitación del sistema, eran destruidos (Fig 2.4(a)). En esta región, la curva de valoración (Fig 2.4(a)) muestra que la velocidad de cambio de pH, por la adición del NH<sub>4</sub>OH al sistema (la pendiente de la curva) aumentó presentando un mayor valor al inicio, lo que indica la formación, principalmente, de especies acuo-hidroxo de cinc.

Por tanto, una gran cantidad de los OH<sup>-</sup> provenientes del NH<sub>4</sub>OH participan en las reacciones de hidrólisis para formar los complejos de Zn que, posteriormente, favorecen una mayor producción de embriones. Esto se evidencia experimentalmente porque la suspensión se tornó traslúcida (Fig 2.5 (b)); el proceso alcanzó un punto crítico a pH ~6,5 (Fig 2.4(a)).

**Segunda etapa** Después de alcanzar este punto crítico, pH ~ 6,5, en el sistema comenzaron a formarse los núcleos, proceso que se favoreció por la adición de NH<sub>4</sub>OH y que se refleja en la curva de valoración del sistema (Fig. 2.4 (a)) por la nula o pequeña variación del pH del mismo (pendiente de la curva cero o cercana a cero).

En otras palabras, los OH<sup>-</sup> suministrados por la base débil, en esta región de la curva de valoración, favorecen la formación de embriones que alcanzaron su tamaño crítico para dar origen a los núcleos (Rodríguez, 2013), proceso que ocurrió, principalmente, entre pH ~ 6,5 y pH ~6,89 donde el sistema adquiere una tonalidad “lechosa” (Fig 2.5(c)).

**Tercera etapa** Por encima de  $\text{pH} = 6,89$ , nuevamente este parámetro se incrementó (iniciando lentamente) por la adición del precipitante al sistema, tal que la pendiente de la curva varió: inicialmente fue pequeña y luego aumentó, lo que indica que el consumo de  $\text{OH}^-$  en las reacciones ocurrió, al inicio, de manera rápida (avance del proceso de nucleación) y luego se redujo (proceso de crecimiento de los núcleos).

En esta región de la curva de valoración, el sistema se tornó totalmente “lechoso” y en la parte superior del recipiente se formó una película superficial viscosa (Fig 2.5 (d)). Los núcleos, por su condición estable por la estructura cristalina que presentan, siguieron creciendo hasta conformar partículas primarias. El final de esta etapa de nucleación –crecimiento y conformación de partículas primarias se presentó a un  $\text{pH} = 7.5$  (Fig 2.4(a)).



a)

b)

c)

d)

Figura 2.5 Fotografías que muestran diferentes etapas del proceso de síntesis por precipitación controlada: (a)  $\text{pH} \sim 6,5$ , donde predomina las reacciones de hidrólisis y condensación, con formación de embriones; (b) con un  $\text{pH}$  que está por encima de 6,5 y por debajo de 6,89, donde la formación de núcleos es importante; (c) con  $\text{pH} \sim 6,9$ , crecen los núcleos y comienzan a consolidarse las partículas primarias y (d) a  $\text{pH} = 8,5$ , se formarían las partículas secundarias, alcanzándose la saturación del sistema.

Por encima de este valor, las partículas primarias comenzaron a aglomerarse, reduciéndose apreciablemente la formación de núcleos y de complejos de Zn, finalizando en la etapa de saturación del sistema, a un  $\text{pH} = 8.5$ .

La descripción del proceso de precipitación controlada se pudo realizar usando la curva de valoración potenciométrica, para el sistema que contenía agua, porque en ella se encuentran claramente diferenciadas las etapas del mismo. Esto es posible porque para este sistema, las reacciones de hidrólisis y condensación (que involucran protones ( $\text{H}^+$ ) e hidróxidos ( $\text{OH}^-$ )) son los predominantes.

Con los otros solventes utilizados en el trabajo, para sintetizar el ZnO, no se puede realizar una descripción similar, aunque en ellos se pueden presentar procesos de embrionación, nucleación y crecimiento similares a los descritos. Esto debido a que, dada la naturaleza del solvente, deben ocurrir otro tipo de reacciones químicas, adicionales a las de hidrólisis y condensación, por ejemplo, intercambio de ligandos y formación de otros complejos de cinc considerando la naturaleza del solvente, lo que ocasionaría que las etapas del proceso no estén tan bien definidas, tal como los reflejan sus correspondientes curvas de valoración (Figura 2.4 (b)).

**Método Sol-gel** Con este método de síntesis, normalmente se obtienen partículas nanométricas, con mayor uniformidad y más densas. En este trabajo, para obtener el ZnO se utilizó como solvente etanol, 400 mL (marca Merck), así como agua destilada (10mL) y acetato de cinc (marca Merck), en una concentración de 0.2M (17.569 g), a una temperatura de aproximadamente  $65 \pm 3^{\circ}\text{C}$ . A continuación, se comenzó a adicionar el  $\text{NH}_4\text{OH}$  de manera continua y constante.

**Producción del sol** Con el solvente en continua agitación se adicionó el precursor acetato de cinc hidratado y después de 10min en los que se logra el equilibrio cinético del sistema alcanza un  $\text{pH}=5,4 \pm 1$ ; este valor depende de la calidad del etanol utilizado en el proceso. A continuación se adiciona al sistema agua, y después del tiempo estipulado la mezcla alcanza un equilibrio cinético de  $\text{pH}=5,1 \pm 1$ . Estos cambios de pH indican que han ocurrido reacciones en el sistema que llevarían a la formación de complejos orgánicos e inorgánicos pero quedarían especies iónicas disueltas en la suspensión. Después de 10 min la suspensión se tornó transparente, garantizándose homogeneidad en la misma (Figura 2.7 (a)). Posteriormente, se adicionó el  $\text{NH}_4\text{OH}$  a la solución de una manera regular y periódica, bajo condiciones similares a las empleadas en precipitación controlada indicado anteriormente. La adición de esta base débil favoreció las reacciones de hidrólisis y condensación en el seno de la solución y por lo tanto la formación de un sol (suspensión coloidal); etapa I del proceso (Figura 2.7 (b)).

Durante el proceso, el sistema alcanzó un pH de 6.5 que no se modificó a pesar de la adición del hidróxido de amonio, (Figura 2.7 (b)), esto indicaría un completo uso de los  $\text{OH}^-$  suministrados por la base en la neutralización de los  $\text{H}^+$  que se desprenden de los complejos de

cinc, principalmente, por el desarrollo de reacciones de hidrólisis y condensación; la suspensión siguió transparente (Figura 2.6 (b)).

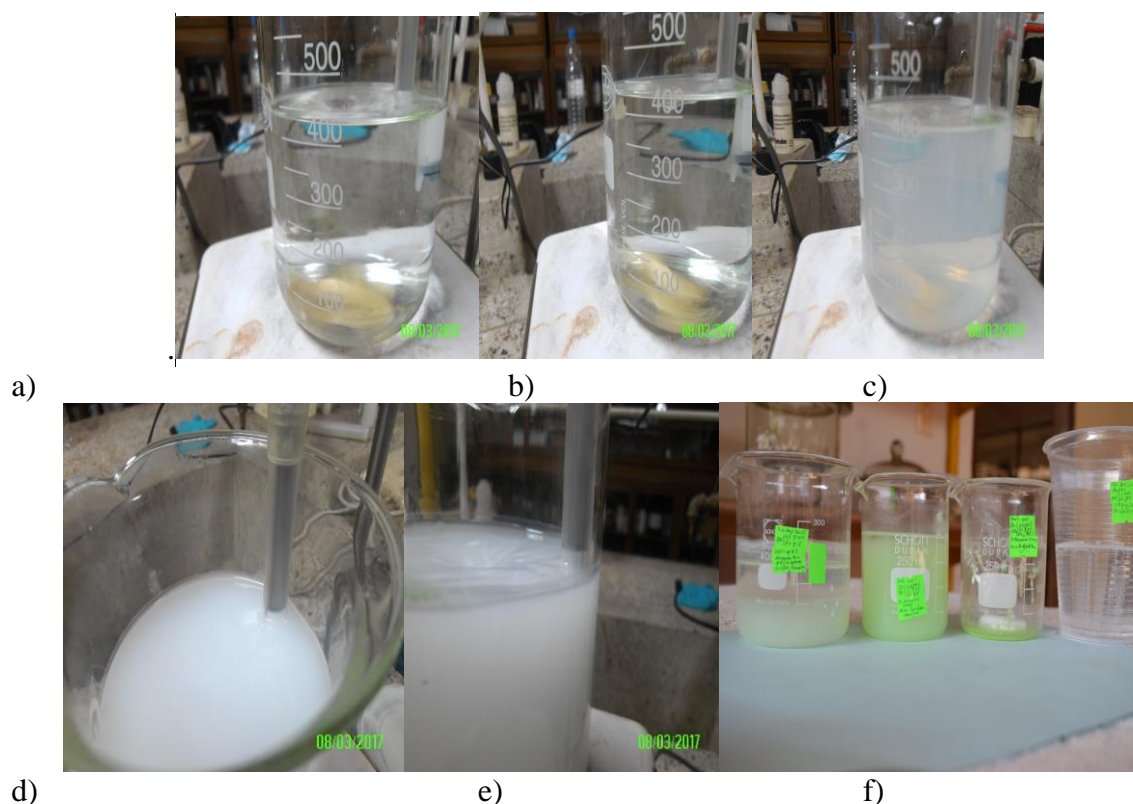


Figura 2.6. Ilustración del método sol-gel empleado en este trabajo. (a) solución etanol-agua con el precursor disuelto; (b) formación de complejos de cinc a través de reacciones de hidrólisis y condensación; (c) inicio del proceso de policondensación de los complejos de cinc; (d) consolidación del enlace de las especies polinucleares (suspensión viscosa); (e) suspensión altamente viscosa a pH 8,5 y (f) proceso sol-gel con precursor de praseodimio (Pr).

Se continuó suministrando agente precipitante al sistema, de manera más lenta, para permitirle alcanzar su equilibrio cinético. Después de adicionar más amoníaco, el pH comenzó a variar de manera lenta dando origen a otra etapa del proceso (etapa II, Figura 2.7 (c)).

El suministro del precipitante ocasionó que la suspensión se tornara translúcida hasta que alcanzó un pH de 6.78 aproximadamente, en donde la suspensión adquirió una apariencia “lechosa” (Figura 2.6 (d)). A este valor de pH se puede considerar el inicio de la tercera etapa del proceso (Figura 2.7 (a)) donde en el sistema predominarían reacciones de policondensación, incrementándose el enlace entre las especies polinucleares, lo que se reflejó en el aspecto lechoso que presentó.

A medida que se adicionó la base débil, la suspensión se torna más blanca y viscosa tal que a un pH de 7,55 esta comenzó a adherir a las paredes del beacker (Figura 2.6 (d)). La suspensión viscosa (“colada”) fue aumentando su densidad (pH= 8,5). Una alta viscosidad de la suspensión a este valor de pH y que se incrementa con el envejecimiento del sistema, es una garantía de éxito del proceso de síntesis.

**-Curvas de valoración** Con el fin de poder controlar el proceso de síntesis por sol-gel y así las propiedades finales del ZnO obtenido, se obtuvo la curva de valoración del sistema etanol-agua-acetato de cinc. De las curva de valoración obtenida se puede destacar lo que se menciona a continuación.

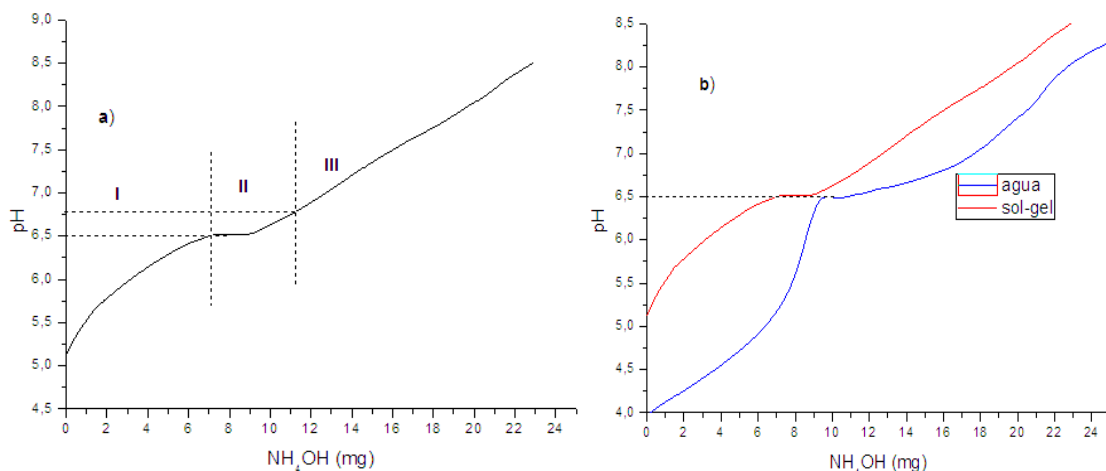


Figura 2.7. Curvas de valoración potenciométrica correspondientes a los sistemas: (a) sol-gel y (b) comparación con el de agua-acetato de cinc (precipitación controlada).

El método de sol-gel también presentó diferentes etapas tal como sucedió con el método de precipitación controlada (Figura 2.4 (a)). Comparando los dos métodos, precipitación controlada y sol-gel (Figura 2.7 (b)), y respetando la naturaleza de cada uno, aunque en los dos predominan las reacciones de hidrólisis y condensación, se observa que el pH 6,5 aproximadamente, ocurrirían procesos importantes para cada uno de ellos: embrionación-nucleación, en el de precipitación controlada, y polinucleación-conformación de red polimérica, en el proceso sol-gel.

En general hay un mayor consumo de  $\text{NH}_4\text{OH}$  en el método de precipitación controlada y la curva de valoración potenciométrica correspondiente al proceso sol-gel (Figura 2.7 (a)) tiene un comportamiento muy similar a la obtenida para el sistema en el que se utilizó como solvente etanol, pero siguiendo la metodología de precipitación controlada (Figura 2.4 (b)); una sutil diferencia se presentó en pH 6,5 donde en la curva correspondiente al proceso sol-gel se



evidencia una pequeña zona plana que sería una evidencia de que, en este caso, hay un poco de agua en el sistema (Figura 2.7).

***Incorporación del Pr como dopante*** Muy frecuentemente los minerales y/o materiales que se encuentran en la naturaleza o que se obtienen a partir de ellos, no presentan las características y propiedades que exigen las nuevas tecnologías, por ejemplo, alta resistencia mecánica y buena conductividad eléctrica. Sus deficiencias provienen de los defectos que ellos presentan así como de su composición, entre otros. Estas dificultades se pueden solucionar, en parte, realizando estudios que permitan obtener nuevos materiales que presenten las características y propiedades requeridas.

Una metodología utilizada muy frecuentemente es la de incorporar en una estructura cristalina madre, átomos o iones (dopantes), para que se alojen en sitios intersticiales de la misma, en vacancias que dejan los iones que normalmente conforman la red cristalina o que éstos sean desplazados por los dopantes. Los iones adicionados premeditadamente se pueden alojar en sitios intersticiales tetraédricos u octaédricos (Figura 2.8) principalmente dependiendo de su tamaño, ocuparán preferencialmente los primeros si son de menor tamaño que los iones huésped, y allí estarán rodeados por cuatro iones que conforman la estructura cristalina (Figura 2.8 (a)).

Por otro lado, los sitios octaédricos son espacios tridimensionales más grandes que los anteriores, y si los iones foráneos se ubican en estos sitios quedarán rodeados por seis de los iones que conforman la red cristalina (Figura 2.8 (b)).

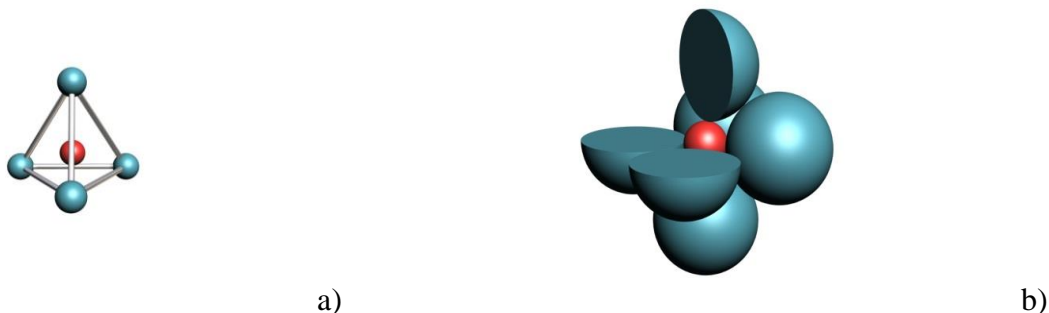


Fig. 2.8 Sitios intersticiales (a) tetraédrico, (b) octaédricos.  
(Figuras descargadas de: <https://www.google.com.co/estructura+cristalina+del+ZnO>).

Estos iones foráneos que se ubican en la red cristalina alteran las leyes de conservación de masa, energía y carga eléctrica, propiciando un desequilibrio en el sistema, que el mismo sistema busca corregir a través de la difusión de masa y carga o la generación de defectos, hasta alcanzar un nuevo equilibrio fisicoquímico. Este equilibrio se ve reflejado, por ejemplo, al interior de la banda prohibida (para los semiconductores) por la aparición de nuevos estados energéticos en la misma.

El dopante debe cumplir con unas condiciones para poder ingresar como huésped, en una red cristalina. Una de las condiciones está relacionada con el radio iónico del dopante; este debe ser, por ejemplo, semejante al del ion que va a sustituir (aunque se da hasta un 15% de tolerancia) en la red cristalina. Por otro lado, si la razón del radio del ion foráneo con respecto al radio del anión de la red cristalina está comprendida entre 0.225 y 0.414, el ión se alojaría en el sitio tetraédrico, pero si esta misma razón está entre 0.414 y 0.732 se alojaría en un sitio octaédrico (Callister 2012, pp.39-40).

Otra condición es que su carga eléctrica debe ser de la misma naturaleza del ión que sustituye, o si no se generaría un anti-sitio, y si es diferente se generarían defectos que compensarían la carga propiciando un balance local de la misma.

El desequilibrio fisicoquímico que se puede originar en la red cristalina, por la adición de un dopante, propicia la formación de otros defectos puntuales, de tipo Frenkel o Schottky entre otros. Por lo tanto, la concentración del dopante adicionado al material de partida definirá la concentración de defectos presentes en el mismo, cantidad que se puede determinar aplicando los conceptos de la química de defectos, concretamente la ley de masas.

El dopante que se utilizó en este trabajo fue de praseodimio (Pr), elemento que presenta radio iónico de 113 pm ( $\text{Pr}^{3+}$ ) y que se podría alojar en sitios octaédricos dentro de la red cristalina del ZnO (el radio iónico del  $\text{Zn}^{2+}$  ~ 142pm (Liu 2007)). Se utilizó este dopante por reportes publicados en la literatura que indican que este elemento favorece las propiedades ópticas, así como las eléctricas, de ciertos materiales semiconductores (Armélao et al, 2010; Yen et al, 2007)

En la experiencia, se utilizó como precursor acetato de praseodimio (marca Merck) que al adicionar al solvente le dio una tonalidad verde (Figura 2.6 (f)). Este precursor se adicionó a los sistemas sintetizados, dependiendo del proceso, tal como se indica a continuación.

**Método de Precipitación controlada** El acetato de praseodimio fue el primer reactivo que se adicionó al solvente, luego se disolvió el precursor acetato de cinc y por último se agregó el precipitante de una manera regulada y controlada, en las cantidades indicadas anteriormente. La interacción de estos reactivos entre sí, así como con el solvente, generaron nuevos productos (en general complejos de cinc-praseodimio) cuya formación se reflejó en el cambio que presentó el pH de la mezcla al adicionar el  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

El orden en que se adicionaron los reactivos al sistema se mantuvo constante durante todos los procesos realizados, ya que este se puede constituir en una nueva variable o parámetro del proceso de síntesis. Las diferentes etapas del proceso de precipitación controlada, reflejadas en la curva de valoración potenciométrica, se mantuvieron independientes de la disociación del acetato de praseodimio, por lo que la embrionación, nucleación, crecimiento y formación evidente del precipitado no se alteró con la incorporación del dopante al sistema cinc.

**Uso del agua como solvente en el proceso** Al adicionar el acetato de praseodimio al agua, y permitir que se desarrollaran las reacciones de disolución, disociación y solvatación de los iones que conforman el compuesto, el sistema adquirió un equilibrio cinético a un pH de 6,9.

**El uso del etanol como solvente** Al utilizar este solvente y disolver en él el precursor de cinc, pasado un tiempo, el sistema adquirió su equilibrio cinético a  $\text{pH} \approx 6,4$ , un valor menor al obtenido en el sistema con agua. Esto indica que en la solución se produjeron  $\text{H}^+$  por la interacción etanol-acetato de cinc, posiblemente porque se generaron ligandos etoxi  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  que podrían propiciar la formación de complejos  $\text{Zn-CH}_3\text{COO-C}_2\text{H}_5\text{O}$ .

**Uso como solvente del ácido acético** Con este solvente, el equilibrio cinético del sistema ácido acético-acetato de praseodimio se logró a un  $\text{pH} < 1$ , constituyéndose en el sistema más ácido estudiado en este trabajo.

**Método sol-gel** El acetato de praseodimio se adicionó a la suspensión después de verter el agua (10ml) al etanol; su incorporación redujo el pH alcanzándose un valor de 6,4, similar al obtenido en precipitación controlada al usar como solvente etanol.

Ilustración fotográfica de las diferentes etapas del proceso sol-gel, al adicionar el precursor de praseodimio se indican en la Figura 2.6 (f).

**-Curvas de valoración potenciométrica** En la Figura 2.9 se muestran las curvas de valoración potenciométrica obtenidas al considerar el método de precipitación controlada para sintetizar ZnO dopado con Pr, empleando diferentes solventes, igual que para el proceso sol-gel (Figura 2.9 (d)).

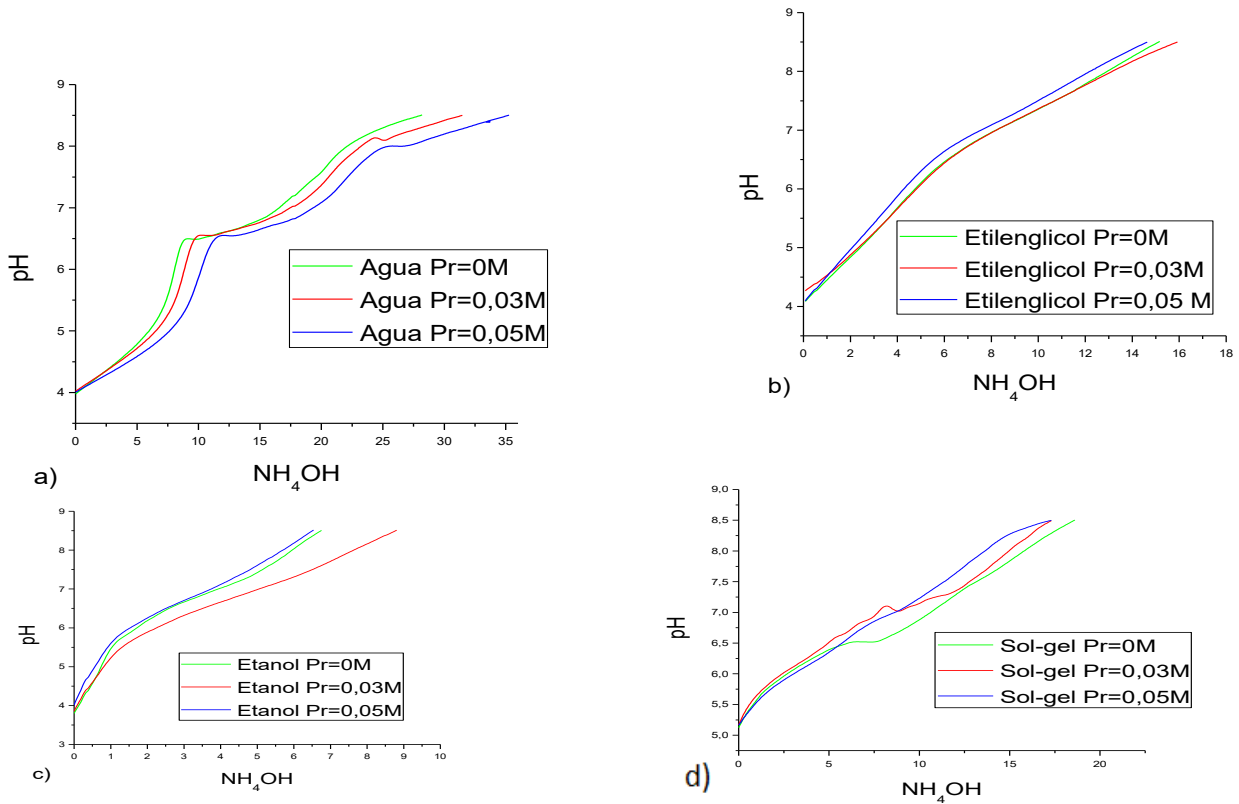


Figura 2.9. Curvas de valoración potenciométrica para sistemas que contienen cinc, con diferentes concentraciones de praseodimio, en diferentes solventes: (a) agua, (b) etilenglicol, (d) para el proceso sol-gel.

Al adicionar el praseodimio al sistema solvente agua-acetato de cinc, el proceso de precipitación presenta las mismas etapas que solo estaba presente el precursor de cinc (Figura 2.4 (a)), se modifica un poco la ubicación de la curva, desplazándose ligeramente hacia la derecha al aumentar la concentración del Pr (Figura 2.9 (a)) pero su comportamiento es similar.

Al emplear los otros solventes, no se observa variación apreciable en la curva de valoración potenciométrica por la incorporación del dopante (Figuras 2.9 (b) y 2.9 (c)), salvo para la concentración  $\text{Pr} = 0,03\text{M}$  en etanol.

En el método sol-gel, las curvas de valoración (Figura 2.9 (d)) son muy similares independiente de la concentración de Pr adicionada, salvo unos pequeños altibajos que presentó la muestra con una concentración  $0,03\text{M}$  de praseodimio (alrededor del pH 7-7,5).

### Envejecimiento, lavado y secado.

Las muestras obtenidas al utilizar el método de precipitación controlada se dejaron envejecer por diez (10) días. Pasado este intervalo de tiempo se presentó una separación de fases, sedimento en el fondo del recipiente y en la parte superior del líquido, y se procedió a secarlo en una plancha a  $120^\circ\text{C}$ , obteniéndose el sólido que se muestra en la Figura 2.10 (a) el cuál se maceró para tratarlo térmicamente.

En el caso sol, durante el envejecimiento, este se transformó en un gel. Para eliminar el líquido que aún estaba presente en él, se colocó el gel sobre una plancha calefactora a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , hasta obtener una pasta viscosa como la que se muestra en la Figura 2.10 (b). Esta se sometió por 3-4 días a temperaturas menores de  $100^\circ\text{C}$  y luego se maceró obteniéndose una muestra en polvo (Figura 2.10 (c)).

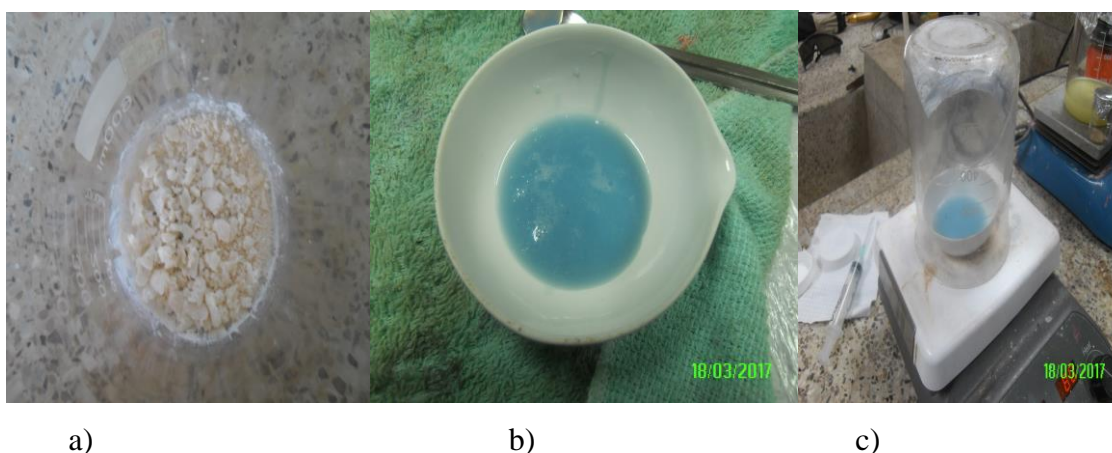


Figura 2.10. Muestras obtenidas por precipitación controlada, secada a  $120^\circ\text{C}$  (a), y sol-gel donde se muestra el gel obtenido al envejecer el sistema diez (10) días (b) y al secarlo en una plancha calefactora (c).

Este tratamiento térmico prolongado evitó el uso de temperatura elevada para obtener el ZnO de interés, reduciendo el costo del proceso; el etanol sería el “detonante y combustible” para que la muestra se calcine.

Los polvos cerámicos obtenidos, por los dos métodos de síntesis, se sometieron a tratamiento térmico para eliminar la fase orgánica que aún existía en ellos y obtener el ZnO libre de carbón.

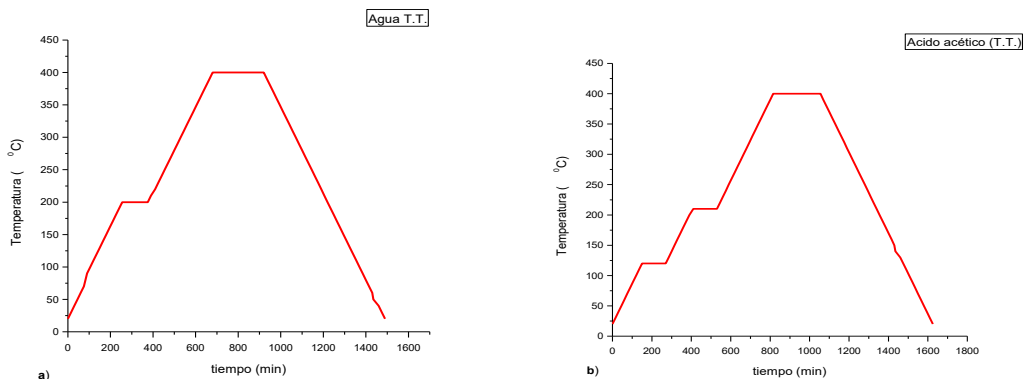
### Tratamientos térmicos.

Para eliminar la fase orgánica presente en los polvos obtenidos, estos se sometieron a diferentes tratamientos térmicos programados para obtener el ZnO puro. Los programas de calentamiento se estructuran considerando el punto de ebullición del solvente, temperatura a la cual se mantuvo el sólido por dos horas.

La temperatura se incrementó desde temperatura ambiente hasta 200°C, donde se mantuvo el sistema por dos horas para volatizar el agua quimisorbida y el amoníaco presente en la muestra.

Para eliminar la fase orgánica existente en el sólido, entre ellos los grupos carboxilos, se elevó la temperatura 400°C, independiente del solvente de síntesis empleado, y se mantuvo el sólido en esta condición por cuatro (4) horas aproximadamente.

Las velocidades de calentamiento y enfriamiento fueron de 1,5°C/min. En la figura 2.11 se indican los programas de calentamiento empleados para obtener muestras de ZnO de interés para este trabajo, teniendo en cuenta el solvente utilizado en la síntesis.



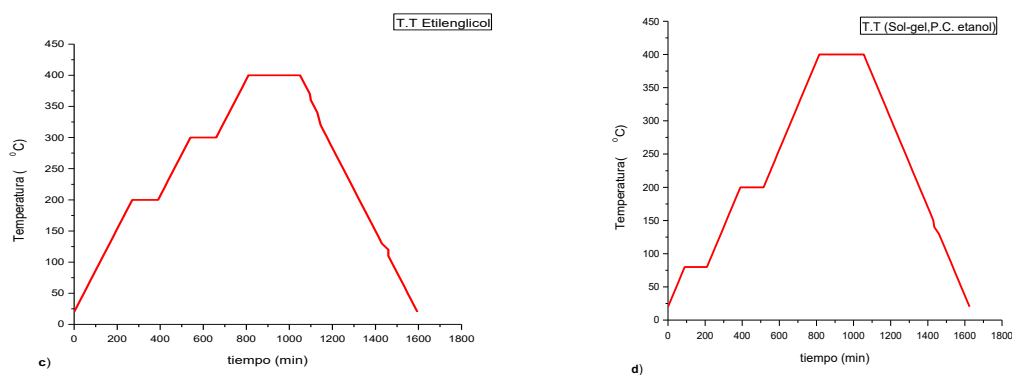


Figura 2.11. Curvas correspondientes a los programas de calentamiento utilizados para obtener el ZnO de interés, considerando los respectivos solventes de síntesis: (a) agua, (b) ácido acético, (c) etilenglicol y (d) etanol.

### *Caracterización estructural y fisicoquímica de los polvos de ZnO sintetizados.*

Obtenidos los polvos cerámicos empleando los métodos de síntesis descritos anteriormente, se procedió a su caracterización fisicoquímica.

**Espectroscopía** En los compuestos sólidos con modos vibracionales activos en el infrarrojo predomina, principalmente, el enlace covalente. Cuando a una molécula diatómica, como sería el caso del ZnO, se irradia con radiación IR, ésta comenzara a vibrar generando un dipolo eléctrico dinámico y por lo tanto un campo eléctrico variable, generando una interacción con la radiación incidente.

Al coincidir la frecuencia de vibración de la molécula con la de la radiación incidente, la molécula entra en resonancia y por lo tanto se presenta una alta absorción de energía, reduciéndose la intensidad de la radiación transmitida.

Las vibraciones de la molécula son dependientes de la temperatura, vibrando en su estado fundamental al cero absoluto pero a la temperatura de trabajo, temperatura ambiente, las frecuencias que presenta el sistema, tanto en el FTIR como en Raman, son múltiplos enteros de la frecuencia fundamental, es decir, sus estados excitados.

Las técnicas de espectroscopía IR y Raman son utilizadas para determinar las frecuencias de vibración en una molécula, siendo técnicas complementarias o sea que se pueden presentar vibraciones activas en el IR pero no en Raman y viceversa. Por ejemplo, la banda vibracional de tensión del CO<sub>2</sub> solo es activa en Raman y la vibracional de flexión es observable en el IR (Alcañis 2003).

### ***Espectroscopia IR con Transformada de Fourier (FTIR).***

**Aspectos generales** Con la técnica de espectroscopia IR se determinan los diferentes modos vibracionales característicos de un material dado, que se hacen evidentes por la interacción del campo eléctrico del haz IR incidente con el campo electrostático asociado a los enlaces atómicos de la sustancia en estudio. Estas oscilaciones corresponden a cambios energéticos propiciados por las transiciones entre los distintos estados vibracionales y rotacionales, (Colthup 1990) que son producidas por la interacción de la luz incidente y los átomos que, al absorber la radiación, entran en resonancia. Los modos vibracionales pueden ser de tensión, cuando la longitud de los enlaces atómicos o iónicos cambian de torsión o de flexión los enlaces modifican sus ángulos. Esta técnica se aplicó, para identificar los diferentes grupos funcionales presentes en las muestras sintetizadas que pueden ser afectados por la composición de los sólidos, su morfología y los defectos presentes en la misma.

**Caracterización de las muestras sintetizadas** Inicialmente se caracterizaron los polvos de ZnO sintetizados por los métodos de precipitación controlada y sol-gel, utilizando diferentes solventes, y finalmente las muestras dopadas con praseodimio.

#### ***Precipitación controlada y sol-gel sin dopante.***

Después de haber aplicado la técnica del infrarrojo con transformada de Fourier al material sintetizado los resultados se ilustran en la figura 2.12(a) y 2.12 (b). De lo que se destacó lo siguiente:

#### ***Precipitación controlada.***

**Solvente agua** La muestra presentó diferentes grupos funcionales. Destacándose la casi nula presencia de la banda funcional O-H ubicada entre el rango de  $3200$  a  $3500\text{cm}^{-1}$ . Otra banda corresponde al grupo funcional OH ubicada en  $\sim 2300\text{cm}^{-1}$  y por último están las bandas C-OH,  $\text{COO}^-$  (frecuencias de tensión) ubicada entre  $1160$  y  $808\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Esto quiere decir que podría existir una alta presencia de defectos superficiales creados por la impureza de  $\text{H}^+$  o  $\text{H}^-$ , defectos que crearán estados energéticos dentro de la banda prohibida (Pawlukojc et al, 2005, pp.2474-2481). La banda llamada huella dactilar (ZnO) es bastante intensa, implicando que hay



alta presencia de este compuesto. Resumiendo el producto sintetizado tiene una mejor pureza de los polvos sintetizados por los dos métodos.

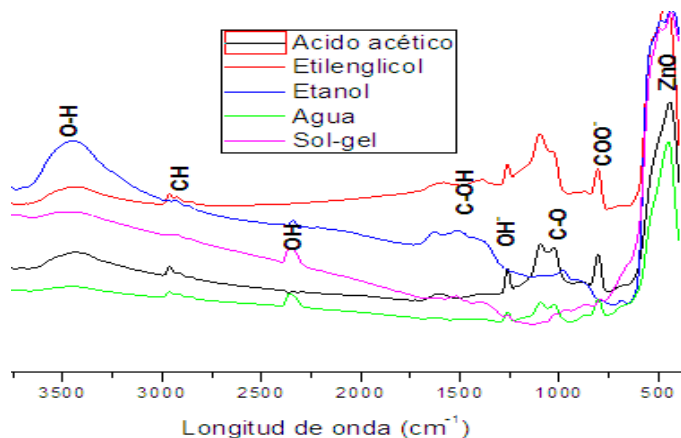
**Solvente ácido acético** El sólido sintetizado presentó diferentes grupos funcionales. Destacándose las más relevantes: O-H, C-H, C-OH, COO<sup>-</sup>. La muestra no presentó la presencia del grupo funcional OH. En general hay una alta presencia de grupos funcionales orgánicos absorbiendo la radiación que incide sobre ellas, entre ellos están los defectos superficiales H<sup>+</sup> o H<sup>-</sup>.

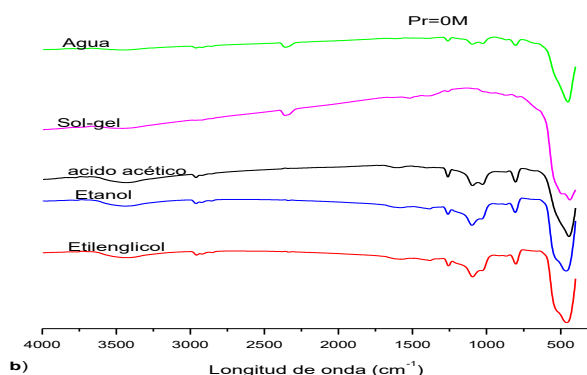
**Solvente etilenglicol** Por ser un alcohol los polvos sintetizados mostraron la presencia de grupos funcionales C-OH, tanto de tensión como de flexión, además hay otras bandas que tienen que ver con enlaces H, que originan defectos superficiales que sembrarán un estado cerca la banda de conducción. El sólido presenta la banda huella dactilar con buena absorbancia.

**Solvente etanol** A pesar que es un alcohol, el solvente utilizado para la síntesis de estos sólidos, presentó muy poca participación, esto pudo haber ocurrido por el prolongado periodo de secado que tuvieron las muestras sintetizadas con este solvente. Tiene una alta absorbancia en la región O-H y del grupo funcional ZnO.

### Sol-gel.

Los polvos sintetizados muestran una mejor pureza comparado con las demás muestras sintetizadas, esto se dedujo de la alta absorbancia que tiene la banda huella dactilar. La radiación que incidió sobre este material en mayor parte del espectrograma fue transmitida, pero hubo una alta absorbancia en la región de  $\sim 480\text{cm}^{-1}$  lo que llevó a que la molécula de ZnO entrara en resonancia.

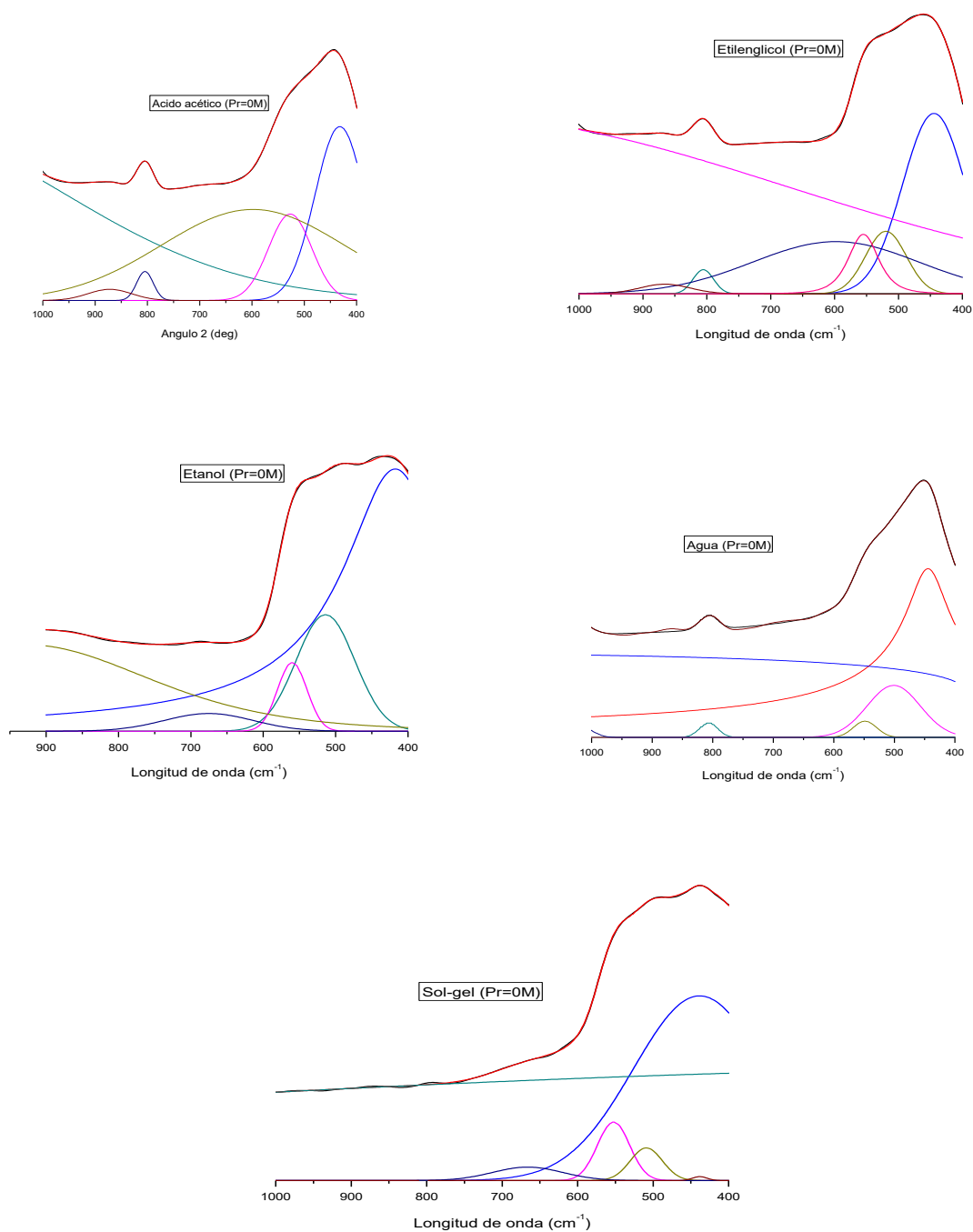




En la Figura 2.12 Espectros IR de las muestras de ZnO sintetizadas en este trabajo, empleando tanto precipitación controlada como sol-gel, en los formatos: (a) absorción y (b) transmisión.

En general los diferentes resultados de los espectros ponen en evidencia el efecto que tiene el solvente y por lo tanto el método utilizado, ante la presencia de los grupos funcionales en cada ensayo realizado. Considerando que las bandas entre  $\sim 1000$  y  $1250\text{cm}^{-1}$  (Figura 2.12 (a)) se pueden asociar a los defectos presentes en el ZnO (He et al, 2006, pp. 2339-2342; Nakomoto 2009), la intensidad de esta cambia apreciablemente al variar el solvente y el método de síntesis. En la Figura 2.17 (a) se han rotulado algunas bandas que podrían corresponder a modos de vibración de grupos funcionales, por ejemplo: C-O, en  $1055\text{cm}^{-1}$  (Aller 1998; Teleb et al, 2004),  $\text{COO}^-$  ubicado en  $815\text{cm}^{-1}$  (Paulokaje et al, 2005; Feo y Aller 2001) y el  $\text{OH}^-$  ubicado en  $1257\text{cm}^{-1}$  (Nandy et al, 1973).

Considerando los defectos estructurales de los sólidos sintetizados por los métodos precipitación controlada y sol-gel con y sin praseodimio (bandas entre  $400$  y  $1000\text{cm}^{-1}$ ), (Figura 2.13) se pudo destacar lo siguiente:



En la Figura 2.13 Espectros IR de las muestras de ZnO sintetizadas empleando tanto precipitación controlada como sol-gel, sin praseodimio (defectos estructurales)

.En la figura 2.13 se destaca la zona del espectro IR entre 400 y 1000cm<sup>-1</sup> porque en esta región se encuentran, principalmente, bandas correspondientes a los modos vibracionales del cinc, asociados a cambios estructurales del mismo. Se deconvolucionó para conocer más detalles

de la misma. En esta zona se encontró que los polvos sintetizados tienen diferentes defectos estructurales que dependen del método de síntesis así como del solvente que se sintetizó.

### *Precipitación controlada con dopante.*

Las muestras de ZnO dopadas con Pr, concentraciones de 0; 0.03 y 0.05M, presentaron algunas diferencias en sus espectros IR tal como se evidencia en la Figura 2.14

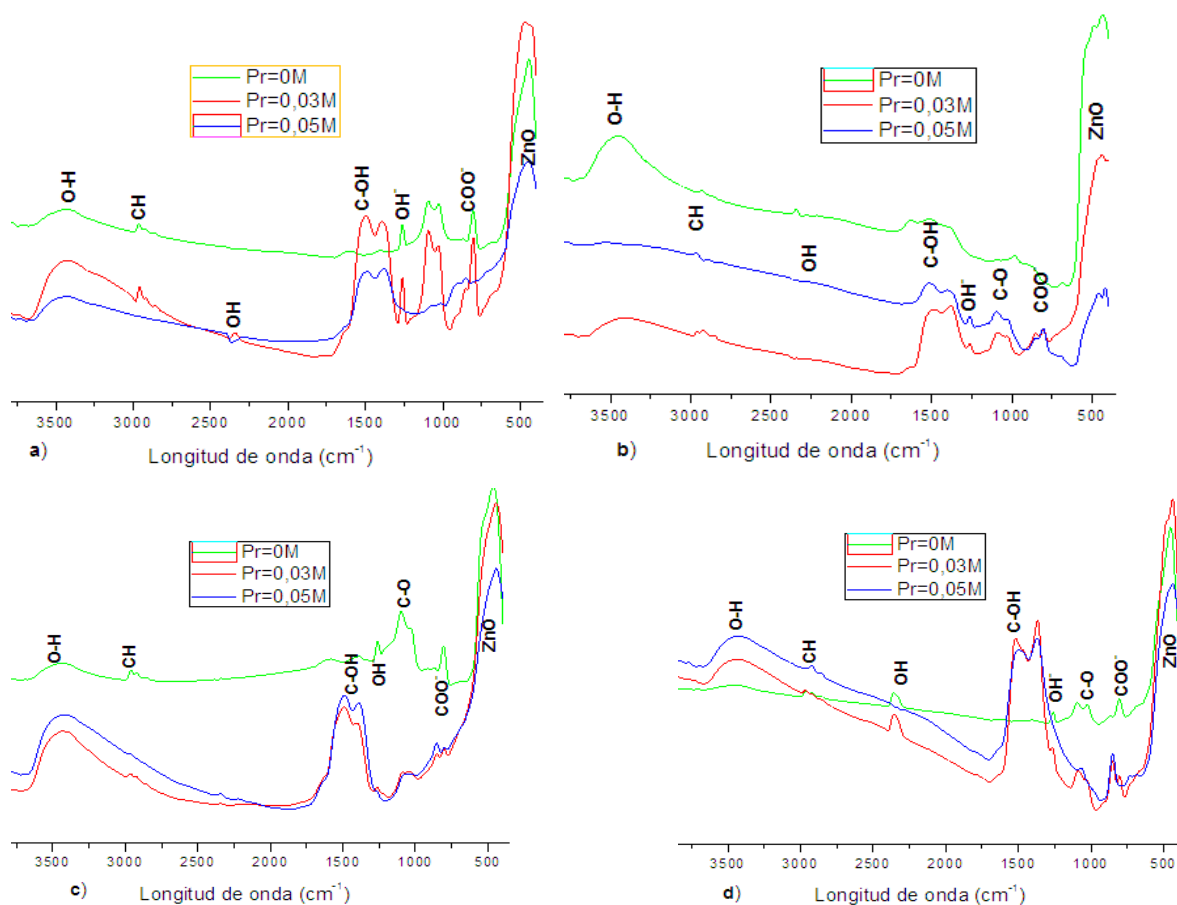


Figura 2.14. Espectros IR de muestras de ZnO dopadas con praseodimio (diferentes concentraciones), sintetizadas por el método de precipitación controlada empleando diferentes solventes: (a) ácido acético, (b) etanol, (c) etilenglicol y d) agua, tratadas a 400°C.

Las muestras sintetizadas con solvente ácido acético al entrar a formar parte de la estructura cristalina del ZnO el dopante, la banda vibracional O-H (alrededor de  $1257\text{cm}^{-1}$ ) incrementa su absorbancia pero desaparece cuando la concentración es de 0.05M, surgieron los grupos funcionales OH, C-H y C-OH. Otra información importante es la el grupo funcional  $\text{COO}^-$  que incrementó su absorbancia cuando la concentración de praseodimio es de 0.03M, pero desapareció cuando la concentración fue de 0.05M. En lo que respecta a la zona de la huella

dactilar donde se determina la presencia de los defectos estructurales locales del cinc, a mayor concentración del dopante mayor es la existencia de estos (Figura 2.14 (a)).

Con respecto a la Figura 2.14 (b), el grupo funcional O-H disminuye su intensidad a medida que el ion foráneo incrementa su concentración, incrementa la absorbancia del grupo funcional C-HO.

En cuanto a las muestras con solvente etilenglicol (Figura 2.14 (c)), la banda correspondiente al grupo funcional O-H, la absorbancia crece a medida que la concentración del praseodimio incrementa. Además se ve que surgen los grupos funcionales ante la presencia de del ion dopante y disminuye la intensidad de los grupos funcionales C-OH y COO<sup>-</sup>. En cuanto a la zona de defectos estructurales locales del ZnO al formarse la estructura cristalina ZnO-Pr aumenta la cantidad de estos defectos.

La figura 2.14(c) muestra los espectrogramas de las muestras sintetizadas por precipitación controlada solvente agua, de ella se deduce lo siguiente: La presencia del Pr incrementa la absorción de la banda O-H. Los grupos funcionales C-OH (Alrededor de  $1400\text{cm}^{-1}$ ) muestran su presencia que indicaría temperaturas de calentamiento superiores a las que se realizó el tratamiento térmico para estos materiales, y por último la mayor presencia de los defectos estructurales es cuando el dopante posee una concentración de 0.03M.

### ***Muestras dopadas obtenidas por sol-gel.***

En la Figura 2.15 se muestran los espectros IR de las muestras de ZnO, sin y con diferentes concentraciones de praseodimio.

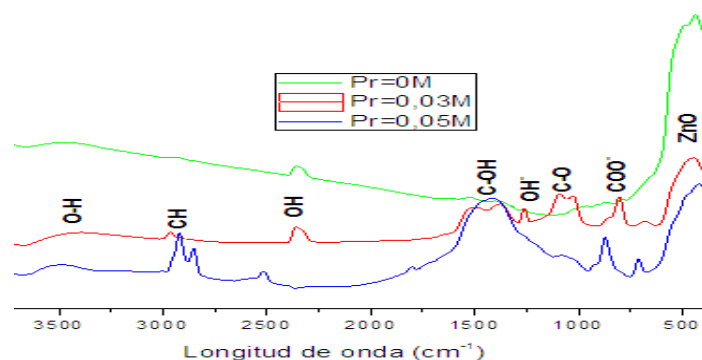


Figura 2.15. Espectros IR correspondientes a muestras de ZnO sin y con Pr, sintetizadas por sol-gel y tratadas térmicamente a  $400^{\circ}\text{C}$ .

En el espectro IR de las muestras sintetizadas por sol-gel (Figura 2.19) se vuelve a evidenciar la presencia de los grupos carboxilos (alrededor de  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) y la presencia de los defectos (entre  $\sim 1000$  y  $1250\text{ cm}^{-1}$ ) que corresponden a los defectos superficiales correspondientes a los ( $\text{H}^+$  y  $\text{H}^-$ ), recordando que este defecto tiene una baja energía de formación, por tal motivo su importancia en esta investigación, que tiene que ver con la presencia en las muestras que contienen praseodimio. También se observan que a mayor concentración de praseodimio menor es la transmitancia en la región alrededor de  $1400\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la existencia del grupo funcional C-OH.

### ***Espectroscopía Raman.***

***Aspectos generales.*** Esta técnica permite analizar la luz dispersada por la molécula, después de interactuar con ella. Por ser una colisión cuasi elástica, el fotón se refleja prácticamente con la misma energía y frecuencia; un pequeño porcentaje de la energía del fotón, al chocar, es transferida a la molécula y ésta comienza a vibrar en un estado superior o excitado (Alcañis 2003).

En un espectro de Raman se consideran tres frecuencias o líneas importantes: Una línea central con frecuencia igual a la luz dispersada, otra a la derecha con frecuencia superior a la del fotón asociada a la vibración de un estado excitado (línea anti-Stokes) y una tercera a la izquierda de la central, con menor frecuencia, correspondiente a la molécula vibrando en su estado fundamental (línea Stokes) (Alcañis 2003).

Las líneas correspondientes a la radiación Raman, por solo poseer el 1% de la radiación dispersada son débiles (0,001% de la luz incidente). Para el caso concreto de la estructura del ZnO tipo wurtzita, con 4 átomos por cada celda (grupo puntual  $C_{6v}$ ), presenta 12 ramas de modos fonónicos.

De acuerdo a la teoría de grupo, 9 zonas de modos fonónicos ópticos centrados corresponde a la representación irreducible  $\Gamma^{\text{opt}} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$  tal que los modos con simetría E son doblemente degenerados.

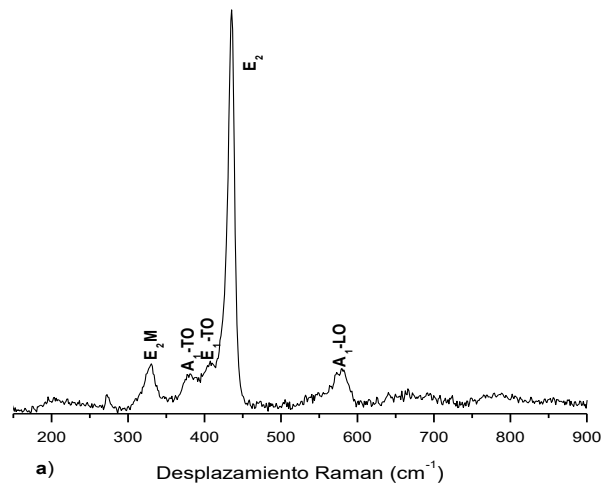
Los modos polares  $A_1$  (desplazamientos atómicos a lo largo del eje “c” - axial) y  $E_1$  (desplazamiento atómico perpendicular al eje “c”- planar) son activos tanto en Raman como en IR y se dividen en modos ópticos transversales (TO) y longitudinales (LO).

Los dos modos  $E_2$  son solo activos en Raman y los modos  $B_1$  no son activos ni en Raman ni en IR (modos “silenciosos”).

En general, aunque su ubicación en el espectro puede cambiar por defectos de polarización electrónica generados por orientaciones del cristal y por disminución del tamaño del mismo, ellos se encontrarían en:  $E_2$  -99 $\text{cm}^{-1}$ ,  $E_2^{(2)} - E_2^{(1)}$  (pico multi-fonónico) -333 $\text{cm}^{-1}$ ,  $A_1(\text{TO}) - 378\text{cm}^{-1}$ ,  $E_1(\text{TO}) - 410\text{cm}^{-1}$  y  $E_2(2) - 438\text{cm}^{-1}$ ; cuando existen defectos en las muestras aparecen los modos  $A_1(\text{LO})$  y  $E_1(\text{LO})$ , entre 500 y 600 $\text{cm}^{-1}$  (Willander 2014, pp 70- 749).

### *Caracterización de las muestras sintetizadas*

Ya que la caracterización con espectroscopía Raman, de las muestras de ZnO sintetizadas en este trabajo, se realizó a condiciones ambientales era de esperar que la mayoría de las vibraciones ópticas ocurriera en el estado fundamental presentándose, principalmente, dispersión tipo Stokes; las líneas Stokes tienen mayor intensidad que las anti-Stokes.



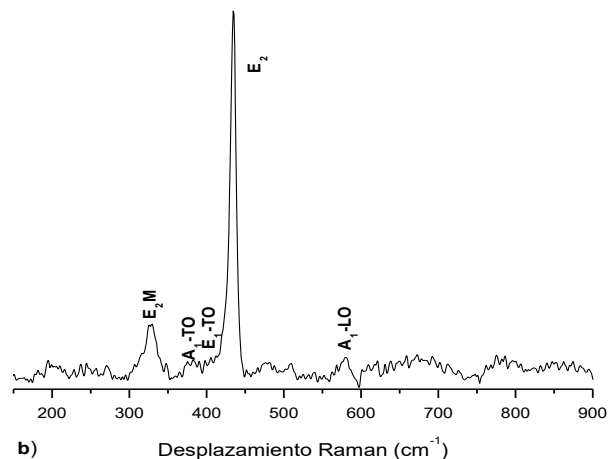


Figura 2.16. Espectros Raman correspondientes a muestras de ZnO sintetizadas por precipitación controlada usando como solventes (a) agua y (b) Etilenglicol.

En la Figura 2.16 se indican los espectros de muestras de ZnO sintetizadas por precipitación controlada usando agua y etilenglicol evidenciándose el efecto que tiene el proceso de síntesis sobre las características de las mismas.

En estos espectros se pueden ver los picos correspondientes a diferentes modos vibracionales, destacándose el ubicado a  $\sim 438 \text{ cm}^{-1}$  (modo  $E_2$ ), modo atribuido a un fonón óptico no polar de la fase wurtzita del ZnO (Krunks and Dedova 2006, pp. 1157). Además están presentes el modo multi-fonónico, ubicado en  $328 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_2M$ ), el  $A_1$  (TO) a  $380 \text{ cm}^{-1}$ , y es más evidente el modo  $E_1$  (TO),  $409 \text{ cm}^{-1}$ , en la muestra obtenida en agua.

En cuanto a la presencia de defectos en las muestras, el pico ubicado a  $579 \text{ cm}^{-1}$ , es más intenso en la sintetizada en agua indicando gran presencia de los mismos en este sólido, más que en la muestra obtenida en etilenglicol. Se aplicó esta técnica de caracterización para los dos que se muestran porque son los más relevantes en la absorción luminiscente por debajo del rojo. Esto quiere decir que los espectro FTIR presentaron gran diferencia en la absorbancia.



### ***Difracción de rayos X (DRX).***

***Aspectos generales.*** Propiedades físicas como eléctricas, ópticas y catalíticas, por ejemplo, están determinadas por la preferente organización tanto de los átomos en los planos cristalinos como de estos en la estructura cristalina (Bandyopadhyay et al, 2012, pp. 83-91).

La técnica DRX además de brindarnos esta información, permite determinar el grupo especial cristalográfico a que corresponde un material sintetizado.

En la técnica de difracción de rayos x se hace incidir un haz de rayos x sobre la muestra, normalmente sólida, para que el haz de luz interactúe elásticamente con los iones que conforman la red cristalina. El haz dispersado contiene información de lo que encontró durante el recorrido de su camino óptico como: ubicación de los centros dispersores (los átomos o iones), mayor o menor ordenamiento de los mismos, presencia de diferentes fases cristalinas, defectos, etc.

Los rayos dispersados o reflejados por cada átomo o ion de la red se puede considerar como una “nueva fuente que emite ondas”, con una misma frecuencia, pero desde diferentes posiciones, condición suficiente para que se generen patrones de interferencia.

Los átomos que están separados una distancia del mismo orden de la longitud de onda excitadora, manteniendo una prioridad espacial, se convierten en una rendija tridimensional de difracción que favorece el fenómeno de interferencia que cumple con la ley de difracción de Bragg (Jagadish and Peraton 2006).

El difractograma de rayos X de una muestra, normalmente sólida, consta de un conjunto de picos (interferencia constructiva) cuya intensidad y separación contienen información tanto de la naturaleza química de los centros dispersores (átomos o iones) como de su distancia de separación y ordenamiento en la estructura (Azaroff 1968). Por tanto, si entre estos planos hay algún defecto puntual, intrínseco o extrínseco y defectos lineales y superficiales, entre otros, el difractograma de rayos X se modificará con respecto al difractograma patrón (cristal perfecto).

### ***Caracterización con DRX de las muestras sintetizadas.***

Las muestras de ZnO, sin y con praseodimio, sintetizadas en este trabajo, se caracterizaron con DRX y los resultados más relevantes se indican a continuación.

**Precipitación controlada y sin dopante** En la Figura 2.21 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a muestras de ZnO sintetizadas por el método de precipitación controlada empleando diferentes solventes y por el método de sol-gel.

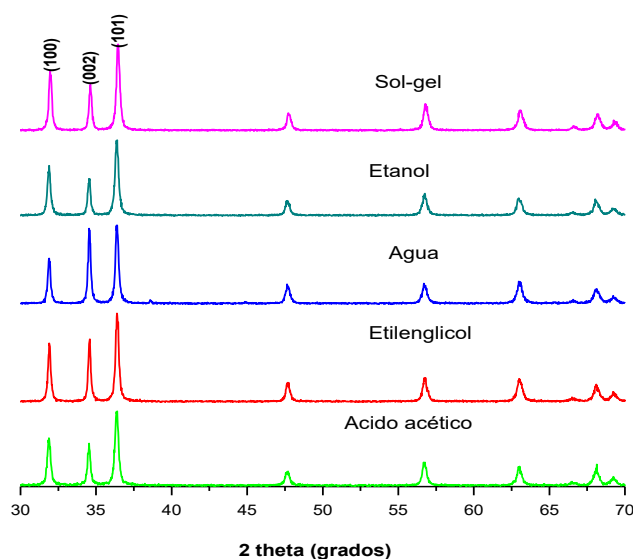


Figura 2.17. Comparación de los diferentes difractogramas de rayos X correspondientes a sólidos obtenidos por precipitación controlada, usando diferentes solventes y por el método sol – gel, tratadas a 400°C.

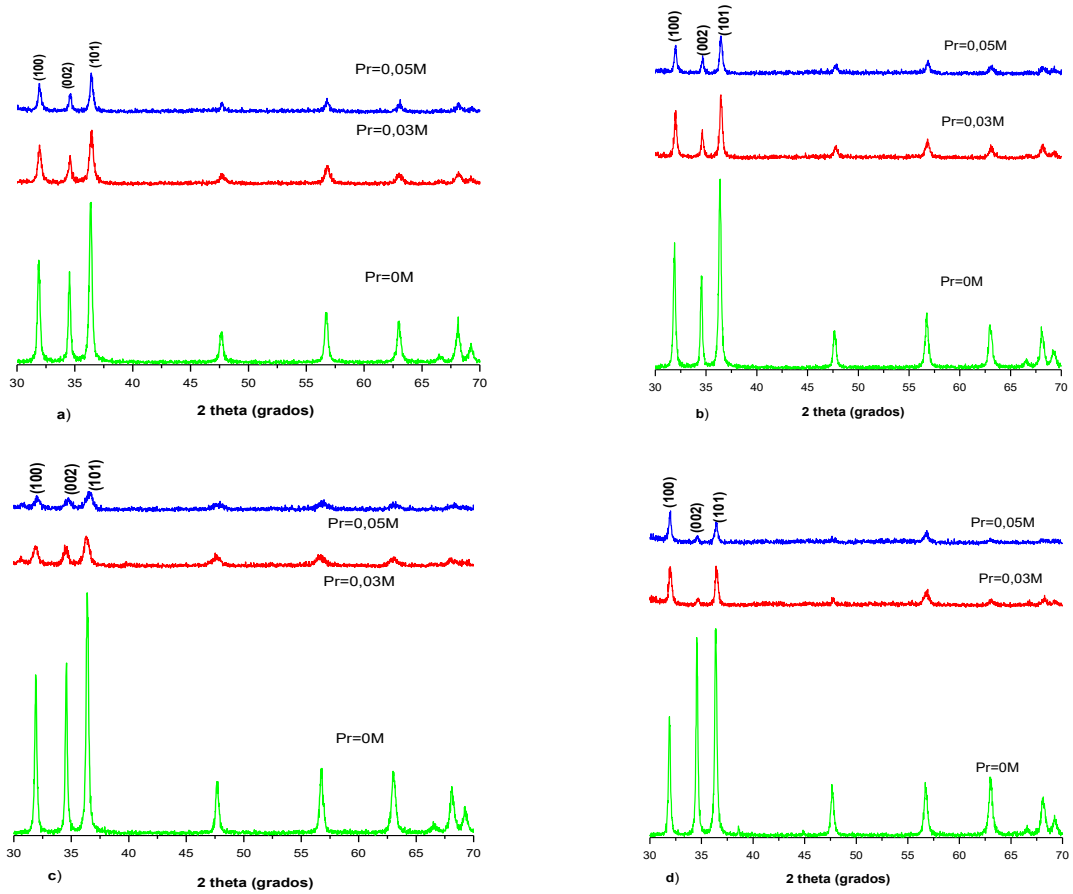
Todos los difractogramas de ZnO de la Figura 2.21, al compararlos con la base de datos PDF-2 2004 (International centre for Diffraction Data- PDF 2004) (Acosta 2014) presentan una cristalización tipo wurtzita y no aparece otra fase o compuesto cristalino. La nitidez de los picos indica que las muestras están bien cristalizadas.

Una diferencia a resaltar, en los difractogramas, es la intensidad del pico relacionado con los planos (002) es mayor en las muestras sintetizadas en agua y etilenglicol, con intensidad similar (agua) o muy cercana (etilenglicol) a la del pico (101). Esto indica que, en estas muestras, se presentó un crecimiento preferencial que ocasionó el aumento de la intensidad del pico (002), condición que se puede reflejar en la morfología de las partículas.

**Sol-gel sin dopante** El difractograma de la muestra de ZnO sintetizada por sol-gel se encuentra en la comparación con los difractogramas correspondientes a las muestras sintetizadas por precipitación controlada, usando diferentes solventes, también presentó una estructura tipo wurtzita (PDF-2 2004), bien cristalizada, y no se presentan cambios apreciables entre los

diferentes difractogramas de las muestras sintetizadas por diferente método y/o usando distinto solvente.

*Muestras de ZnO dopadas con Pr.*



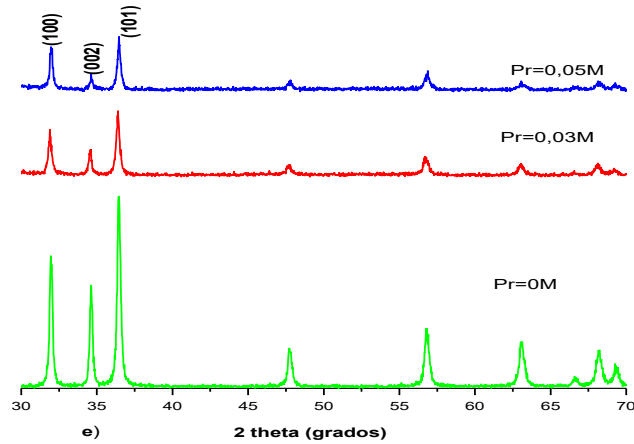


Figura 2.18. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras de ZnO, sin y con Pr en diferentes concentraciones, obtenidas por precipitación usando diferentes solventes: (a) ácido acético, (b) etanol, (c) agua, (d) etilenglicol, y por sol-gel (e), sólidos tratados a 400°C.

Comparando los difractogramas de la Figura 2.22 con los patrones se encuentra que la fase cristalina predominante en ellos es el ZnO tipo wurtzita (PDF-2 2004). Además, al adicionar el Pr, las muestras no cristalizan de forma adecuada como sucede con el ZnO puro, tal como se ilustra en la Figura 2.23 para los sólidos sintetizados en etanol o sea que el praseodimio, en este caso, estaría dificultando la cristalización del material y favoreciendo, además, el crecimiento estructural del sólido en ciertas direcciones.

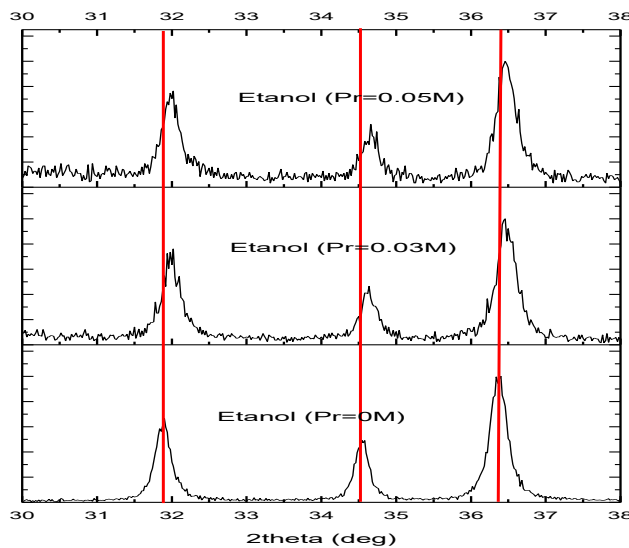


Figura 2.19. Difractogramas de rayos X de sólidos sintetizados por precipitación controlada, usando etanol, tratados térmicamente a 400°C.

Por otro lado, se observa que para las muestras dopadas se presenta una protuberancia al pie del pico (100), a menores ángulos, que crece a medida que el porcentaje de praseodimio se incrementa.

De los datos de DRX se puede obtener más información sobre las muestras de ZnO sin y con dopante. Se puede determinar, por ejemplo, si con la adición del praseodimio se forma una solución sólida observando el desplazamiento de la posición de los picos en los respectivos difractogramas, como se ve en la Figura 2.19.

En general se presentó un desplazamiento de los picos relacionados con las familias de planos cristalinos (hkl), lo que indica que el praseodimio se introduce en la estructura del ZnO y la deforma, tanto que impide una buena cristalización de la misma, tal como se indica en la Figura 2.19 para las muestras sintetizadas por precipitación en etanol.

Por lo tanto, de acuerdo a este resultado, se puede considerar que en el sistema ZnO – Pr se conformaría, principalmente, de soluciones sólidas con base en la estructura wurtzita del ZnO. Además, es posible que se forme otra estructura en el sólido, por el momento amorfa, tal como lo indica el lomo o protuberancia previa al pico (100) en la Figura 2.18.

Otra información que se puede obtener de los datos de difracción de rayos X es el del tamaño de cristalito del ZnO sintetizado. Para determinar este valor se debe aplicar la fórmula de Dbye-Scherrer:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2.3)$$

En donde  $K = 0,9$ ;  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X incidentes (que para este caso  $\lambda = 1,5402 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  el ancho de cada pico del difractograma a una altura media (en radianes) y  $\theta$  ángulo de dispersión (recordar en el difractograma se da la intensidad en función de  $2\theta$ ).

Los resultados de los cálculos, utilizando la fórmula de Scherrer, se indican en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Tamaño de cristalito de muestras de ZnO sintetizadas por precipitación controlada, usando ácido acético y agua, sin y con praseodimio. El valor se determinó empleando la fórmula de Scherrer.

Muestra	Pr(M)	$\theta$ (deg)	$d(\text{Å})$	(hkl)
Ac.	0	15,954	356,299	(100)
Acético	0	17,260	298,941	(002)
	0	18,187	270,445	(101)
	0.03	15,977	232,395	(100)

	0.03	17,291	233,993	(002)
	0.03	18,234	225,429	(101)
	0.05	15,962	267,041	(100)
	0.05	17,314	269,126	(002)
	0.05	18,210	270,478	(101)
Agua	0	15,954	314,381	(100)
	0	17,283	358,774	(002)
	0	18,187	360,590	(101)
	0.03	15,977	232,395	(100)
	0.03	17,329	256,332	(002)
	0.03	18,210	235,198	(101)
	0.05	15,977	314,418	(100)
	0.05	17,306	358,820	(002)
	0.05	18,210	208,060	(101)

Analizando los valores que se indican en la tabla 2.1, se puede concluir que el valor de tamaño de cristalito es distinto considerando diferentes direcciones cristalográficas; el cristalito era asimétrico, esto quiere decir que, presentaría deformaciones diferentes en las distintas direcciones cristalográficas.

Además, utilizando como solvente ácido acético el tamaño de cristalito sería menor, salvo en la dirección relacionada con el pico (100). Por otro lado, el introducir praseodimio en la estructura del ZnO ocasionó una reducción en el tamaño de cristalito, independiente de la naturaleza del solvente, resultado que es coherente con la falta de cristalización de las muestras que contienen praseodimio, tal como lo ilustra la Figura 2.18.

Tabla 2.2. Tamaño de cristalito de muestras de ZnO sintetizadas por sol-gel, sin y con praseodimio, valor determinado usando la fórmula de Scherre.

Muestra	Pr (M)	$\theta$ (deg)	$d(\text{Å})$	(hkl)
Sol-gel	0	15,977	254,528	(100)
	0	17,306	299,016	(002)
	0	18,210	318,210	(101)
	0.03	15,931	314,345	(100)
	0.03	17,283	269,081	(002)
	0.03	18,180	300,478	(101)
	0.05	15,977	314,418	(100)
	0.05	17,306	384,450	(002)
	0.05	18,210	318,210	(101)

En la tabla 2.2 se indican los valores de tamaño de cristalito correspondiente a muestras de ZnO sintetizadas por sol-gel, sin y con praseodimio. Comparando los valores de las tablas 2.1 y 2.2 se observa que el ZnO obtenido por sol-gel tiene un tamaño de cristalito diferente al de los sólidos sintetizados por precipitación controlada. Para la muestra obtenida por sol-gel, la incorporación del praseodimio en la estructura del ZnO no afecta de manera apreciable el tamaño de cristalito, salvo cuando se considera el pico (002) de la muestra con 0,05M de Pr (38.4 nm). Nuevamente, los datos de la tabla 2.2 indican que la forma del cristalito es asimétrica, con deformaciones en su estructura.

## **Morfología**

**Aspectos generales** Con los resultados de los difractogramas DRX y FTIR obtenidos de los diferentes sólidos sintetizados por rutas químicas precipitación y sol-gel con y sin praseodimio, se procedió a hacerle un análisis superficial de las partículas de ZnO, utilizando MEB, que determinaría su morfología, topografía y composición de los sólidos sintetizados.

La muestra previamente preparada (polvos que sean conductores de la corriente eléctrica), es bombardeada por un fino haz de electrones, acelerado con energías de excitación que van desde 0.1kV hasta 30kV, que se desplazan sobre la superficie de la muestra realizando un barrido con trayectorias lineales paralelas.

Después de interactuar con la muestra se puede determinar información importante, que fijaría las propiedades fisicoquímicas de la muestra, almacenadas en las imágenes de alta resolución que se muestran a continuación.

### ***Caracterización de las muestras sintetizadas***

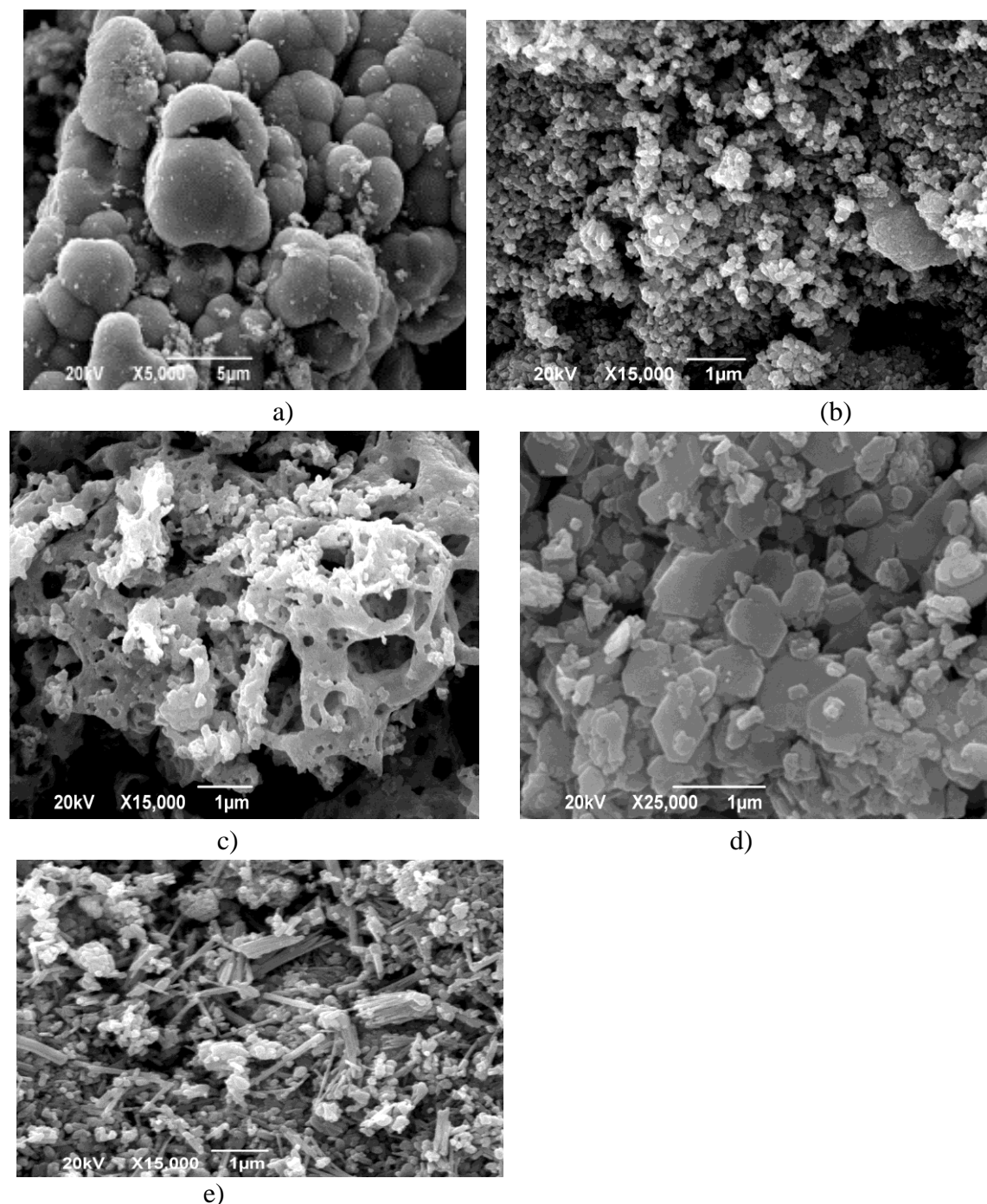
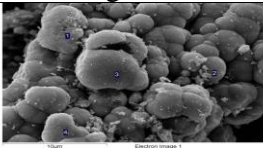
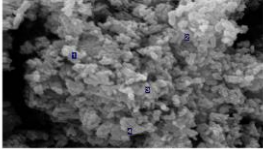
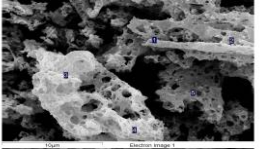
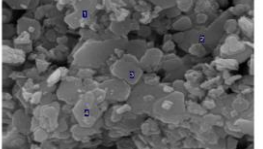
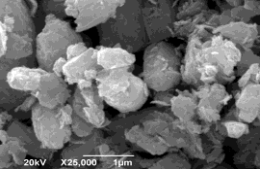
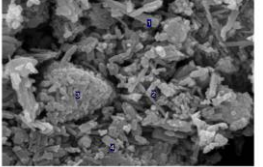


Figura 2.20. Micrografías obtenidas con MEB de sólidos sintetizados por precipitación controlada, usando como solvente: (a) ácido acético, (b) etanol, (c) etilenglicol y (d) agua, y sol-gel (e) sin dopar y tratadas a 400°C.

Las micrografías que se muestran en la Figura 2.25, se aprecia las diferentes formas de las nanopartículas que se obtuvieron por un mismo método y con diferente solvente, así como para el sólido sintetizado por sol-gel.

Tabla 2.3. Micrografías de MEB donde se especifica el promedio y aumento, así como el aumento. Todas ellas tomadas con un voltaje de 20kV.



Muestra	Morfología	Tamaño	% de Zn	% de O	% de Pr
PC Ácido acético		X5000 Aumento  5µm	Promedio 82,4	Promedio 17,6	
PC Etanol		X25.000 Aumento  1µm	Promedio 82,55	Promedio 17,45	
PC Etilen- glicol		X15000 Aumento  1µm	Promedio 75,35	Promedio 24,65	
PC Agua		X25000 Aumento  1µm	Promedio 75,45	Promedio 24,51	
PC Agua		X 25000 Aumento  1µm	Promedio 43,46	Promedio 27,62	Promedio 28,91
Sol-Gel		X25000 Aumento  1µm	Promedio 84,91	Promedio 15,09	

Los polvos de ZnO sintetizados por rutas químicas que tienen menor tamaño de partícula superficial son los sintetizados por el método sol-gel, pero para un mismo método de síntesis (precipitación controlada) y diferente solvente, el que presentó menor tamaño de partícula superficial fue el que se sintetizó con solvente etanol.

Las micrografías que se obtuvieron con MEB para los polvos sintetizados por rutas químicas sin praseodimio que evidenciaban su diferente morfología, para determinar que el dopante también variaría esta propiedad superficial, se le hizo la misma prueba al sólido sintetizado por precipitación controlada solvente agua con Pr= 0.03M, dando como evidencia los resultados que se muestran en la tabla 2.3. En él no solo se ve el cambio de forma si no el efecto que produjo en los porcentajes de cada ion en la red cristalina superficial de la nanopartícula sintetizada.

### **Capítulo III**

#### **Propiedades Ópticas del ZnO.**

Al considerar las propiedades ópticas de los semiconductores, en nuestro caso del ZnO, se debe tener en cuenta la evolución de las propiedades de la materia al pasar de los átomos (estados discretos de energía) a un conjunto de átomos conformando una estructura cristalina ordenada (bandas de energía), cambios que se pueden describir en términos de dos etapas: del átomo al clúster de átomos y de éste al cristal (Gaponenko 1998). Al pasar de macro a micro o incluso a nanopartícula, las propiedades pueden ser descritas en términos del tamaño y la morfología de la partícula.

Desde el punto de vista del estado sólido, las nanopartículas son un tipo de estructura de baja dimensionalidad donde la simetría translacional ha sido totalmente rota y solo un número finito de electrones y huecos pueden ser creados en su interior, esto ocasiona que conceptos como gas electrón y cuasi-momentum no serían aplicables a los nanocristales. Por otro lado, el número finito de átomos en las nanopartículas pueden promover una variedad de fenómenos fotoinducidos persistentes, fotofísicos y fotoquímicos, que pueden no ocurrir en los sólidos. Es así que las nanopartículas pueden presentar espectros anchos, tanto de absorción como de emisión, debido a la distribución de tamaño de partículas, concentración de defectos, fluctuaciones de forma, etc. Esto ha motivado a realizar un estudio sistemático de las propiedades ópticas de las nanopartículas semiconductoras, estimulado por los avances en las aproximaciones de confinamiento cuántico y las propiedades que se derivan de esta condición.

Las técnicas de espectroscopia UV-visible y fotoluminiscencia (FL), brindan información valiosa sobre los estados de defectos superficiales que afectan las propiedades ópticas del material. La superficie de las nanopartículas está compuesta por una gran porción de átomos de baja coordinación que afectan la estructura de bandas del material, en este caso del ZnO. Estos átomos superficiales de baja coordinación modifica la estructura electrónica del semiconductor, creando nuevos niveles de energía (estados superficiales o estados en el gap) dentro de la banda prohibida (banda gap), estados que son más abundantes en las nanopartículas por la alta

proporción de sitios superficiales de baja coordinación que ellas presentan. Estos estados son de particular importancia cuando las nanopartícula son irradiadas con radiación electromagnética.

Normalmente, cuando un semiconductor absorbe un fotón con una energía mayor a la energía de la banda prohibida, se promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción creándose un hueco ( $h^+$ ) en la primera; el electrón en la banda de conducción y el hueco en la banda de valencia permanecen enlazados débilmente, debido a una atracción electrostática, generando una cuasi-partícula denominada excitón. La presencia de los estados superficiales en el gap puede alterar el tiempo de vida y la presencia de recombinaciones de relajación de los excitones afectando, por ejemplo, la reactividad de las mismas.

Hay un caso muy ilustrativo en donde quedaron atrapadas cargas negativas en los niveles energéticos ubicados debajo del borde de la banda de conducción (defectos “shallow”) del  $TiO_2$ , condición que favoreció un largo tiempo de vida media de las mismas y por lo tanto facilitó la reacción de las nanopartícula con el agua y el oxígeno disuelto para generar especies reactivas de oxígeno (ROS por sus siglas en inglés).

Después de usar las técnicas de UV-vis y fotoluminiscencia (FL) a los polvos sintetizados en este trabajo, por los métodos sol-gel y precipitación controlada, los resultados muestran una apreciable variación del comportamiento de los sólidos dependiendo del método de síntesis empleado. Las bandas FL obtenidas para el ZnO sin dopante se encuentran entre el infrarrojo cercano (NIR por sus siglas en inglés) y el rojo, aunque también se observaron bandas en la zona anaranjada, amarilla y verde. Al adicionarle el dopante, el praseodimio, modificó apreciable de las propiedades ópticas de los sólidos. Según la literatura, el praseodimio genera estados energéticos dentro del gap que se podrían comportar como trampas para un exciton libre existente en el sistema y propiciar relajación del mismo con la emisión de luz con frecuencias comprendidas entre la región del NIR y parte del rojo, como se comprobó al aplicar el ensayo de fotoluminiscencia a polvos de ZnO dopados con praseodimio, tal como se indicará más adelante.

Por otro lado, los resultados de espectroscopia de absorción UV-visible también reiteraron el efecto del método de síntesis, sol-gel o precipitación controlada en diferentes solvente, sobre el comportamiento de las muestras analizadas, tal como se indica a continuación.

## Espectroscopia de absorción UV visible.

**Aspectos generales** Es una técnica que nos permite determinar y caracterizar biomolecularmente un compuesto. La técnica consiste en excitar una muestra con un haz de luz que contiene radiación de diferentes frecuencias: ultravioleta; visible y rojo cercano. Ondas electromagnéticas con estas frecuencias, al ser absorbidas por la muestra, son capaces de excitar un modo vibracional de un grupo funcional del sistema. Un átomo posee orbitales atómicos que al unirse para conformar una molécula se combinan para dar origen a un orbital molecular, los cuales son denotados por  $\pi$ ,  $\sigma$  y  $\eta$ .

Cuando el sistema absorbe radiación con cierta frecuencia lumínica se excitan los electrones ubicados en estos orbitales, pasando a  $\pi^*$  o  $\sigma^*$ ; adquiriendo una mayor energía que los electrones en los orbitales no excitados.

Las moléculas excitadas por la radiación, al absorber esta frecuencia, presentan transiciones electrónicas que puede ser determinada usando espectroscopia UV- vis. Ya que estas transiciones son características de cada molécula, permiten identificar grupos funcionales con base en la frecuencia y eficiencia con que la molécula puede absorber una radiación determinada, acción dependiente de su estructura electrónica.

El tipo de enlace molecular presente definirá la longitud de onda de la radiación que absorbe; así, por ejemplo, para enlaces dobles y triples se absorbería radiación de longitudes de onda pequeño (UV): el C=O absorbe radiación de  $\lambda=187$  nm, que propicia el paso de un electrón excitado del estado  $\pi$  a  $\pi$ .

Aunque normalmente la espectroscopia de absorción UV-Vis no se utiliza para caracterizar materiales, la que se usa es la denominada espectroscopia de reflectancia difusa, en este trabajo se empleó esta técnica para tratar de visualizar su potencial uso en el estudio de las propiedades ópticas de las nanopartículas, considerando la naturaleza de las mismas.

Ya que las nanopartículas sintetizadas presentaron tamaños menores a 100 nm, al interactuar con la radiación UV y visible ( $>$  a 200nm), deben presentar un importante proceso de absorción de la radiación que incide sobre ellas y por lo tanto, con el espectro que se obtiene, se podría determinar si las transiciones electrónicas ocurren entre las bandas de energía de los sólidos,

entre orbitales localizados sobre los átomos o iones, entre orbitales localizados y bandas y/o estas transiciones involucran a los defectos (Tony West 1999).

**Caracterización de las muestras sintetizadas.** Para obtener la muestra con esta técnica de caracterización, se maceraron los polvos sintetizados antes de dispersarlos en agua destilada, en concentraciones milimolares determinadas en ensayos previos. La dispersión de cada muestra se realizó meticulosamente cuidando que no se presente floculación.

Esta suspensión se vertió en una celda de cuarzo que se colocó en el porta muestra del espectrofotómetro para registrar su espectro correspondiente. Obtenido el espectro, este se deconvolucionó para determinar el tipo de transiciones electrónicas que pudieron ocurrir en las nanopartículas por la incidencia de la radiación UV-Vis.

Este proceso generó una serie de curvas gaussianas de intensidad y ancho a la altura media variable (FWHM), centradas en lugares específicos, valores característicos que se utilizaron para obtener la información de interés. En los espectros se mostrará: los espectros generales (línea negra) y una gaussiana (línea roja) correspondiente a transiciones de banda a banda.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para los diferentes sólidos sintetizados.

#### ***Sólidos obtenidos por precipitación controlada, sol-gel (sin dopar).***

En la Figura 3.1 se muestran los espectros de absorción de UV-Vis correspondientes a las muestras sintetizadas por rutas químicas, precipitación controlada y sol-gel sin praseodimio. Aunque normalmente estos espectros se presentan en función de la longitud de onda, en este trabajo se presentan en función de la energía correspondiente ( $E=hc/\lambda$ ) ya que son los valores de este parámetro los que se consideran para el análisis de las gráficas.

En general, los espectros presentaron un comportamiento muy parecido (Figura 3.1 (f)) pero al realizar la deconvolución de los mismos, aparecen diferencias que se deben al diferente método de síntesis empleados (precipitación y sol-gel) o solvente utilizado (ácido acético, agua, etilenglicol o etanol); existe una banda característica común centrada en  $E \approx 3,3\text{eV}$  ( $\lambda = 346.45\text{nm}$  que corresponde a la línea roja) que está relacionada con transiciones electrónicas de la banda de conducción a la banda de valencia correspondiente al valor del ancho de la banda prohibida (“band gap”) reportada en la literatura ( $\sim 3.4\text{eV}$ ).

El espectro UV-Vis obtenido para cada muestra sintetizada (sin praseodimio), después de realizar la deconvolución (ver Figura 3.1), mostró que la banda (gaussiana) en los espectros (línea negra) está relacionada con el gap de la energía del ZnO, varía sus características ópticas dependiendo del método de síntesis y solvente empleado para su obtención. En la tabla 3.1 se indican las características de esta banda para todas las muestras analizadas.

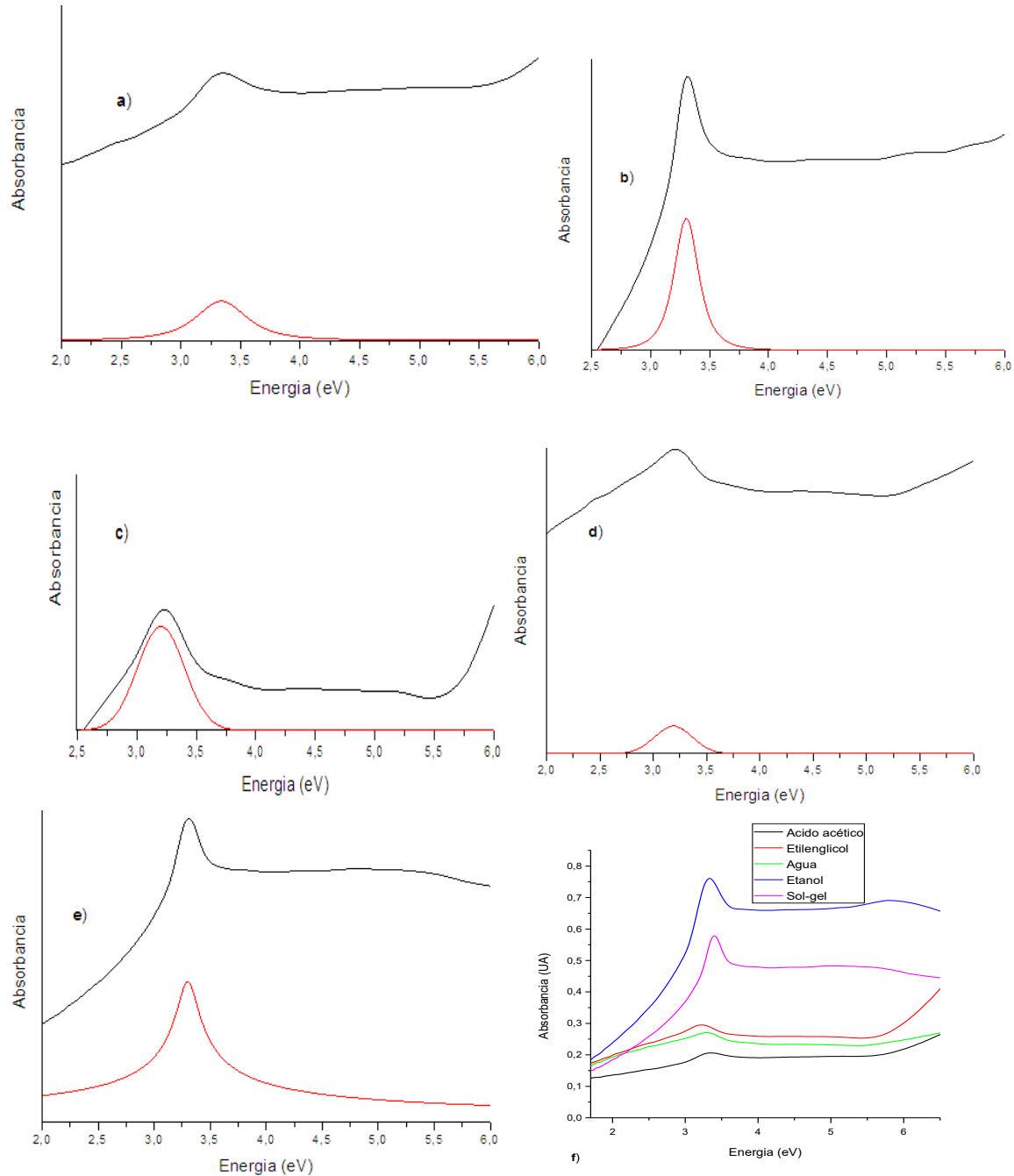


Figura 3.1. Espectros UV-Vis correspondientes a nanopartícula sintetizadas por precipitación controlada utilizando como solvente: (a) ácido acético, (b) etanol, (c) etilenglicol y d) agua, y por el método sol-gel (e). En (f) se comparan los espectros obtenidos de las muestras sintetizadas.

Tabla 3.1. Características de la banda que se podría asociar con el ancho de la banda prohibida del ZnO (línea roja), dependiendo del método de síntesis y solvente utilizado para la obtención del sólido.

Banda (eV)	Fig. 3.1		Fig. 3.1b		Fig. 3.1c		Fig. 3.1d		Fig. 3.1e	
3.3389	Igual		Derecha		Izquierda		Izquierda		Izquierda	
	Altu%	FWHM%	Altu%	FWM%	Altu%	FWHM%	Altu%	FWHM%	Altu%	FWHM%
	30.24	50.54	9.29↓	25.76↓	25,35↓	4.13↓	27.81↓	8.84↓	3.49↓	1.91↑

Observando los espectros de absorción UV-Vis de la Figura 3.1, y los datos de la banda característica del ZnO (ya que estaría relacionada con su gap de energía- tabla 3.1) , es evidente que el método de síntesis y el solvente utilizado para ello, afecta el comportamiento de la muestra frente a la incidencia de la radiación UV-Vis.

El borde de la absorción de los espectros de la muestras sintetizadas por precipitación, usando etanol y etilenglicol (Figuras 3.1 (b) y (c)), así como la obtenida por sol-gel (Figura 3.1 (e)), está muy bien definido.

Adicionalmente a esta transición electrónica inter-bandas deslocalizadas, principalmente en las muestras sintetizadas empleando etanol y etilenglicol se evidencian varias transiciones electrónicas entre orbitales localizados en los iones  $Zn^{2+}$  y  $O^{2-}$  (intercambio de carga), así como entre estos orbitales y la banda de conducción, que estarían representadas por bandas de absorción centradas en valores de energía mayores a 3.4eV.

Otras transiciones electrónicas, que ocurrieron en los sólidos sintetizados, involucra niveles energéticos con electrones o huecos atrapados y que están representadas por bandas de absorción con energías menores a 3.4eV, ya que los estados energéticos asociados a ellos se ubican en el interior del gap; las muestras que presentan este tipo de transiciones son, principalmente, las sintetizadas por precipitación controlada, usando etanol, etilenglicol y agua (donde es más evidente o sea que se espera que esta muestra contenga más defectos) (Figura 3.1 (b, (c) y (d))).

Al superponer los espectros UV-vis (Figura 3.1 (f)) se observa que los que más evidencia la transición inter-bandas deslocalizadas (relacionadas con el valor del gap del ZnO) fueron las muestras sintetizadas por precipitación, empleando etanol (Figura 3.1 (b)) y etilenglicol (Figura 3.1 (c)), y por sol-gel (Figura 3.1 (e)).

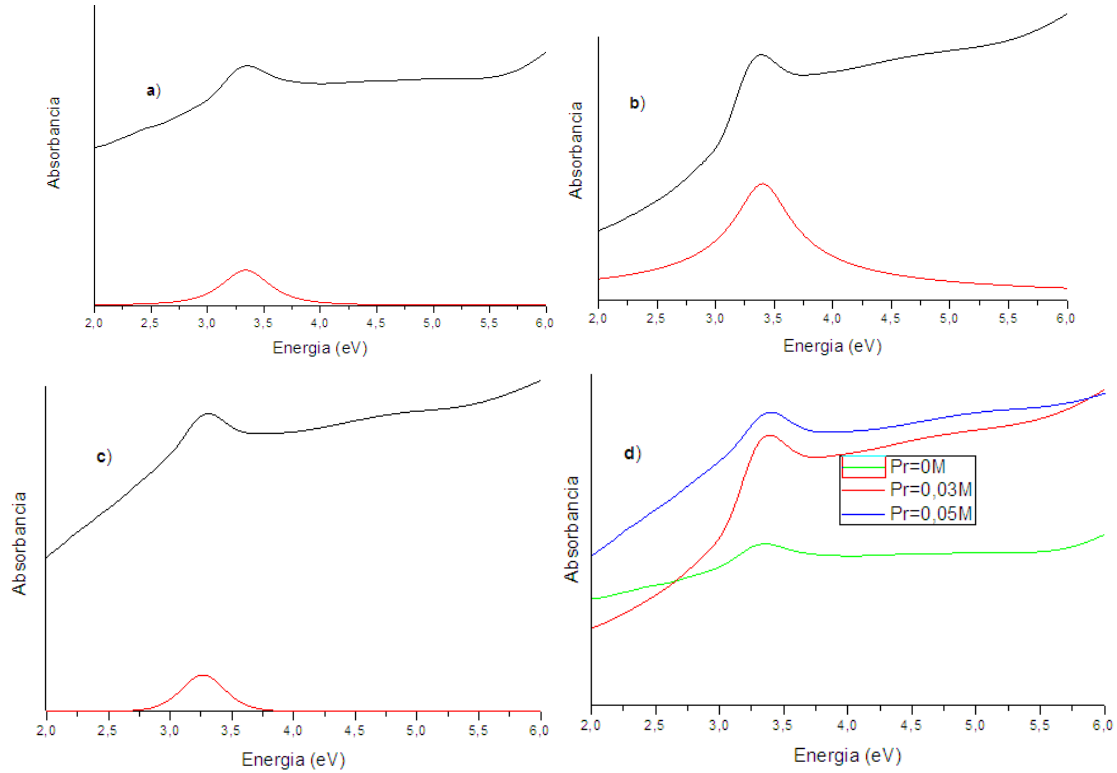
Si se considera la morfología que cada muestra presentó, tal como se indicó en las figuras, se concluye que los polvos que presentaron una interacción más evidente con la radiación UV-vis fueron los “listones” y los mesoporosos que corresponden a las muestras sintetizadas por

precipitación controlada, con etanol y etilenglicol respectivamente, y las más desfavorable las que presentaron morfología esférica (precipitación en ácido acético).

***Muestras de ZnO dopadas con praseodimio obtenidas por rutas químicas.***

En los numerales siguientes se presentan los resultados obtenidos al caracterizar con espectroscopia UV-vis los sólidos de ZnO que contienen cantidades controladas de praseodimio.

***Solvente Ácido acético.***



*Figura 3.2 Espectros UV-Vis correspondientes a muestras de ZnO dopadas con praseodimio sintetizadas por precipitación usando como solvente el ácido acético con concentraciones de (a) 0M, (b) 0.03M y (c) 0.05M de dopante. En la Figura (d) se muestra un gráfico comparativo de los tres espectros.*

En la Figura 3.2 se muestran los espectros de absorbancia UV-Vis de muestras sintetizadas por precipitación, empleando ácido acético como solvente. Como se observa en los espectros, se presenta un corrimiento de la banda de absorción relacionada con el valor del gap de energía del



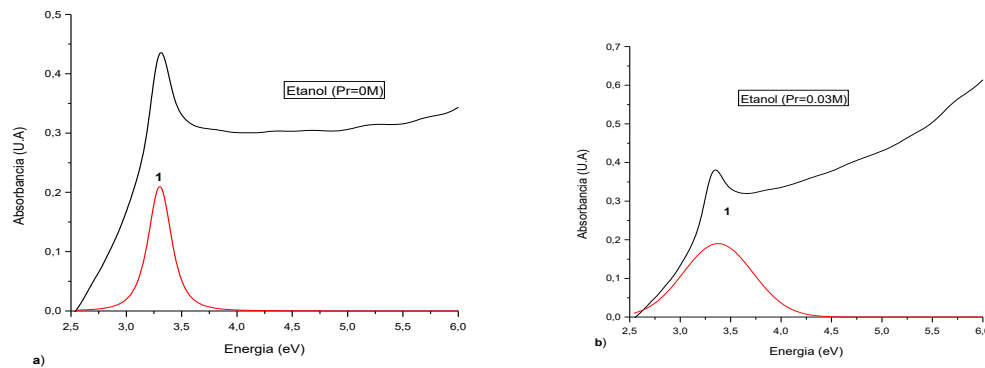
óxido, pasando de  $E \sim 3.34$  eV, valor para la muestra sin dopar, a  $E = 3.40$  eV, para la muestra con 0.03M de Pr, a  $E = 3.05$  eV para la muestra de 0.05M de Pr (línea roja).

Analizando las bandas de absorción con el proceso de deconvolución realizado a los espectros, en la muestra con 0.03M de Pr (Figura 3.2 (b)) se presentarían, además, transiciones entre orbitales localizados de los iones de  $Zn^{2+}$ ,  $O^{2-}$  y/o  $Pr^{3+}$  entre estos orbitales y la banda de conducción, representados por las bandas de absorción ubicadas por encima de 3.4 eV.

En la muestra con 0.05M de Pr (Figura 3.2 (c)), las otras transiciones electrónicas más evidentes serían aquellas que involucran los estados energéticos que nacen de los defectos con electrones y huecos atrapados en ellos y las bandas deslocalizadas del sólido, con una energía superior al gap. De acuerdo a estos resultados, la muestra con 0.05M de Pr presentaría un mayor aporte de los defectos estructurales al comportamiento óptico del material (espectro más intenso Figura 3.2 (d)).

La superposición de los espectros obtenidos de los sólidos, con y sin dopante (Figura 3.2 (d)), muestra la dependencia del proceso de absorción de radiación UV-Vis con la concentración de praseodimio en ellos, indicando cambios en sus propiedades ópticas.

***Precipitación- solvente etanol.*** Los espectros (línea negra) de la Figura 3.3 corresponden a polvos sintetizados por precipitación controlada usando como solvente etanol y sin praseodimio.



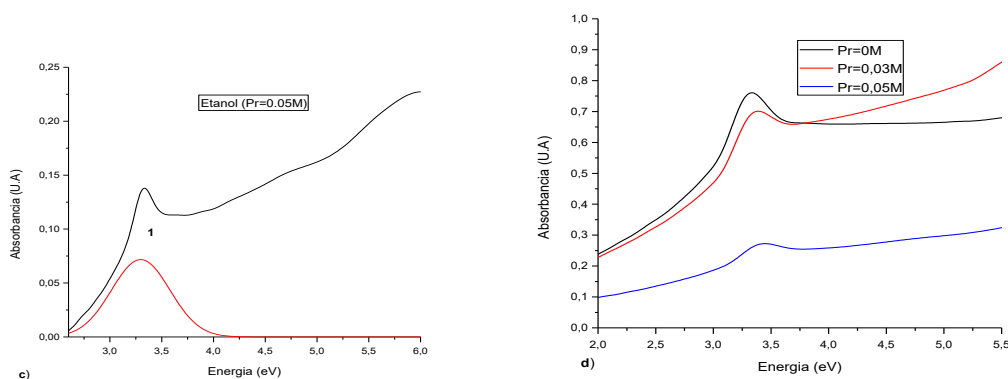


Figura 3.3 Espectros de absorción UV-Vis correspondientes a polvos de ZnO, sin y con Pr, sintetizados por precipitación controlada en etanol. Las concentraciones de Pr en las muestras fueron de: (a) =0M, (b) =.03M y (c) 0.05M, y en (d) se muestra una comparación de los espectros.

Observando los espectros, y concretamente sus deconvoluciones, se puede concluir que las transiciones electrónicas predominantes son: la interbandas, característica del ZnO ubicada a  $\sim 3.4$  eV (línea roja), entre orbitales localizados sobre los iones y/o de estos orbitales a la banda de conducción (asociada con las bandas de absorción centradas en valores de energía mayores a 4.0 eV); solo presentarían transiciones que involucran a los electrones y huecos atrapados en los defectos, los sólidos sin y con Pr (Figura 3.3 (a), (b) y (c)), ya que sus espectros presentaron bandas de absorción centradas en valores de energía menores a 3 eV.

La superposición de los tres espectros, correspondientes a los sólidos sintetizados por precipitación en etanol (Figura 3.3 (d)), muestra el efecto de la presencia del Pr en las muestras y como se modifican sus propiedades de absorción de radiación UV-Vis por ellos.

**Solvente etilenglicol.** En la Figura 3.4 se muestran los espectros de absorción UV-Vis (línea negra) correspondientes a muestras de ZnO, sin y con Pr, obtenidos por precipitación controlada usando como solvente etilenglicol:

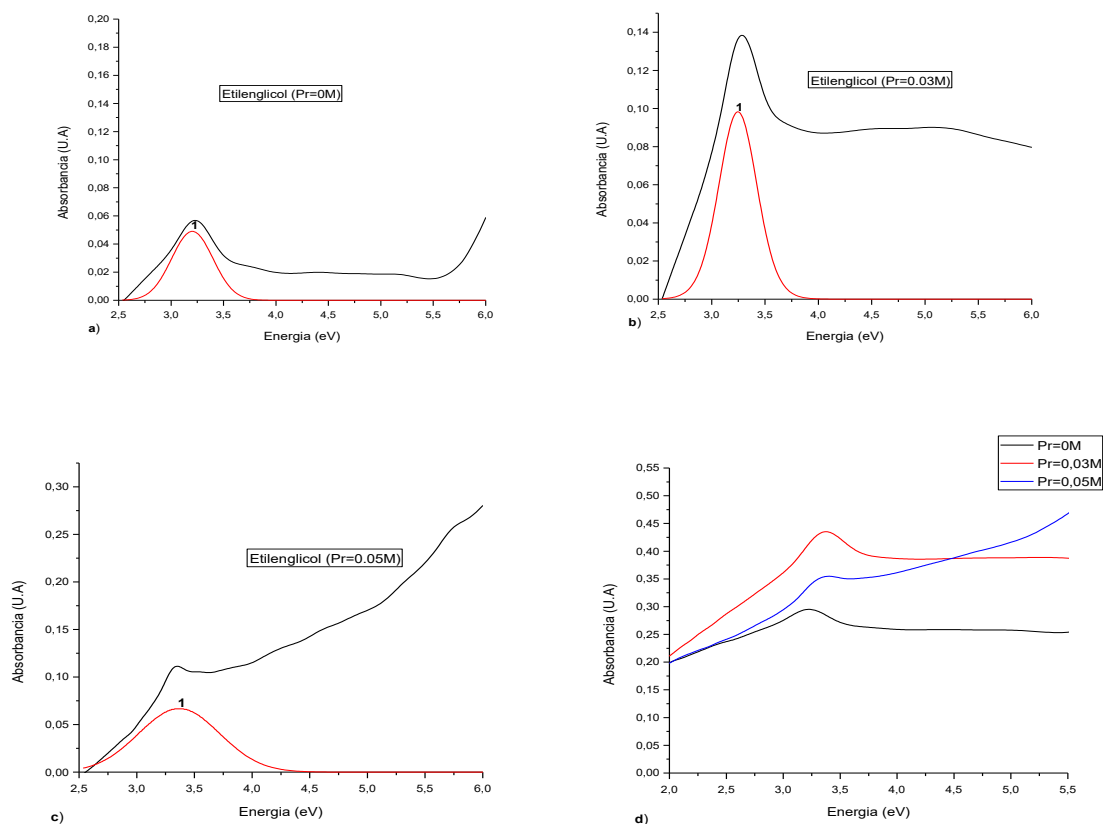


Figura 3.4. Espectros de absorción UV-Vis correspondientes a polvos de ZnO, sin y con Pr, sintetizados por precipitación controlada en etilenglicol. Las concentraciones de Pr en las muestras fueron de: (a) 0M (b) 0.03M y (c) 0.05M, y en (d) se muestra una comparación de los espectros.

Observando los espectros de la Figura 3.4 se destaca la banda característica del ZnO (línea roja) relacionada con el valor del gap del óxido y que está ubicada entre  $\sim 3.2$  (sin dopar) y 3.4 eV (para las dopadas), y las bandas correspondientes al proceso de intercambio de carga (entre orbitales localizados sobre los iones) y/o entre los orbitales localizados y la banda de conducción, bandas ubicadas por encima de los 4 eV.

Nuevamente, la comparación de los espectros UV-Vis, correspondientes a estas muestras (Figura 3.4 (d)), pusieron en evidencia el efecto de la existencia del Pr en el sólido, ya que los espectros se modificaron con la presencia del ion y con el aumento de su concentración, lo que lleva a concluir que las propiedades ópticas de estos sólidos se afectó por la incorporación de Pr en su estructura. Al comparar los espectros de absorción UV-Vis de los sólidos sintetizados por precipitación en etanol (Figura 3.3 (d)) y etilenglicol (Figura 3.4 (d)), se observa una cierta

similitud entre ellos debido, posiblemente, a la relación entre la naturaleza química de los mismos.

**Precipitación- Solvente agua.** En la Figura 3.5 se muestran los espectros de absorción de las muestras sintetizadas por precipitación, en agua (línea negra). En ellos se nota un evidente corrimiento del valor de energía ( $\sim 3.2$  eV) (línea roja) que se deben a transiciones banda a banda de la muestra sintetizada. Además, en el espectrograma se muestra otra banda con energía menor a 3 eV (gaussiana 2 o línea azul) que indica las posibles transiciones electrónicas que involucran a los defectos, concretamente a los electrones o huecos atrapados en ellos, son muy importantes en estas muestras. Las transiciones electrónicas entre orbitales localizados sobre los iones y/o entre estos orbitales y la banda de conducción podrían ocurrir pero no son muy importantes (bandas por encima de 4eV).

La comparación de los espectros UV-Vis, correspondientes a estas muestras (Figura 3.5 (c)), pusieron en evidencia el efecto de la existencia del Pr en el sólido, ya que los espectros se modificaron con la presencia del ion, lo que lleva a concluir que las propiedades ópticas de estos sólidos se afectó por la existencia de Pr en su estructura.

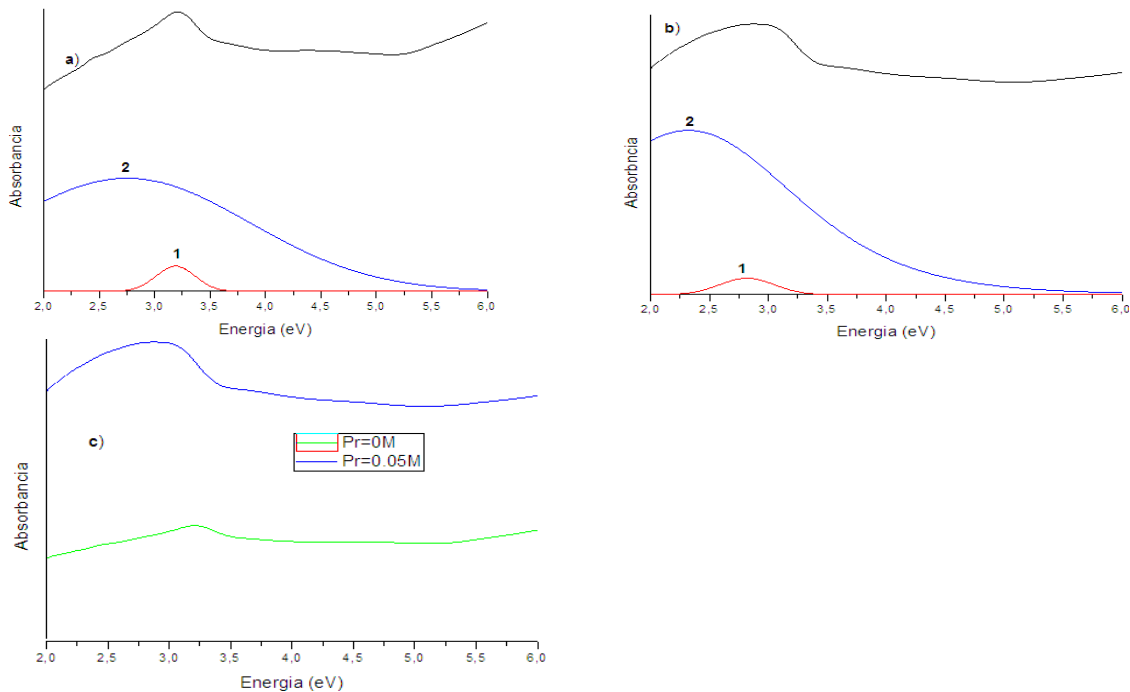


Figura 3.5. Espectros de absorción UV-Vis correspondientes a polvos de ZnO, sin y con Pr, sintetizados por precipitación controlada en agua. Las concentraciones de Pr en las muestras fueron de: (a) 0M y (b) 0.05M y en (c) se muestra una comparación de los espectros.

**Sol-gel.** En la Figura 3.6 se muestran los espectros de absorción UV-Vis correspondientes a muestras sintetizadas por sol-gel, sin y con praseodimio, donde la posición de la línea roja y azul (gaussianas) indican la energía necesaria para producirse posibles transiciones banda a banda en cada una de las muestras sintetizadas.

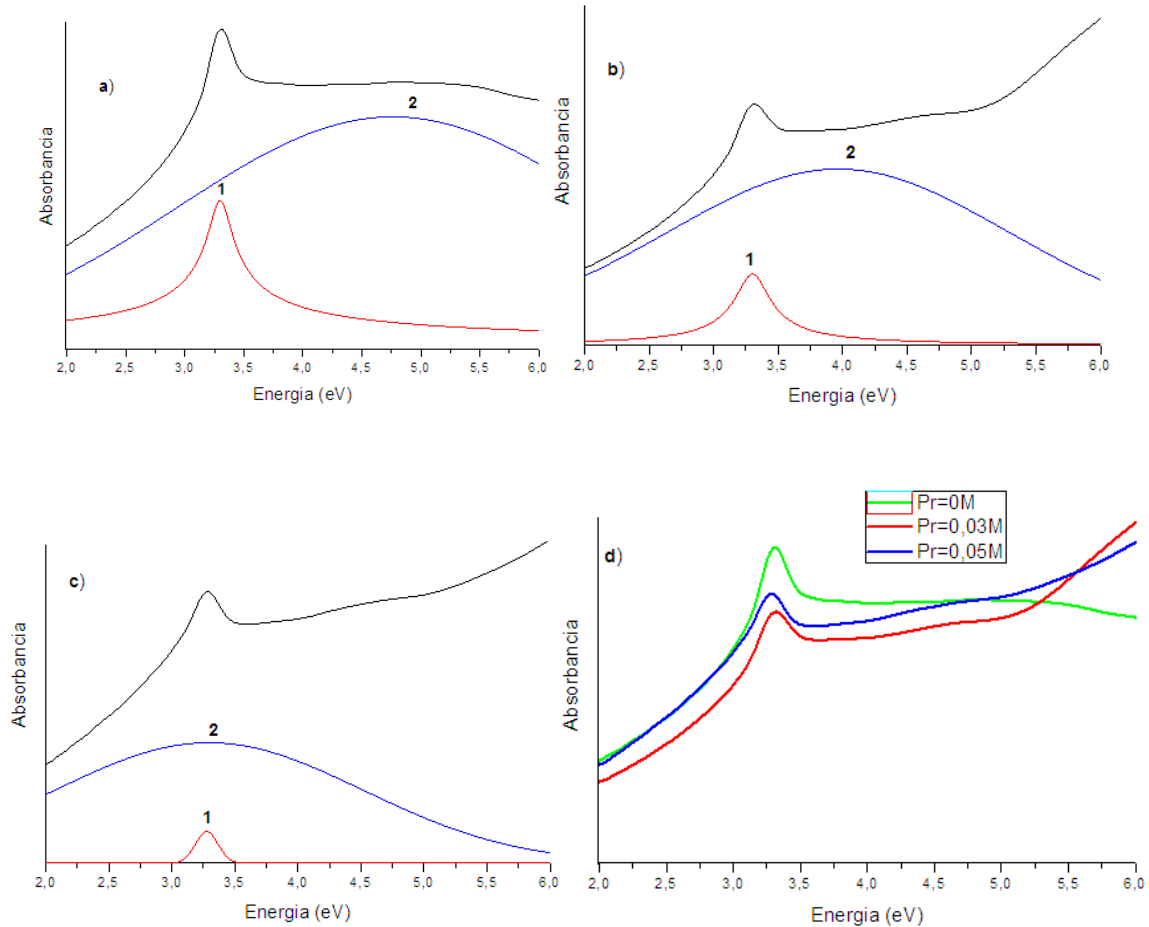


Figura 4 Espectros de absorción UV-Vis correspondientes a polvos de ZnO, sin y con Pr, sintetizados por sol-gel. Las concentraciones de Pr en las muestras fueron de: (a) 0M, (b) 0.03M y (c) 0.05M; en (d) se muestra una comparación de los espectros.

En estos espectros es evidente la banda de absorción banda a banda para los materiales sintetizados de ZnO, ZnO-Pr. Como se ve en la Figura 3.6 (a) la gaussiana (línea roja) está centrada alrededor de  $E \sim 3.3$  eV, se mantiene en su posición a pesar que el dopante entró a conformar la estructura del sólido sintetizado ZnO-Pr (Figuras 3.6 (b) y (c)).

En ellos se evidencia aporte de los defectos a las transiciones electrónicas (no se observan bandas por debajo de 3 eV), los mayores aportes fueron debidos a las transiciones electrónicas

entre orbitales localizados en los iones y/o entre estos orbitales y la banda de conducción (bandas de absorción por encima de 4 eV).

Mientras en la muestra sin dopar se observa una banda ancha, centrada  $\sim 4,8$  eV (gaussiana 2 o línea azul) (ver Figura 3.6 (a)), en aquellas que contenían Pr esta banda se desplazó hacia valores de menor energía: a 4 eV la que contenía 0.03M de Pr (Figura 3.6 (b)) y a  $\sim 3.5$  eV la de 0.05M de Pr (Figura 3.6 (c)), fenómeno que lleva a entender como la presencia del praseodimio en el compuesto modifica la propiedad de absorbanza de un material sintetizado.

Al comparar los espectros de absorción UV-Vis, obtenidos para las muestras sintetizadas por sol-gel (Figura 3.6 (d)), es evidente el efecto de la presencia del Pr en el sólido, lo que evidencia un cambio en las propiedades ópticas de estos materiales generados por este elemento.

En la Figura 3.7 se superpusieron los espectros de absorción UV-Vis considerando las diferentes concentraciones de Pr y método de síntesis utilizado para su obtención, aquí se determinó de una manera indirecta el valor de las transiciones banda a banda. Para las muestras que no contenían Pr (Figura 3.7 (a)), donde se tomó como referencia la máxima absorbanza en  $E \sim 3.39$  eV correspondiente a la muestra sintetizada por el método sol-gel, las muestras restantes se compararon con este valor mostrando un desplazamiento hacia menores energías, con valores de: 0.56%, 0.89%, 1.5% y 2,5% para ácido acético, etanol, agua y etilenglicol respectivamente.

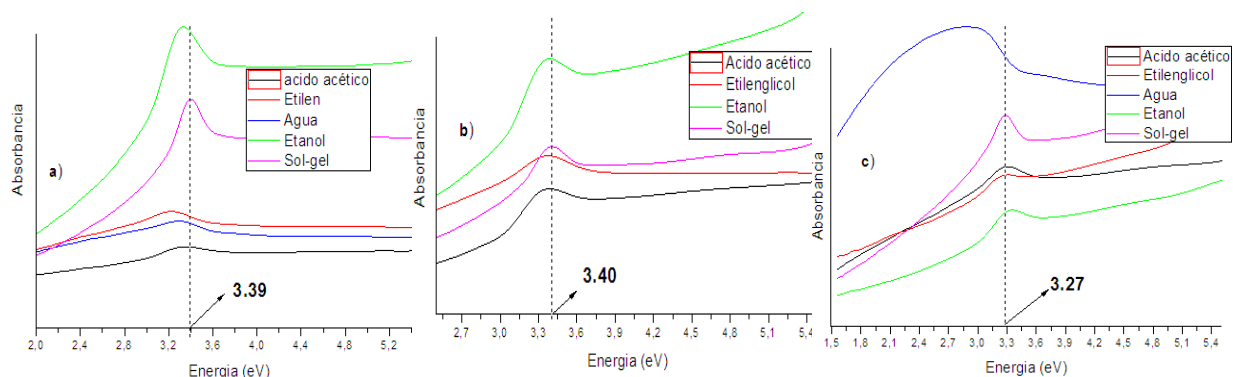


Figura 35. Espectros de absorción UV-Vis correspondientes a muestras sintetizadas usando los métodos de precipitación controlada y sol-gel y que contenían las siguientes concentraciones de praseodimio: (a) 0M, (b) 0.03M y (c) 0.05M, tratadas térmicamente a 400°C.

Con base en los resultados indicados en la Figura 3.7 (a) se puede concluir que la absorbanza de los polvos de ZnO depende del método de síntesis y del solvente utilizado en el proceso.

Teniendo como referencia el método de sol-gel las muestras del sólido sintetizado ZnO-Pr con una concentración de 0.03M de Pr (Figura 3.7 (b)), la máxima absorbancia se ubicó en  $\sim 3.4$  eV, las otras muestras presentaron su máxima absorbancia en otros lugares cercanos a este valor, pero menor. Lo que evidenció que el dopante modificó las propiedades de absorbancia del sólido sintetizado.

En los espectros de absorción UV-Vis, correspondientes a los sólidos con 0.05M de Pr (Figura 3.7 (c)), y nuevamente teniendo como referencia la muestra sintetizada por el método de sol-gel con una máxima absorbancia con  $E \sim 3.27$  eV, mientras que las muestras sintetizadas por el método precipitación controlada con solvente etanol y ácido acético las transiciones banda a banda se corrieron un: 1% y 0.67% respectivamente hacia mayores energías, por otro lado la muestra sintetizada por el mismo método con solvente agua tuvo un gran desplazamiento hacia menores energías con un 3.58%. Además, se presentaron transiciones electrónicas que involucran a los defectos cristalinos (región energética menor a 3 eV), eventos más evidentes en la muestra sintetizada en agua.

Las diferencias observadas en los espectros de absorción de UV-Vis de la Figura 3.7 indican que tanto la presencia de praseodimio, en distintas concentraciones, como el método de síntesis afectan las propiedades ópticas de los sólidos obtenidos. Este resultado obliga a estructurar procesos de síntesis rigurosamente controladas, así como de los parámetros involucrados en él, para garantizar la obtención de nanopartícula de ZnO, sin y con Pr, con las propiedades ópticas deseadas para una cierta funcionalidad.

### ***Fotoluminiscencia (FL)***

**Aspectos generales** En un átomo los electrones se mueven en orbitales alrededor del núcleo con energías cuantizadas, sin embargo cuando se tiene un conjunto de átomos, en un cuerpo, los orbitales de un átomo se solapan produciendo un número discreto de orbitales moleculares. Esta interacción favorece a la estructura cristalina manteniéndola unida (Streetman and Banerjee 2006, pp. 61-110), dando origen a bandas de energía cuantizadas separadas por una banda prohibida; bandas de valencia y conducción separadas por un gap de energía.

En el interior de este gap o banda prohibida hay una cantidad de estados energéticos, con niveles que pueden estar parcialmente ocupados por electrones, y que son generados, principalmente, por defectos intrínsecos, extrínsecos, lineales, superficiales, volumétricos y estructurales que posea la muestra. Los defectos puntuales extrínsecos son los dopantes o impurezas que se adicionan o incorporan a la red cristalina durante el proceso de síntesis.

Estos iones foráneos se pueden ubicar en la red cristalina, desplazando o sustituyendo a los iones anfitriones o en sitios intersticiales, espacios tridimensionales que existen en la red cristalina del ZnO. Cuando el ion dopante sustituye a un ion de la red por lo general pueden quedar electrones libres moviéndose de un lugar a otro por la red del cristal, lo que generaría estados energéticos llenos de electrones en el gap cercanos al fondo de la banda de conducción.

Estos electrones pueden absorber energía, de la radiación incidente o de la energía térmica suministrada (calor), y pasar a la banda de conducción; a este estado o nivel de energía creado se le denomina donador o tipo n. En caso contrario, si el ion dopante posee menos electrones que los que se necesitan para enlazarse con los átomos que conforman la red, quedan huecos libres y la presencia de ellos genera un estado al interior del gap, cercano a la parte superior de la banda de valencia, constituido por huecos que, ante la presencia de electrones en el borde de ella, es posible que estos últimos absorban energía y salten al estado que contiene los huecos; a este nivel energético se le denomina estado aceptor o tipo p (Streetman and Banerjee 2006, pp. 61-110).

El ZnO, además de ser un material altamente covalente, posee un porcentaje de enlace iónico. Dicha propiedad hace que en el fondo de la banda de conducción se encuentren los niveles 4s del  $Zn^{2+}$  y que en la parte superior de la banda de valencia se ubiquen los niveles 2p del  $O^{2-}$  (Yang and X. W 2012, pp. 7-11). El ZnO es un semiconductor tipo n debido a las vacancias de oxígeno que presenta en su estructura cristalina V<sub>o</sub> (Yang and X. W. 2012, pp. 7-11).

En un semiconductor, la cantidad y variedad de defectos que esté presente estará determinada por: el método de síntesis utilizado para su obtención, naturaleza del solvente empleado, tratamiento térmico, presión, envejecimiento, concentración del dopante (si se utiliza), tamaño de la partícula y características superficiales de las partículas sintetizadas, entre otros, parámetros y condiciones que afectan directamente los procesos de embrionación, nucleación y crecimiento de las partículas.



Estos defectos se hacen evidentes cuando las muestras sintetizadas se caracterizan empleando, por ejemplo, espectroscopia fotoluminiscente. Por otro lado, las propiedades ópticas de un semiconductor se modifican por la presencia de defectos puntuales intrínsecos y extrínsecos. Para obtener información de estas propiedades es necesario realizar el estudio del óxido sintetizado empleando fotoluminiscencia.

La espectroscopia fotoluminiscente es una técnica que mide la distribución de energía de los fotones emitidos como consecuencia de la recombinación radiativa (con emisión de luz) de portadores libres o excitones, después de una excitación óptica (Kukreja and Misra 2014, pp.49-86). Cuando un fotón, con energía igual o superior a la de la banda prohibida o “gap” del semiconductor, interactúa con un electrón ubicado en la banda de valencia, este puede excitarse pasando de esta banda a la banda de conducción, dejando atrás un hueco. Esta pareja electrón-hueco generada se atrae electrostáticamente conformando un excitón libre, que por ser libre se mueve por la red cristalina lo que propicia, por su energía cinética y la energía propia del excitón que se afectan los niveles energéticos excitados (Pankove J.I. 1971; and Klingshinn C. 1999).

El excitón libre, en condiciones de equilibrio, puede experimentar transiciones que involucran los estados fundamentales vacíos, emitiendo radiaciones electromagnéticas con frecuencias iguales a la radiación que absorbió para su formación (Kukreja and Misra 2014, pp.49-86). Además, el excitón se puede enlazar con impurezas superficiales o defectos conformando un enlace excitónico. Por ejemplo, un excitón libre puede combinarse con un donador o aceptor (neutral o ionizado) para formar un donador o aceptor enlazado, tal que la energía de enlace del “exciton enlazado” es mucho menor que la del exciton libre (Kukreja and Misra 2014, pp.49-86). Conformado el exciton, aunque la recombinación directa puede ocurrir la más común es la indirecta. Este tipo de recombinación, también denominada no radiativa (sin emisión de luz), implica que los defectos involucrados en el evento actúan como centro no radiativos (Morkoç and özgür, Ü. 2009, pp. 131-164).

Los defectos estructurales, con sus correspondientes estados energéticos en el interior del gap, crean centros de recombinación, niveles energéticos, que en condiciones de equilibrio tienen todos sus estados llenos de electrones. Es posible que cerca de estos niveles se encuentre la banda de valencia, en la que pueden existir huecos o vacíos de electrones, que serían “capturados” por el centro de recombinación, esto implica que un electrón de este centro caiga a la banda de valencia emitiendo el exceso de energía en forma de calor, energía que se suministra

a la estructura cristalina del material. Después de capturar el hueco, en el centro de recombinación queda un estado vacío que puede ser ocupado por un electrón proveniente de la banda de conducción, produciéndose una recombinación indirecta.

Cuando un portador (electrón o hueco) es atrapado temporalmente en un centro y luego se excita nuevamente, sin que ocurra la recombinación, a este centro se le denomina trampa (trapping center), (Streetman and Banerjee 2006, pp. 119-131).

Dependiendo del tipo de campo que posea el cristal alrededor de un sitio intersticial donde se aloja el ion  $Zn^{2+}$ , se produce una división débil o fuerte de niveles de energía. Cuando los iones  $Zn^{2+}$  se ubican en un campo débil, coordinados tetraédricamente dan lugar a la emisión verde, mientras que los iones coordinados  $Zn^{2+}$  (campo de cristal fuerte) octaédricamente (o superior) muestran una emisión de naranja a rojo (Thiyagarajan P, Kottaisamy M. 2014, pp. 247-267)

La luz emitida por los electrones excitados podría presentar varias frecuencias con una banda en el UV (recombinación directa) azul, verde, anaranjada, amarilla y roja, frecuencia que depende del estado energético, en el interior del gap, a donde arriba el electrón excitado (recombinación directa).

Para el ZnO, considerando el efecto de los defectos en su espectro de fotoluminiscencia, la recombinación más investigada ha sido la que propicia una emisión “verde”. Esta luz emitida, que tiene una energía de  $\sim 2,3$  eV, se puede deber a la presencia de: oxígeno en los sitios intersticiales, impurezas de Cu, vacancias de Zn ( $V_{zn}$ ), defectos superficiales y centros luminiscentes como  $V\ddot{o}$  (vacancias de oxígeno ionizadas), cuyos estados correspondientes estarían localizados por debajo del borde de la banda de conducción (Yang and X. W. 2012, pp. 7-11); indudablemente esta emisión, que normalmente aparece en la espectroscopía FL del ZnO, sería propiciada por la presencia de los defectos estructurales en el ZnO (Ramachandra 2014, pp. 1-32). La controversia sobre el defecto involucrado en esta emisión verde, por parte del ZnO, sigue vigente. Grupos de investigación reportan que existe una variedad de impurezas y defectos nativos, en el ZnO, que podrían propiciar esta emisión verde (Bagnall et al, 1998, pp. 184-185), (Garcés et al, 2002). No necesariamente los defectos del “bulk” son los únicos que aportarían a esta emisión verde, también lo hacen los defectos superficiales. Egelhaaf y Oelkrug (Egelhaaf and Oelkrug 1996) indicaron que a la emisión de esta frecuencia, en el espectro de fotoluminiscencia, aportarían las vacancias de oxígeno  $V_o$  ubicadas sobre o cerca a la superficie

del material. Además, los estados donores y aceptores, al recombinarse, también aportan a la emisión verde (Reynolds et al, 2001); así por ejemplo, la recombinación desde un estado asociado a  $V_o$ , donador superficial localizado entre 50 y 190 meV por debajo de la banda de conducción, y el  $Zn_i$ , aceptor localizado a 2.5 eV bajo el borde de la banda de conducción (Egehaaf and OelKrrung 1999). Por otro lado, centros de recombinación de vacancias de oxígeno generados por trampas en la superficie, huecos fotogenerados se recombinan con electrones de un estado creado por  $V_o^+$ , emitiendo este tipo de frecuencias (verde) (Dijken et al 200), (Dijken et al 2000). Liu et al. En su trabajo sobre defectos puntuales y centros luminiscentes del ZnO (Liu et al, 1992), mostraron el efecto del vapor de agua presente en la superficie del ZnO, sin y con manganeso, sobre la emisión de luz verde y amarilla cuando se excita con luz de alta frecuencia.

Lo enunciado anteriormente reitera la controversia que existe sobre los defectos involucrados en la generación de la emisión verde, en el espectro de fotoluminiscencia del ZnO.

En cuanto a la radiación amarilla observada en el espectro de fotoluminiscencia del ZnO, que es menos controversial que la emisión verde, una de las hipótesis que se plantea es que corresponde a un proceso de recombinación que involucra el estado asociado a un oxígeno intersticial  $O_i$  (Greene et al, 2003), defecto que no se encontraría en la superficie del óxido (LiD et al 2004). Recombinaciones que involucran estados asociados al  $O_i$  generan radiaciones de color naranja-amarillo (Greene et al 2003; Li et al 2004).

Fan et al. Reportaron en su trabajo (Fan et al, 2004) que al excitar nanopartícula de ZnO, con morfología en forma de alambre ramificado, emiten luz naranja-roja durante su desexcitación, evento que se podría atribuir a la presencia de dislocaciones superficiales en el sólido (Scholz et al 2004). Este mismo tipo de radiación fue reportada por Liu et al. y se atribuyó a la existencia de  $O_i$  en el ZnO (Liu et al 2004). Por otro lado, nanopartículas de ZnO con forma de agujas emitieron luz naranja, proceso que se justificó considerando una mayor concentración de oxígeno en el material (Kwork et al 2005).

Muestras sintetizadas de ZnO emitieron radiación roja y cercana al infrarrojo – NIR, en los ensayos de fotoluminiscencia, que se asociaron al exceso de oxígeno en la muestra, o sea que esta radiación involucra al  $O_i$  (Gomi et al 2003). Igualmente, la emisión de la radiación roja y NIR indicaría la presencia en el sistema de impurezas que propician relajación no radiativa, involucrando niveles de menor energía, o la participación de fonones en el proceso; no hay que

descartar la presencia, en alta concentración, de cationes  $Zn^{2+}$  en sitios intersticiales con la generación de este tipo de radiación (Gomi et al 2003).

A continuación se presenta una tabla dando los valores de las principales bandas de emisión del sólido sintetizado por rutas químicas ZnO sin dopante.

Tabla 3.2. tabla de valores de las principales bandas de emisión de un material nanométrico de ZnO sin dopante

Emisión	Defecto	Referencia
Verde $\lambda= 504nm$	Impurezas de Cu	
	$V_{zn}$	
	Oi	
	$V\ddot{o}$	Yang and X. W.
	$V_o$ cercanas a la superficie	Egelhaaf and Oellkug
	Defectos superficiales	Ramachandra
	Recombinación entre estados donores y aceptores	Egelhaaf and Oellkug
	Recombinación entre $V_o$ y huecos en los estados creados por $V_o^+$	Dijken
	Efecto del vapor de agua en la superficie del ZnO	Liu
	Amarillo $\lambda= 568nm$	Oi
Recombinación del Oi		Greene; Liu
Naranja- roja $\lambda= 621nm$	Dislocaciones superficiales	Scholz
Roja y NIR $\lambda \leq 691nm$	Exceso de oxígeno (Oi)	
	Relajación no radiativa, participación de fonones	
	Alta concentración de $Zn^{2+}$	Gomi

La aplicación de un semiconductor, como dispositivo electro-óptico, depende de la habilidad del mismo para emitir o detectar eficientemente luz. El ZnO, por poseer una alta energía de enlace excitónica (60 meV) a temperatura ambiente, es considerado como un potencial candidato para explorar y utilizar los procesos de recombinación intrínseca de alta densidad excitónica para la fabricación de dispositivos excitónicos, a temperatura ambiente, ya que tiene energía de enlace superior a la energía térmica a temperatura ambiental, lo que favorece la supervivencia de los excitones a temperatura ambiente y por encima de ella (Murotani et al 2014, PP. 195-214).

De acuerdo a lo enunciado, una gran banda UV y una débil banda verde en el espectro de fotoluminiscencia del ZnO indica una buena calidad cristalina y baja concentración de defectos en el óxido (Wei and Yang 2012, pp. 48).

***Caracterización de las muestras con base en ZnO sintetizadas.***

Polvos de ZnO, sin y con praseodimio en concentraciones de 0.03 y 0.05M, sintetizados empleando precipitación controlada (con diferentes solventes) y sol-gel, se caracterizaron con fotoluminiscencia. Para ello se utilizó un equipo con longitud de onda que emplea como fuente de excitación un laser de argón ( $\lambda = 4.88\text{nm}$ ), obteniéndose espectros en los rangos de energía entre 1.4 eV y aproximadamente 2,25 eV.

***Precipitación controlada usando diferentes solventes.***

En seguida se muestran los resultados del ensayo de fotoluminiscencia realizado a muestras obtenidas por precipitación usando cuatro diferentes solventes: ácido acético, etanol, etilenglicol y agua.

***Solvente ácido acético.*** Los espectros de fotoluminiscencia de las muestras sintetizadas de ZnO, sin y con Pr en ácido acético, y su deconvolución se indica en la Figura 3.8.

Tres bandas que cubren toda el área del espectrograma, una de ellas con espectro ancho y centrada en  $\sim 2$  eV ( $\lambda = 621.15$  nm), correspondiente a la luz anaranjada, otra banda de menor FWHM centrada en la zona del rojo y una tercera banda en la región del IR cercano. Estas dos últimas radiaciones emitidas por el material sintetizado indican la presencia de recombinaciones indirectas de relajación. Que para la banda en el NIR correspondería a la presencia de fonones que se transforman en calor y esto produce incremento vibracional del sistema cristalino del material (Figura 3.8 (a)). Para los sólidos de ZnO sintetizados con praseodimio 0.03 y 0.05M presentaron dos bandas centradas en la región del amarillo e infrarrojo cercano, además hay otras bandas de mucho menor FWHM solapadas por las bandas anteriormente descritas. Estas pequeñas bandas están centradas en la región del NIR, que nuevamente implicaría la presencia de fonones (Figura 3.8 (b) y (c)).

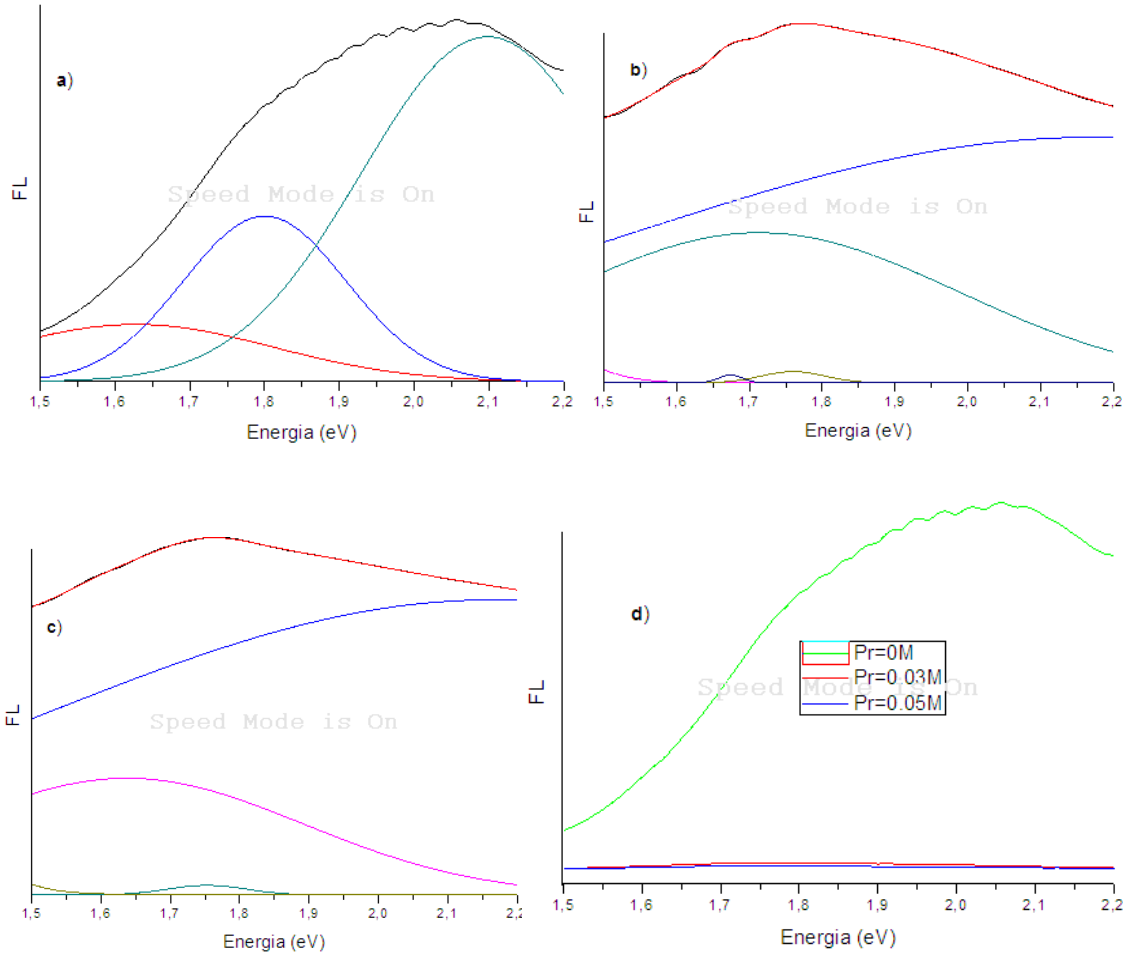


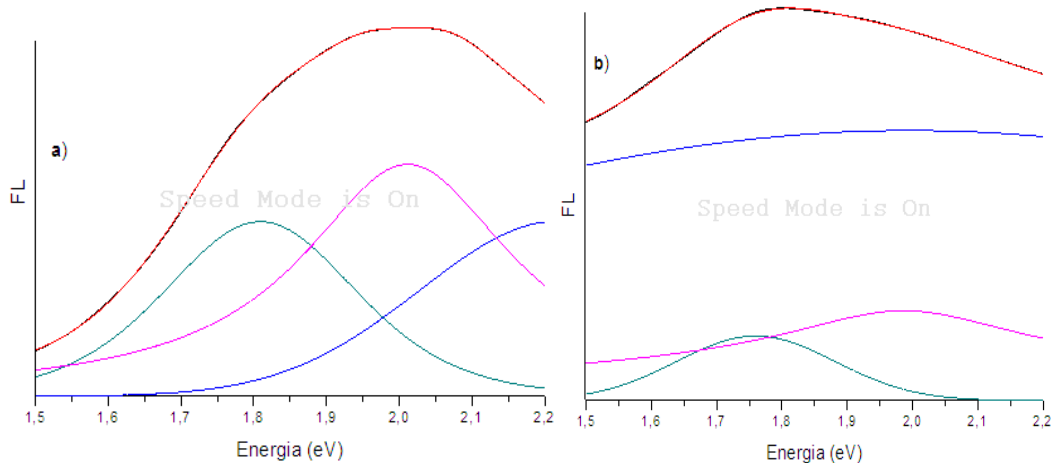
Figura 3.8 Espectros de fotoluminiscencia correspondientes a muestras por precipitación controlada, en ácido acético, con diferentes contenidos de praseodimio: (a) 0M (b) 0.03M y (c) 0.05M. Además se muestra la superposición de los espectros (d).

Al superponer los espectros de las muestras de ZnO, sin y con praseodimio (Figura 3.8 (d)) se observa una gran diferencia en la intensidad de la banda ancha de fotoluminiscencia indicando que las recombinaciones radiativas se reducen al aumentar la concentración de Pr en la estructura del ZnO, implicando que la presencia del dopante incrementa las recombinaciones de relajación.

Indudablemente, la incorporación de Pr en la estructura tipo wurtzita del ZnO, genera nuevos estados al interior del “gap”, correspondientes al Pr, y esto aumenta los centros de recombinación, acentuando las recombinaciones no radiativas tal como se indican los espectros en la Figura 3.8 (d.).

**Solvente etanol** En la Figura 3.9 se muestran los espectros de fotoluminiscencia correspondientes a los sólidos de ZnO, sin y con Pr, sintetizados usando precipitación controlada con solvente etanol. Estos espectros muestran las mismas tres dominantes bandas presentadas por los sólidos sintetizados por precipitación controlada utilizando solvente ácido acético, con la diferencia que se desplazaron hacia la región de mayor energía, quedando centradas en la zona: verde, anaranjado y el rojo. Esto nos informa que se realizaron recombinaciones entre estados donores y aceptores separados con esta magnitud de energía (roja, anaranjado y verde). Las recombinaciones radiativas en la zona del verde podrían asociarse a procesos de recombinación indirecta de excitones desde un donador superficial,  $V_o$ , y un aceptor profundo a 2.5 eV, en el fondo de la banda de conducción (K. Vanheusden et al 1999). Por lo tanto, en la muestra sin dopar hay poca participación de fonones (Figura 3.9(a)). En cuanto a las muestras dopadas hay una alta similitud entre ellas, destacándose las dos bandas de menor FWHM que se separan un poco cuando la concentración (Figuras 3.9 (a) y (b)). Aquí hay una mayor presencia de defectos superficiales y estructurales que en la no dopada.

La presencia de Pr en las muestras reduce la intensidad del espectro de fotoluminiscencia (Figura 3.9 (d)), determinando el incremento de la densidad de estados en el interior del gap que provocan una alta participación de fonones en las recombinaciones de portadores de carga libre.



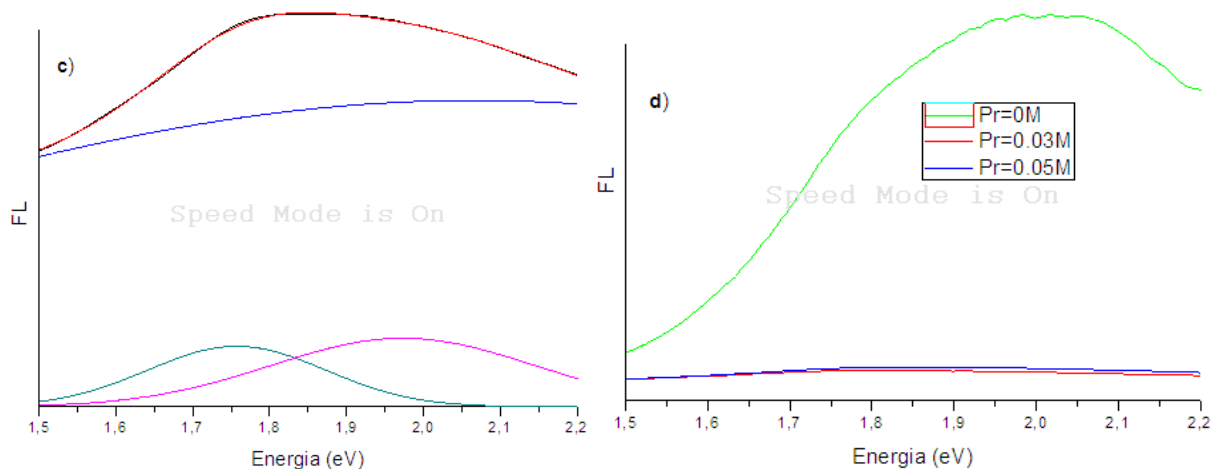


Figura 6. Espectros de fotoluminiscencia correspondientes a muestras de ZnO sintetizadas empleando precipitación, con solvente etanol, y que contenían concentraciones de praseodimio de: (a) 0M, (b) 0.03M y (c) 0.05M. Adicionalmente se muestra la superposición de los espectros (d).

**Solvente Etilenglicol** En la Figura 3.10 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de los sólidos de ZnO, sin y con Pr, sintetizados con precipitación controlada usando como solvente etilenglicol. En la muestra sin dopar, Figura 3.10 (a). El espectrograma fotoluminiscente muestra tres bandas de alto FWHM, siendo mayor la centrada en la región del rojo, la mediana ubicada en la región del anaranjado, mientras que la última está en la región del verde o azul. A diferencia de los anteriores espectrogramas según la intensidad de cada una de ellas hay mayor presencia de recombinaciones de baja frecuencia envolviendo una mayor participación de recombinaciones con radiaciones de baja frecuencia (NIR).

Después de deconvolucionar los espectrogramas FL de las muestras con dopante, al ser huésped de la estructura madre ZnO (Figura 3.10 (b)) la banda de mayor altura media (FWHM por las siglas en inglés) que se extiende hacia la región del verde, otra banda que es solapada por la anterior se ubica entre el rojo y el NIR, indicando la emisión de radiación fonónica después de una excitación con una radiación de  $\lambda = 4.9\text{nm}$  (luz incidente del láser de neón utilizado para este ensayo).

Al incrementar la presencia del praseodimio en el sólido, Pr=0.05M- Figura 3.10 (c), las dos bandas de la muestra anterior, la banda centrada en el cercano infrarrojo, incrementa su FWHM y por ende la intensidad o la participación de más recombinaciones no radiativas.



La intensidad del espectro se redujo al adicionar el Pr a la estructura del ZnO (Figura 3.10 (d)). Por otro lado, como podemos ver en la figura las muestras con solvente etilenglicol con Pr=0.03 y 0.05M son muy semejantes.

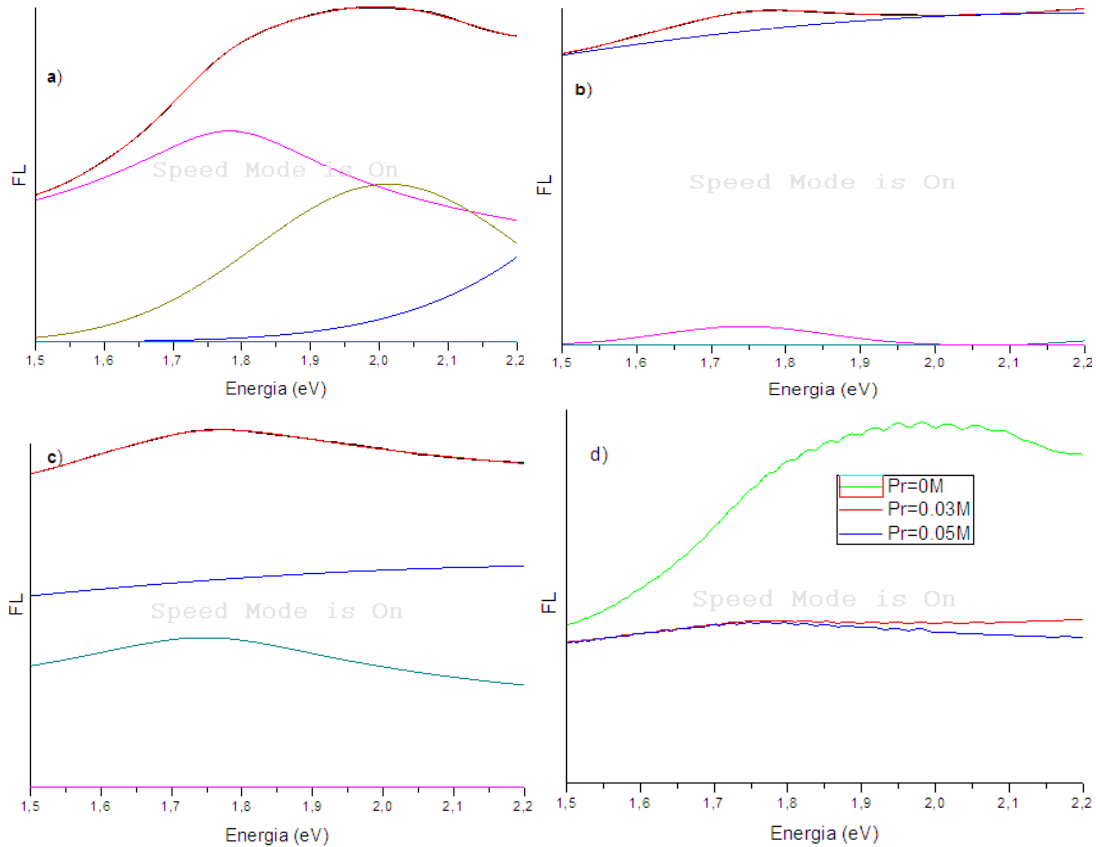


Figura 3.10. Espectros de fotoluminiscencia correspondientes a muestras de ZnO sintetizadas empleando precipitación controlada, con solvente etilenglicol, y que contenían concentraciones de praseodimio de: (a) 0M, (b) 0.03M y (c) 0.05M. Adicionalmente se muestra la superposición de los espectros (d).

Al comparar los espectros de fotoluminiscencia de los sólidos sintetizados en etanol (Figura 3.9 (a)) con los obtenidos para las muestras sintetizadas en etilenglicol (Figura 3.10 (b)) se observa una gran parecido entre ellos, la diferencia está en la intensidad que se invierte

**Solvente agua** En la Figura 3.11 se muestra los espectros de fotoluminiscencia de los sólidos de ZnO, sin y con Pr, sintetizados usando precipitación controlada empleando como solvente agua. Las bandas de emisión más evidentes, correspondientes a la muestra sin dopar fueron: la naranja ( $E = 2.02722$  eV), la ubicada en la región del NIR ( $E = 1.7323$  eV) y una tercera que se encuentra más interna al NIR ( $E = 1.63256$  eV) y una última banda FL ubicada en la región del rojo. La presencia de estas recombinaciones en la zona roja y NIR nos mostró una alta densidad de defectos superficiales de los sólidos sintetizados por este método con solvente

agua, lo que provocó mejores propiedades ópticas de las muestras no dopadas (Figura 3.11(a)). Al dopar el ZnO con praseodimio, en concentraciones de 0,03 y 0,05M, las bandas con mayor FWHM se ubicaron en el NIR, manteniéndose el mismo comportamiento de las muestras anteriores; específicamente, para la concentración de 0.05M (Figura 3.11 (c)).

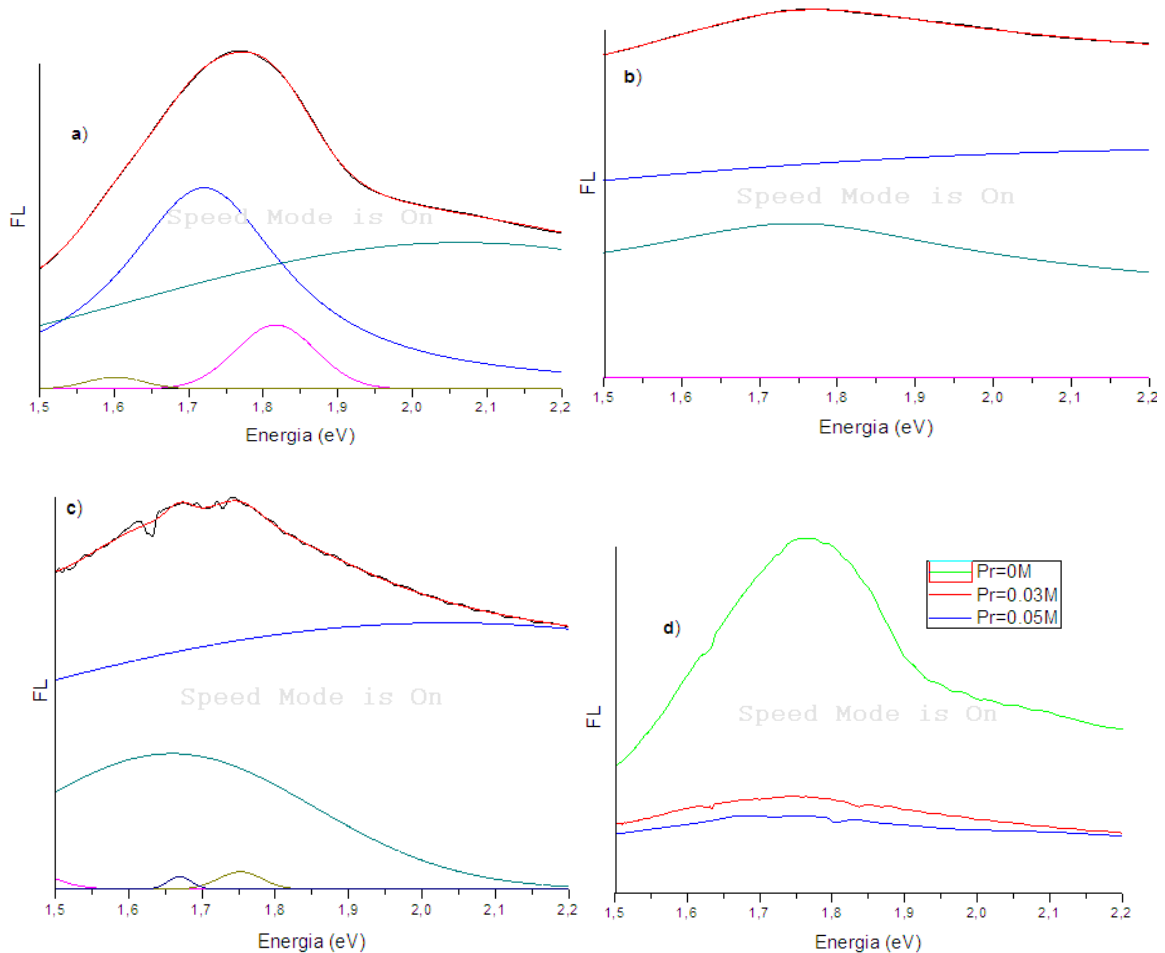


Figura 7 Espectros de fotoluminiscencia correspondientes a muestras de ZnO sintetizadas empleando precipitación controlada, con solvente agua, y que contenían concentraciones de praseodimio de: (a) 0M, (b) 0.03M y (c) 0.05M. Adicionalmente se muestra la superposición de los espectros (d).

. Nuevamente, la presencia del praseodimio, en la estructura del ZnO, redujo la intensidad de la banda de emisión de los sólidos correspondientes (Figura 311 (d)), que significa una mayor densidad de estados energéticos en el seno del gap provocando recombinaciones no radiativas con alta presencia de fonones ópticos .

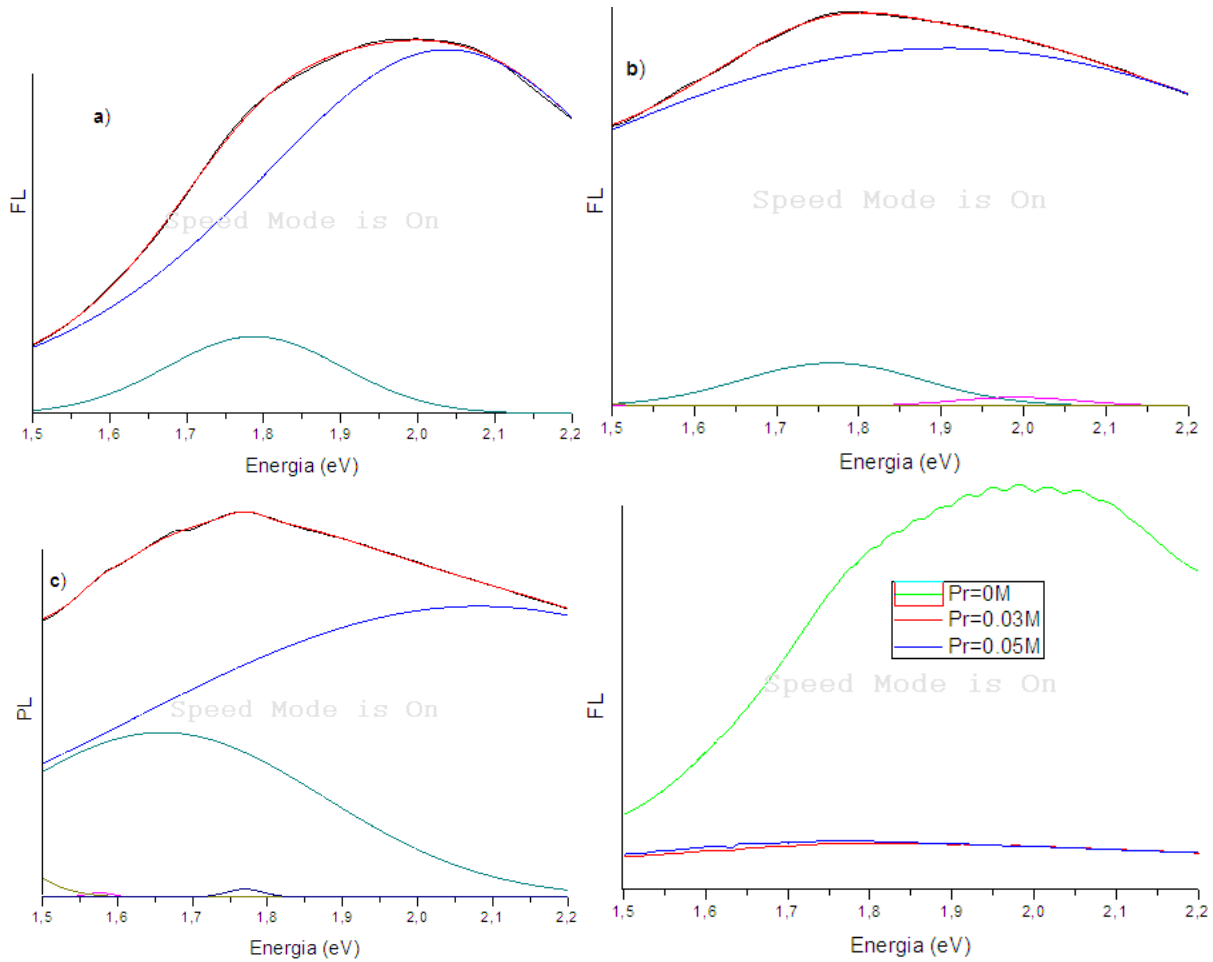
**Sol-gel.**

Figura 8 Espectros de fotoluminiscencia correspondientes a muestras de ZnO sintetizadas empleando sol-gel y que contenían concentraciones de praseodimio de: (a) 0M, (b) 0.03M y (c) 0.05M. Adicionalmente se muestra la superposición de los espectros (d).

En la Figura 3.12 se muestran los espectros de fotoluminiscencia, y sus deconvoluciones, de los sólidos de ZnO, sin y con Pr, sintetizados usando el proceso sol-gel. Los espectros presentaron dos bandas con alto valor de FWHM que para el caso de la muestra sin dopar se ubicaron en la región del anaranjado y otra en la región del rojo, evidenciando su alta cantidad de defectos superficiales debido a su tamaño nanométrico y su morfología alargada que presentó (Figura 3.12 (a)).

Al adicionar el dopante a la estructura del ZnO, la banda más importante fue la ubicada en el naranja y en el rojo, a pesar de que hay una pequeña participación de recombinaciones en el naranja (Figura 3.12 (b)). El incremento del praseodimio en la estructura cristalina ZnO incrementa los defectos superficiales de los polvos sintetizados por este método, característica

reflejada al incrementarse la intensidad de emisión de radiación de baja frecuencia (NIR) (Figura 3.12 (c)).

Así como ocurrió con las muestras sintetizadas empleando precipitación controlada (Figuras 3.8 a 3.11), la adición de praseodimio a las muestras redujo la intensidad del espectro de fotoluminiscencia (Figura 3.12 (d)).

En la Figura 3.13 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de sólidos de ZnO, sin y con Pr, sintetizados por precipitación controlada (diferentes solventes) y sol-gel. Estos espectros presentaron una banda ancha que al adicionarles Pr al óxido redujeron apreciablemente su intensidad por el incremento de estados energéticos dentro del gap por el aumento de defectos superficiales, estructurales, etc. , por el ion foráneo que ingreso a la estructura cristalina del ZnO (Figuras 3.13 (b) y 3.12 (c)).

En las muestras sin dopar (Figura 3.13 (a)), el espectro de emisión más intenso correspondió al sólido sintetizado por precipitación usando como solvente ácido acético. Los espectros correspondientes a las muestras de ZnO sin Pr están centrados en  $\sim 2$  eV, excepto para los de los sólidos sintetizados por precipitación empleando agua y etilenglicol cuyo centro se ubicó a valores de energía menores a este valor. Al adicionar el praseodimio al óxido, sus espectros de fotoluminiscencia se desplazaron hacia menores energías tal que su centro se ubicó entre  $\sim 1.8$  y  $1.9$  eV (Figuras 3.13 (b) y 3.13 (c)).

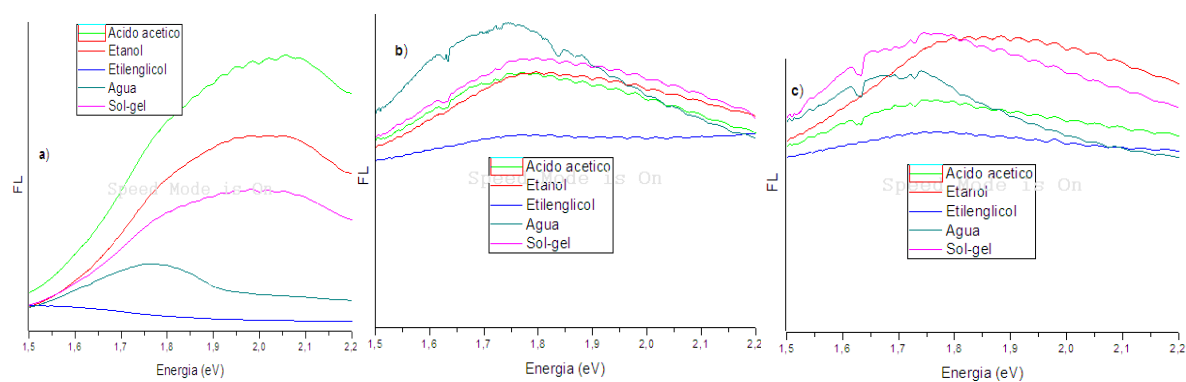


Figura 9 Espectros de fotoluminiscencia correspondientes a sólidos de ZnO, sintetizados por rutas químicas, precipitación (diferentes solventes) y sol-gel, con diferente contenido de praseodimio: (a) 0M, (b) 0.03M y (c) 0.05M.

Una explicación adicional al comportamiento de las curvas de fotoluminiscencia, considerando la presencia de defectos intrínsecos como  $V_o$ ,  $V_{zn}$ ,  $O_i$ , ionizadas o no (concretamente de sus estados asociados ubicados en el gap), debería tener en cuenta la presencia

de agua en la superficie de las muestras y la formación de especies  $H^+$  en la superficie, por la quimisorción disociativa del agua, dando origen a un estado donador superficial (Meyer et al, pp. 227-231-260), y  $H^-$  que se pueden formar por el atrapamiento de impurezas de hidrógeno por los defectos superficiales que ellos presentan (principalmente las vacancias de oxígeno), tal como sucede en otros óxidos (Ashok and Jitendra 2008, pp. 405-408).

Por otro lado, la energía de formación del defecto puntual ( $H^+$ ) es una de las menores de todos los defectos puntuales que se pueden presentar en la síntesis del ZnO. La presencia de estos defectos en los sólidos de ZnO, sin y con Pr sintetizados en este trabajo, estaría justificada por las bandas ubicadas entre  $1500-1125\text{ cm}^{-1}$ , para el grupo funcional Zn-H, y  $1130-1000\text{ cm}^{-1}$  (ver Figura 2. 15).

## **Conclusiones**

Con base en los resultados obtenidos en esta parte del proyecto relacionado con la síntesis de los materiales a analizar, se puede concluir lo siguiente:

- Los métodos empleados permitieron obtener sólidos de ZnO y del sistema ZnO-Pr de manera controlada. Además, con la caracterización de los mismos, se pudo determinar el efecto de los parámetros de síntesis, así como el efecto de la incorporación del praseodimio, sobre las características del producto final.
- Los métodos de síntesis empleados permitieron obtener sólidos de ZnO y del sistema ZnO-Pr de manera controlada. Además, con la caracterización de los polvos sintetizados, se pudo determinar el efecto de los parámetros de síntesis, así como de la incorporación del praseodimio, sobre las características del producto final.

La curva de pH vs cantidad de precipitante permite determinar las diferentes etapas del proceso y, su seguimiento, la reproducibilidad del producto sintetizado.

- Para los dos métodos de síntesis empleados, la curva de valoración potenciométrica (pH del sistema vs cantidad de precipitante suministrado) obtenida es importante porque ella, además de contener información sobre las reacciones que ocurren al interior del sistema, se constituye en un medio para controlar el proceso y poder garantizar las características deseadas en el producto final.
- La curva de valoración es fundamental para el proceso de síntesis independiente del método, ya que ella nos informa si el patrón se mantiene para un mismo método y su diferencia nos determinara: diferente morfología, estructura, tamaño entre otros.
- La reproducibilidad de un producto sintetizado está en la curva de pH vs cantidad de precipitante, porque cualquier cambio que se tenga: por método, dopado, concentraciones de

solventes, precursores, dopantes; se verá reflejado en esta curva. Esto nos llevara a mejorar el producto sintetizado.

- Debemos de ser muy cuidadosos en la elaboración de esta curva de valoración y mostrar en ella lo más real posible para no perdernos en el camino. Por ejemplo: si la suavización se la hace con gran magnitud puede borrarse información muy valiosa.

Cualquier cambio en los parámetros de síntesis: naturaleza del solvente, naturaleza y concentración del precursor, adición de dopantes y cambio de concentración de los mismos en el sistema, se ve reflejado en esta curva, tal como se encontró en el trabajo desarrollado.

- Con el trabajo realizado se evidencio el efecto que tiene el método de síntesis y el solvente utilizado en el mismo sobre las propiedades y características del producto final. Aunque los difractogramas de rayos X mostraron algunos cambios de la estructura interna de los sólidos sintetizados, por ejemplo direcciones preferenciales de crecimiento en las muestras obtenidas por precipitación controlada usando agua y etilenglicol, fue la espectroscopia IR la que puso en evidencia los cambios estructurales en las muestras por la variación del método de síntesis y la naturaleza del solvente.

- Los resultados de las técnicas de espectroscopia vibracional utilizadas, IR y Raman, indicaron que las muestras sintetizadas presentaban cambios en su estructura de defectos, presentándose una mayor cantidad de defectos en la muestra sintetizada por precipitación controlada en agua y una menor cantidad en la muestra sintetizada por sol-gel.

- El tamaño del cristalito presente en las muestras sintetizadas, entre ~25 y ~37nm, también cambio siendo el más pequeño el de la muestra obtenida por sol-gel. En general, el cristalito fue asimétrico, independiente del método de síntesis y de la naturaleza del solvente empleado para la obtención del sólido, con una estructura cristalina deformada.

- La incorporación de praseodimio al ZnO, llevó a la conformación de soluciones sólidas y propició una baja cristalización en la muestra tratada a 400°C, manteniéndose la estructura tipo wurtzita del ZnO sintetizado. Adicionalmente, la presencia del Pr en la estructura del ZnO redujo el tamaño del cristalito.

- La incorporación de praseodimio a la estructura del ZnO propicio una baja cristalización a los 400°C, temperatura de síntesis del ZnO puro altamente cristalino, favoreciendo la conformación de soluciones sólidas.

- El praseodimio redujo el tamaño de cristalito en las muestras sintetizadas por precipitación controlada y poco efecto tuvo sobre la obtenida por sol-gel.

- Es muy importante de mantener unas mismas condiciones cuando se va a analizar el efecto de un dopante.

- A la hora de adicionar precipitante a la suspensión se debe realizar en pequeñas cantidades y periódicamente, para darle al sistema tiempo para lograr un cuasi equilibrio fisicoquímico, esto nos lleva a obtener curvas de valoración de buena calidad.

Los resultados que se obtuvieron, usando la técnica UV- Vis, permitieron obtener información sobre el ancho de la banda prohibida del ZnO sintetizado empleando el mismo método de síntesis (precipitación controlada) pero diferente solvente; estos indican que el valor del gap de energía lo presentaron los polvos obtenidos en etanol ( $E = 3.388 \text{ eV}$ ) y el de menor valor ( $E = 3.188 \text{ eV}$ ) se obtuvo en los sintetizados en agua.

Considerando el método de síntesis, las muestras obtenidas por sol-gel presentaron un valor de ( $E = 3.2981 \text{ eV}$ ), que contrasta con los valores obtenidos al sintetizarlas por precipitación controlada, enunciados anteriormente. Estas diferencias en los valores de energía del gap indican su dependencia con la morfología y el tamaño de la partícula, así como con el método de síntesis.

- Además, la deconvolución de los espectros de absorción UV-Vis permitió determinar el aporte de las diferentes transiciones electrónicas, destacándose la inter-bandas, relacionada con el valor del “gap” de energía, el intercambio de carga (entre orbitales localizados sobre los diferentes iones), transiciones entre orbitales localizados-bandas des-localizadas y el aporte de los defectos a las mismas. Realizado el estudio se evidenció que tanto el método de síntesis como la naturaleza del solvente ocasionaron modificaciones importantes tanto en la estructura del sólido como en sus propiedades ópticas. Específicamente en estas últimas: cambios en el valor de energía del gap, en las transiciones electrónicas y en el espectro de emisión. lo que hace prever modificaciones en la funcionalidad de los sólidos sintetizados con respecto a muestras obtenidas por métodos convencionales (mezcla de óxidos).



- Realizado este estudio podemos concluir que el cambio del proceso de síntesis y del solvente utilizando para tal fin, ocasionaron modificaciones importantes en el aporte de cada uno de estos tipos de transiciones, lo que ocasionó cambios en las propiedades ópticas de las muestras sintetizadas y que, por lo tanto, afectarán la funcionalidad de los mismos.
- Estos resultados permiten poner en evidencia el efecto del método de obtención, de las nanopartículas, sobre las propiedades ópticas de las mismas por lo que, quiere garantizar la reproducibilidad de las mismas, es necesario ser más riguroso y conocer más sobre el desarrollo de las diferentes etapas del proceso de síntesis para obtener un control sobre las mismas.
- En cuanto a la técnica de espectroscopia de fotoluminiscencia los resultados que se obtuvieron, al caracterizar las muestras sintetizadas, mostraron que todas las muestras dopadas y sin dopar presentaron la presencia de recombinaciones no radiativas con emisión de fonones
- Al dopar las muestras con praseodimio, 0.03 y 0.05M, surgieron unas bandas en la región de menor energía, reiterando lo enunciado por otros investigadores que indicaban que la presencia de este ion, en la red cristalina del ZnO, incrementaba la respuesta fotoluminiscente del compuesto en la región del rojo y el IR (P. Ghigna et al (2007)).
- Por lo general, las muestras sin dopar presentaron una serie de bandas de baja intensidad y FWHM en la región entre del rojo e infrarrojo cercano, que estaría asociada con la contribución fonónica de la estructura al proceso de emisión radiativa, garantizando la conservación del momentum lineal durante el proceso.
- Las muestras dopadas mostraron que la intensidad de las bandas espectrales de emisión, en general, se reduce por lo menos diez veces con relación a la intensidad de la sin dopar (ver Figuras 3.8 (d), 3.9 (d), 3.10(d), 3.11(d) y 3.12 (d)), comportamiento que puede estar relacionado con el incremento de defectos propiciado por la presencia del dopante en la muestra, lo que aumentó el número de estados energéticos dentro del gap y por lo tanto la recombinación radiativa de baja frecuencia (baja energía), acompañada por defectos fonónicos, óptico lineales-LO, para garantizar el cumplimiento de la conservación del momentum en el proceso de emisión.
- Considerando las frecuencias de las radiaciones emitidas por las muestras sólidas, excitadas con laser de argón ( $\lambda = 482\text{nm}$ ) durante el ensayo de fotoluminiscencia (en la región verde, amarillo, naranja, rojo y NIR, principalmente) y los datos recolectados en la literatura al respecto,

podemos concluir que los defectos más importantes, presentes en las muestras sintetizadas en este trabajo, fueron: verde defectos superficiales, vacancias de oxígeno cercanas a la superficie, vacancias de oxígeno doblemente ionizadas.

- Los resultados de espectroscopia de absorción UV-Vis mostraron que dependiendo del método de síntesis se obtenían valores de energía del gap de  $\sim 3.39$  eV, para ZnO obtenido por sol-gel, y  $< 3.39$  eV para el óxido sintetizado por precipitación (más evidente al utilizar el etilenglicol). Al adicionar el Pr, con 0.05% el valor del gap fue de 3.28 eV, para la muestra sintetizada por sol-gel, mientras que para muestras sintetizadas por precipitación fue  $< 3.28$  eV (más evidente al utilizar el agua).

- Los resultados de espectroscopia de absorción UV-Vis mostraron que dependiendo del método de síntesis se obtenían valores de energía del gap de  $\sim 3.39$  eV, para ZnO obtenido por sol-gel, y  $< 3.39$  eV para el óxido sintetizado por precipitación (más evidente al utilizar el etilenglicol). Al adicionar el Pr, con 0.05% el valor del gap fue de 3.28 eV, para la muestra sintetizada por sol-gel, mientras que para muestras sintetizadas por precipitación fue  $< 3.28$  eV (más evidente al utilizar el agua).

- La banda anaranjada que según los informes literarios se debe a dislocaciones estructurales las muestras mostró una nutrida participación.

- En la zona roja- NIR es la más densa de todas las zonas analizadas, en donde se presentó mayor número de bandas cuando entraba el dopante a la estructura molecular del ZnO; implicando la presencia de fonones, posiblemente esto se debe a la alta concentración del ion  $Zn^{2+}$ .

Los resultados de fotoluminiscencia, de las muestras de ZnO puro y ZnO-Pr, mostraron emisiones en las regiones del verde, amarillo, naranja, rojo y NIR, principalmente, dependiendo del método de síntesis así como de la presencia, y concentración, de Pr. Estas emisiones hacen prever la existencia de defectos superficiales como: vacancias de oxígeno, oxígeno intersticial, cinc intersticial y/o vacancias de cinc.

## Bibliografía

- (IR1) Colthp, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E. (1990) "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy" 3<sup>a</sup> ed. Academic Press, San Diego
- (M.H.1) Jiaguo Y. and Xiaoxiao Y. (2008). Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Hollow Spheres. State Key Laboratory of Technology for Material synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Luoshi Road. P.R. China
- (M.H.2) Bin Liu and Hua Chun Zeng. (2002). Hydrothermal Synthesis of Nanorods in the Diameter Regime of 50nm. Department of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Engineering, National University of Singapore
- (M.H.3) Hai Yan Xu, Hao Wang, Yong Cai Zhang, Wen Liang He, Man Kang Zhu, Bo wang, Hui Yan. (2003). Hydrothermal Synthesis of oxide powder With controllable morphology. The Key Laboratory of Advanced Functional Materials of China Education Ministry, Beijing Polytechnic University Beijing. China
- Alcañis (2003). Espectroscopía Vibracional – UAH www3. Uah. Es / edejesus/ resúmenes / DECI / tema – 2 pdf
- Aleksandra B. Djuricic and Yu Hang Leung, (2006). Optical Properties of ZnO Nanostructures. DOI: 10.1002/sml. 200600134. www. Small-Journal.com.
- Azaroff, L. V. (1968). Elements of X- Ray Crystallography. Mc Graw. Hill, New York.
- Bagnall D.M., Chen Y.F., Shen M.Y., Zhu Z., Goto T., Yao T.(1998). Cryst. Growth(pp.184-185).
- Ben Streetman and Sanjay Banerjee (2006) Solid State Electronic Devices, 6th Edition , University of Texas, Austin. Pearson
- Byrappa, K. (2003). Hydrothermal growth of crystals. Crystal Growth of Technologically Important Electronic Materials, Eds: K. Byrappa, T. Ohachi, H. Klapper and R. Fornari, Allied Publishers, New Delhi, India, 271-284.
- C. Jagadish, S.J. Peraton, (2006). Zinc Oxide: Bulk, Thin Films and Nanostructures, Oxford
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2012). Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach. Editorial John Wiley & Sons.
- Cao, H., Xu, J. Y., Zhang, D. Z., Chang, S. H., Ho, S. T., Seelig, E. W., Liu X., Xu, R. P. H. (2000). Spatial confinement of laser light in active random media. Physical review letters, 84(24), 5584.
- Cao, Y., Jia, D., Wang, R., & Luo, J. (2013). Rapid one-step room-temperature solid-state synthesis and formation mechanism of ZnO nanorods as H<sub>2</sub>S-sensing materials. Solid-State Electronics, 82, 67-71.
- Chang, C. M., Hon M. H., Leu, I. (2010). Preparation of ZnO nanorod arrays with tailored defect-related characteristics and their effect on the ethanol gas sensing performance. Sensors & Actuators: B. Chemical,151(1), 15-20.
- D.C. Look. (2001). Materials Science and Engineering. B. Recent advances in ZnO Materials and devices.
- D.M. Bagnall, Y. F. Chem, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Shem, T. Goto. (1997). Appl. Lett.
- Duque, J. S.; Orozco, S.; Riascos, H. (2015). Películas de ZnO Crecidas por PLD: Efecto de la concentración de Mn ZnMnO Films Groww by PLD: Effect of Mn Concentration. Universidad Tecnológica de Pereira. Ingeniería Física: Grupo Plasma.

- Egehaaf J.H., OelKrrug D., (1999). Luminiscence and nonradioactive deactivation of excited states involving oxygen defect centers in policristaline ZnO. *J.Cryst Growth* 161,190.
- Garces N.Y., Wang L., Bai L., Giles N.C., Halliburton L.E., Cantwell G., (2002). Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals. *Applied physics Letters*, [http://dx.doi.org/10.1063/1,1494125](http://dx.doi.org/10.1063/1.1494125).
- H. Krunks, T. Debova. I. O. (2006). *Thin Solid Films*.
- Hadis Morkoc, Umit Ozgur (2009) *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*.
- Holloway, P. H., Trottier, T. A., Abrams, B., Kondoleon, C., Jones, S. L., Sebastian, J. S., Thomes, W.J, Swart, H. (1999). Advances in field emission displays phosphors. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 17(2), 758-764.
- Jiaguo and XiaOxiaoYo (2008). Hidrotermal Syntesis and Photocatalytic Activity of Oxide Hollow Spheres.
- Klingshirn, C. (2007). ZnO: material, physics and applications. *ChemPhysChem*, 8(6), 782-803.
- Krunks, M and Dedova, T. I.O. (2006) *Thin Solid Films*. 1006, p. 1157
- Kukreja L.M. and Misra P. (2014). *Photoluminescence Processes in ZnO Thin Films and Quantum Structures*. M.S. Ramachandra Rao Tatsuo Okada Editors. *ZnO nanocrystals and Allied Materials*. (pp.49-86) India. Springer
- L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Battaro, M. Cavazzini, E. Tondello. (2010). *Design of Lumuniscent Lanthanide Complexes from Molecular to highly efficient photo-emitting materials*
- L.E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally and P. Yang. *Angew. Chem. Int.* (2003).
- Li D, Leung YH, Djurišić. (2004) Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods. *Appl. Phys.*
- Lima Sam, F. A. Sigoli, M. Jafecci Jr. Marian Rosaly Dovolos. (2001). *Luminescent Properties and Lattice defects Correlation on Zn Oxide*. Elsevier. *Intyernational Jornal of Organic Materials*.
- Lin. B, Z. Fu, Y. 2011 *Jia Appli. Phys Lett*.
- Liu, Y. C., Tung, S. K., & Hsieh, J. H. (2006). Influence of annealing on optical properties and surface structure of ZnO thin films. *Journal of Crystal Growth*, 287(1), 105-111.
- Look, D. C. (2001). Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering: B*, 80(1), 383-387.
- M, Liu, A. H. Kitai, P. Mascher, (1992). Point defects and luminescence centres in zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Appl. Phys. Lett.* 79, 943.
- M. Liu, A. H. Kitai, P. Mascher, J. (1992). Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(92\)90047-D](https://doi.org/10.1016/0022-2313(92)90047-D)
- M. Ocaña, R. Rodriguez Clemente y C. J. Serna. (1995). *Uniform Colloidal Particles in Solution: Formation Mechanisms*.
- M. Willander (Ed) (2014), "Zinc oxide nanostructures: adveces and applications", Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore.
- M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto. (2007). *Phosphor Handbook*
- Masato Kakihama, Jihaekim, Tetsufumi Komukai, Hideki Kato, Yasushi Sato, Mokoto Kobayashi, Yuji Takatsuka. (1996). Sol-gel Preparation of High Temperature Superconducting Oxides. *Journal of sol-gel Science and Technology*, vol.6 No 1.

- Meijerink, J. Lumin. (2000). Journal of Luminescence
- Michaela. Stroschio and Mitra Dutta. (2001). Phonons in Nanostructures. Cambridge University Press.
- Morkoç, H., & Özgür U. (2007). Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device
- Murotani H., et al. 2014. Time and Spatially Resolved Luminescence Spectroscopy of ZnO Nanostructures. Ramachandra Rao Tatsuo Okada Editors. ZnO nanocrystals and Allied Materials. (Pp.195-214) India. Springer.
- Nakamura, S., Fasol, G. (1997). The blue laser diode: GaN Based Light Emitters and Lasers. Berlin :Springer.
- Nielsen, A. E. (1964). Kinetics of precipitation (Vol. 350). Oxford: Pergamon Press.
- Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Doğan, S., Avrutin, S., Cho, J & Morkoc, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. Journal of applied physics, 98(4), 041301-103.
- P. Ghigna, A. Speghini, M. Bettinelli. (2007), “Unusual Ln<sup>3+</sup> substitutional defects”: The chemical environment of Pr<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> in nanocrystalline TiO<sub>2</sub> by Ln– Kedge EXAFS. J. Solid State Chem.
- Pankove J.I. (1971). Optical Processes in semiconductors. New York. Dover Publications
- Pert, E., Carmel, Y., Birnboim, A., Olorunyolemi, T., Gershon, D., Calame, J., Loyd I., & Wilson, O. C. (2001). Temperature measurements during microwave processing: the significance of thermocouple effects. Journal of the American Ceramic Society, 84(9), 1981-1986
- Phillips, J. (1973). Hand Book of Materials Modeling, New York: Springer.
- Review. Ramachandra Rao Tatsuo Okada Editors. ZnO nanocrystals and Allied Materials. (pp. 289-306) India. Springer.
- Reynolds (2011). Propiedades del ZnO. tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/19483/capitulo1.pdf
- Rodríguez-Paez, J. E. (2013). Síntesis de Oxidos de Interés Industrial.
- Rodríguez-Páez, J. E. (2013). Síntesis de Óxidos de Interés Industrial. Popayán, Colombia: Samara impresiones.
- Rodríguez-Páez, J. E., Moure, C., P. Duran & Fernandez, J. F.(1997) Producción de Partículas de ZnO utilizando un proceso de precipitación controlada. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 36(2-3), 136-140
- Rosenquist, T. (1974). Principales of Extractive Metallurgy. Ed: Mc. Graw. Hill, Tokyo.
- S. Bandyopadhyay, G.K. Paul, R. Roy, S.K. Sen, S. Sen. (2002). Study of Structural and Electrical Properties of Grain-boundary Modified ZnO Films Prepared by Sol-gel Technique.S. Lap, I. Chan, K. L. Lin. Elsevier. Materials Chemistry and Physics . India
- Salas Gabriel, Rosas Nelly, Galeas Salome, Guerrero Victor, Devut Alexis. (2016). Sintesis de Nanopartículas de ZnO por el Método de Pechini. Escuela Politécnica Nacional Ingeniería Química- Mecánica Quito
- Schmidt-Mende, L., & MacManus-Driscoll, J. L. (2007). ZnO–nanostructures, defects, and devices. Materials today, 10(5), 40-48.
- Sentil, Singh and Ramachandra M.S. (2014). Zinc Oxide: The Versatile Material With and Assortment of Physical Properties. M.S. Ramachandra Rao Tatsuo Okada Editors. ZnO nanocrystals and Allied Materials. (pp.1-32) India. Springer
- Srikant, V., & Clarke, D. R. (1998). On the optical band gap of zinc oxide. Journal of Applied Physics, 83(10), 5447-5451.

- Thiyagarajan P, Kottaisamy M. (2014). Synthesis and chracterization of ZnO-Based Phosphors and Related Phosphor Composites in Bulk, Thin Film and Nano Form. Ramachandra Rao Tatsuo Okada Editors. 2014 ZnO nanocrystals and Allied Materials. (pp.247-286) India. Springer.
- Tony West (1999) Basic Solid State Chemistry. Second Edition. Anthony R. West.
- Wiersma, D. S., & Cavalieri, S. (2001). Light emission: A temperature-tunable random laser. *Nature*, 414(6865), 708-709.
- William D. Callister, jR. (2001) Fundamentals of Materials Science and Engeneering.
- Xu P.S., Y. M. Sun, C. S. Shi, F. Q. Xu, H. B. Pan, (2003). *Nucl. Methods Phys.*
- Y. Liu and J. Lian. (2007) *Appl Surface. Science.*
- Yi Yang, X. W. (2012). *ZnO Nanostructures and Their Aplications.* Pan Stanford Publising. Singapore
- Zhang, J., Wang, S., Wang, Y., Xu, M., Xia, H., Zhang, S., ... & Wu, S. (2009). ZnO hollow spheres: preparation, characterization, and gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 139(2), 411-417.