



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
DE ÓXIDO DE ESTAÑO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA:
CASAS GUTIÉRREZ DIANA NADXELII**

ASESORA: DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedicatorias.

A Dios por darme la fortaleza necesaria para poder superar todas y cada una de las pruebas que puso en mi camino y seguir adelante.

A mi mamá Diana Patricia Gutiérrez Molina por todo su amor, apoyo y sobre todo fortaleza, por ser un ejemplo a seguir, por ser la persona a quien más admiro y por enseñarme todo lo necesario para ser una gran persona, una gran mujer y una gran profesionalista por que gracias a todos tus esfuerzos y sacrificios he llegado hasta aquí, quiero que sientas este triunfo como tuyo y que tengas en cuenta que esto no lo es todo, sino que voy a seguir luchando por mis sueños y por lo que quiero porque tu me enseñaste eso. Te amo

A mi papá Francisco Javier Casas Pérez que espero siempre tener tu apoyo incondicional. Te agradezco por todo tu amor y todo tu cariño, por ser el papá que eres por que me has permitido aprender y comprender tantas cosas de la vida y me has enseñado a dar el valor suficiente a cada cosa, cada persona. Gracias por todos los momentos en los que has estado conmigo y me has apoyado. Te amo

A mi hermana Tania quien con su carácter me ha enseñado a no rendirme y a no conformarme, a luchar por lo que uno quiere, ser firme en las decisiones y por no dejarse llevar por las opiniones de los demás. Te quiero mucho

A Antonio, simplemente no tengo palabras para poder describir el agradecimiento por todo tu apoyo, paciencia, comprensión y amor que me has brindado durante este proyecto y durante todo este tiempo juntos. Gracias por ser mi inspiración y mi todo y como ya dijiste por todo lo que nos queda por vivir. Te amo

A toda mi familia y amigos que siempre estuvieron conmigo, que me apoyaron para poder concluir con esta gran historia y que sobre todo creyeron en mi. Quiero decirles que han sido una parte fundamental en mi vida y que quiero seguir aprendiendo de todos ustedes a lo largo de mi vida. Los quiero

Agradecimientos.

Quiero agradecer principalmente a la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de formar parte de esta gran institución.

Le quiero agradecer en especial a mi asesora la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio por todo su apoyo y por el tiempo que me dedicó en el asesoramiento de mi tesis que además de una gran persona pude encontrar a una gran amiga.

A todos los sinodales por el tiempo dedicado en la revisión de ésta tesis, por sus comentarios y por sus aportaciones, muchas gracias por compartirme sus conocimientos.

A todos mis profesores que a lo largo de toda la carrera contribuyeron con mi formación y me dieron la oportunidad de poder aprender de ellos.

INDICE

1	Objetivos.....	1
2	Introducción.....	1
3	Antecedentes.....	2
3.1	Nanopartículas.....	2
3.1.1	Nanotecnología.....	3
3.1.2	Nanotecnología avanzada.....	3
3.1.3	Futuras Aplicaciones.....	4
3.1.4	Nanociencia.....	4
3.1.5	Nanoingeniería.....	5
3.2	Propiedades intrínsecas del SnO ₂	5
3.2.1	Compuestos estanosos.....	8
3.2.2	Compuestos estánicos.....	9
3.2.3	Estructura cristalina del SnO ₂	10
3.3	Métodos de síntesis de nanopartículas.....	11
3.3.1	Método de sol-gel.....	11
3.3.2	Síntesis a baja temperatura y química húmeda; Precipitación de soluciones.....	14
4	Trabajo experimental.....	16
4.1	Método de preparación de SnO ₂	16
4.2	Método de preparación de (Sn _{0.7} Cr _{0.3})O ₂	18
4.3	Método de preparación de (Zr _{0.5} Sn _{0.5})O ₂	19
4.4	Equipos empleados.....	20
5	Resultados y Discusión de resultados.....	21
5.1	Caracterización por Difracción de Rayos X.....	21
5.2	Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV/VIS).....	37
5.3	Obtención de los espectros Raman.....	40
5.4	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.....	43
6	Conclusiones.....	47
7	Referencias Bibliográficas.....	48
8	Apéndice I.....	51
9	Apéndice II.....	63

Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de SnO₂

1 OBJETIVOS

1. Sintetizar nanopartículas de SnO₂ empleando el método de coprecipitación de solución acuosa.
2. Sintetizar nanopartículas de (Sn_{0.7} Cr_{0.3})O₂ empleando el método de coprecipitación de solución acuosa.
3. Sintetizar nanopartículas de (Zr_{0.5} Sn_{0.5})O₂ empleando el método de sol-gel en solvente orgánico
4. Caracterizar sus estructuras cristalinas mediante Difracción de rayos X
5. Determinar sus propiedades ópticas mediante espectroscopia UV-VIS
6. Estudiar su morfología mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de alta resolución
7. Determinar la presencia de cromo y zirconio mediante espectroscopía Raman

2 INTRODUCCION

La síntesis de nanopartículas es un tema de gran interés debido a las propiedades físicas y químicas que presentan, las cuales son dependientes no solo del tamaño de las nanopartículas, sino también de la forma [1,2].

En este trabajo se pretende sintetizar nanopartículas de óxido de estaño, el cual es un material semiconductor con un "band gap" de 3.5 eV, es un óxido de gran interés desde el punto de vista tecnológico debido a sus aplicaciones [3] como sensor de gases, en pigmentos blancos para recubrimientos conductores, recubrimientos conductores transparentes para hornos y electrodos

[4], recubrimientos opto conductores para celdas solares [5], catalizadores [6,7], varistores [8,9] y recientemente se ha informado su uso como ánodo en baterías de litio [10] .

Las nanopartículas de SnO₂ se han sintetizado por diferentes métodos, hidrotérmicos [11, 12], métodos de sol-gel [13, 14], y por el método del precursor polimérico [15].

En este trabajo se llevó la síntesis a cabo por el método de coprecipitación acuosa controlada y posterior tratamiento térmico, usando como precursor el cloruro de estaño.

También se llevó a cabo la sustitución de Sn²⁺ por Cr³⁺ y Zr⁴⁺, dentro de la estructura cristalina del SnO₂ la cual es una estructura de tipo rutilo, y se obtuvieron pigmentos cerámicos de Cr-Sn y Zr-Sn, modificando de esta manera el valor de “band gap” y por lo tanto sus propiedades ópticas.

Las técnicas de caracterización empleadas fueron difracción de rayos X, espectroscopías UV-VIS, Raman y microscopía electrónica de transmisión.

3 ANTECEDENTES

3.1 Nanopartículas

Nano: (símbolo n) es un prefijo del Sistema Internacional de Unidades que indica un factor de 10⁻⁹. Confirmado en 1960, viene del griego *vávoς*, que significa *superenano*.

El régimen de nanoescala se ubica en el intervalo comprendido entre 1 – 100 nm, es decir, los nanocristales se encuentran en estas dimensiones [1].

La síntesis de nanopartículas es un campo de gran interés científico y tecnológico, debido a las propiedades físicas y químicas que ellas presentan las cuales son función del tamaño de las nanopartículas [16, 17]. La estructura cristalina, el tamaño y forma de las partículas y las características superficiales dependen de la ruta de síntesis utilizada para su obtención. Esto exige conocer en detalle los métodos de síntesis de nanopartículas para asegurar la calidad del polvo cerámico, sus propiedades y por lo tanto las características del dispositivo final con el se

fabrique. La descripción del método de síntesis debería brindar información sobre los fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante la formación de las nanopartículas, pero lo que realmente se requiere es conocer el mecanismo de formación de las partículas ya que con este conocimiento es posible tener un mayor control sobre las propiedades finales de éstas [18, 19].

Las nanopartículas no se rigen por las leyes de la química cuántica, ni por las leyes de la física clásica, poseyendo propiedades derivadas del efecto de confinamiento cuántico de electrones.

3.1.1 Nanotecnología

La nanotecnología [20] es un campo de las ciencias aplicadas dedicado al control y manipulación de la materia a una escala menor que un micrómetro.

La nanotecnología promete beneficios de todo tipo, desde aplicaciones médicas nuevas o más eficientes a soluciones de problemas ambientales y muchos otros.

Un nanómetro es la mil millonésima parte de un metro. Para comprender el potencial de esta tecnología es importante saber que las propiedades físicas y químicas de la materia cambian a escala nanométrica, lo cual se debe a efectos cuánticos. La conductividad eléctrica, el calor, la resistencia, la elasticidad, la reactividad, entre otras propiedades, se comportan de manera diferente que en los mismos elementos a mayor escala.

Aunque en las investigaciones actuales con frecuencia se hace referencia a la nanotecnología (en forma de motores moleculares, computación cuántica, etcétera), es discutible que la nanotecnología sea una realidad hoy en día. Los progresos actuales pueden calificarse más bien de nanociencia, cuerpo de conocimiento que sienta las bases para el futuro desarrollo de una tecnología basada en la manipulación detallada de las estructuras moleculares.

3.1.2 Nanotecnología avanzada

La nanotecnología avanzada [20], a veces también llamada fabricación molecular, es un término dado al concepto de ingeniería de nanosistemas (máquinas a escala nanométrica) operando a escala molecular. Se basa en que los productos manufacturados se realizan a partir de cúmulos. Las propiedades de estos productos dependen de cómo estén esos cúmulos dispuestos. Así por ejemplo, si reubicamos los átomos del grafito (compuesto por carbono, principalmente) de la mina del lápiz podemos hacer diamantes (carbono puro cristalizado). Si reubicamos los átomos

de la arena (compuesta básicamente por sílice) y agregamos algunos elementos extras se hacen los chips de un ordenador.

A partir de los incontables ejemplos encontrados en la biología se sabe que miles de millones de años de retroalimentación evolucionada pueden producir máquinas biológicas sofisticadas y estocásticamente optimizadas. Se tiene la esperanza que los desarrollos en nanotecnología harán posible su construcción a través de algunos significados más cortos, quizás usando principios biomiméticos. Sin embargo, K. Eric Drexler y otros investigadores han propuesto que la nanotecnología avanzada, aunque quizá inicialmente implementada a través de principios miméticos, finalmente podría estar basada en los principios de la ingeniería mecánica.

3.1.3 Futuras aplicaciones

Según un informe de un grupo de investigadores de la Universidad de Toronto [21], las diez aplicaciones más prometedoras de la nanotecnología son:

- ✚ Almacenamiento, producción y conversión de energía
- ✚ Producción agrícola
- ✚ Tratamiento y remediación de aguas
- ✚ Diagnóstico y cribaje de enfermedades
- ✚ Sistemas de administración de fármacos
- ✚ Procesamiento de alimentos
- ✚ Remediación de la contaminación atmosférica
- ✚ Construcción
- ✚ Monitoreo de la salud
- ✚ Detección y control de plagas
- ✚ Informática

3.1.4 Nanociencia

La nanociencia no tiene un área específica de investigación. Su propósito es conocer qué pasa a escalas de 0,1 hasta los 100 nanómetros. Un leucocito tiene alrededor de 10.000 nm de diámetro. La nanociencia trata de comprender qué pasa a estas escalas, y la nanotecnología busca manipularlo y controlarlo [21].

3.1.5 Nanoingeniería

La nanoingeniería es la práctica de diseñar productos y sistemas en la nanoescala. Su nombre se origina del nanómetro. La nanoingeniería surge a partir del desarrollo de la nanotecnología [22].

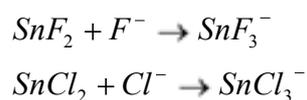
3.2 Propiedades intrínsecas del SnO₂

El SnO₂ es un material semiconductor, transparente y de gran estabilidad química y mecánica. Sólo tiene una fase estable en una disposición tetragonal de los átomos, conocida como rutilo o casiterita, y otra denominada romarchita, SnO [23]. Los principales yacimientos de este mineral se encuentran en Brasil, Perú y Bolivia [24]. Al igual que el óxido de zinc, el SnO₂ es un semiconductor con banda prohibida ancha y presenta una adecuada combinación de propiedades químicas, electrónicas y ópticas que lo hacen útil como material para sensores de gas [25], varistores [26], catalizadores [27], dispositivos optoelectrónicos, electrodos electrocatalíticos y celdas fotovoltaicas [28-30].

Los compuestos más importantes del estaño son SnF₂ y SnCl₂ que se obtienen por calentamiento de Sn con HF o HCl (g). El fluoruro es difícilmente soluble en H₂O y se emplea en la fabricación de pastas dentales que contienen flúor.

El agua hidroliza al SnCl₂ a un cloruro básico pero el SnCl₂.2 H₂O puede cristalizarse a partir de soluciones diluidas de ácido. No posee una química catiónica bien definida.

Los dos haluros se disuelven en soluciones que contienen un exceso de ión haluro, es decir



El ión estannoso, Sn²⁺, es muy sensible al aire.

La hidrólisis da como resultado:



Los tetrahaluros actúan como ácidos de Lewis, el SnCl_4 es un buen catalizador de Friedel-Crafts

Aunque el estaño era conocido por el hombre prehistórico en la edad de bronce, no es un elemento común. Su única mena útil, casiterita o “piedra de estaño” contiene óxido estánnico, SnO_2 , y esto ocurre principalmente en Malasia, Indonesia, Bolivia, Congo, Siam y Nigeria. Las minas de piedra de estaño Cornisa, importante en los tiempos de Roma, prácticamente han sido agotadas. La extracción del estaño desde su mena es un proceso bastante sencillo, y esto probablemente cuenta por el hecho de que, aunque raro, el estaño ha sido familiar por muchos cientos de años.

El estaño metálico es utilizado principalmente para protección del acero suave como “hojalata” y mucho de esto es empleado para enlatar productos alimenticios. El estaño, a diferencia del zinc, no actúa como un metal de sacrificio pues es menos electropositivo que el hierro. Consecuentemente, si la capa de estaño de una lata es penetrada y jugos ácidos contenidos instalados en una celda electrolítica entre los dos metales, el hierro se disolverá más rápido que el estaño, el hierro disuelto no tiene efectos tóxicos en el sistema humano. Aun así, la superficie de estaño es usualmente cubierta con laca como una precaución añadida. Gran parte del estaño se utiliza para la preparación de aleaciones tales como, bronce, peltre, soldadura, porte de metales, aleaciones de fusión baja, papel de estaño. Sin embargo el papel de estaño es costoso y actualmente el “papel de plata” son hojas de aluminio en lugar de estaño.

En la preparación de la hojalata, las hojas de acero suave son limpiadas con ácido sulfúrico diluido y después pasadas a través de un baño de estaño fundido. Algo de estaño es laminado por métodos electrolíticos, y aunque es más costoso produce una delgada capa durable. Por electrodeposición del metal, los ánodos son de estaño puro y el electrolito es una solución alcalina que contiene estannato de sodio, sosa cáustica y acetato de sodio.

El estaño elemental es enantiotrópico. Tiene 3 formas alotrópicas bien definidas con temperaturas de transición que han sido justamente determinadas con exactitud. Estas formas son:

1. Estaño gris (cristales cúbicos), estable por debajo de los 13°C .
2. Estaño blanco (cristales tetragonales), la forma normal, estable entre 13°C y 161°C .

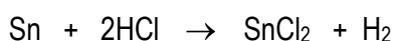
3. Estaño rómbico, estable entre 161° C y el punto de fusión 232° C.

El cambio del estaño blanco al gris no comienza a no ser que el metal se mantenga algún tiempo a una temperatura por debajo de la temperatura de transición. Si comienza, manchas y defectos aparecen en la superficie, causando lo que se conoce como "plaga de estaño". Tal cambio se ha sabido que ocurre con tuberías de estaño construidas en torres donde los vientos son muy severos.

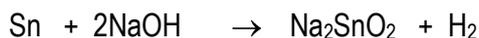
El estaño blanco no se oxida fácilmente. A temperaturas normales permanece brillante, pero el estaño fundido combinado con el aire forma una capa superficial de óxido estánnico, SnO₂. El agua es apenas afectada por el estaño, a no ser que el vapor sea pasado por el metal calentado, cuando el óxido estánnico e hidrógeno son formados:



El ácido sulfúrico o el hidrociorhídrico diluidos tienen poca acción, pero el ácido hidrociorhídrico caliente produce cloruro estanoso e hidrógeno:



El ácido sulfúrico concentrado caliente tiene la acción habitual de producir sulfato estanoso dióxido de azufre y agua. El ácido nítrico diluido convierte al estaño en nitrato estanoso, pero la reacción con ácido nítrico concentrado es inusual y compleja. Si el ácido es fumante y el estaño seco, el metal puede ser tomado como "pasivo" debido a una película de óxido, y ninguna acción es visible; si un poco de agua está presente hay una evolución vigorosa de vapores cafés, y el estaño es cambiado por una forma hidratada de óxido estánnico, a veces llamada ácido β-estánnico o metastático, H₂Sn₅O₁₁·4H₂O ó (SnO₂,H₂O). La clorina pasada sobre estaño fundido da cloruro estánnico. Calentado con una solución alcalina cáustica, se forma estanato disódico e hidrógeno:



Solamente un hidruro de estaño es formado, SnH₄, y no es muy estable. Es mejor preparado por la reducción de cloruro estánnico con hidruro de aluminio litio [31].

3.2.1 Compuestos estanosos

Oxido de estaño [31]. Puede ser obtenido como un polvo oscuro tanto por calentamiento de oxalato estanoso sin contacto con aire o por calentamiento del óxido hidratado obtenido una solución de sosa cáustica es agregada a una solución de cloruro estanoso. Cada ignición debe hacerse en ausencia de aire, ya que dicho óxido rápidamente se combina con oxígeno para formar una forma estanosa estable con desarrollo de calor. Es un óxido anfotérico dando sales estanosas con ácidos y estanatos con álcalis.

Cloruro de estaño, SnCl₂·2H₂O. El cloruro de estaño es, tal vez, el más importante compuesto de estaño. Se obtiene cuando el estaño es disuelto en ácido clorhídrico concentrado. Si la solución es evaporada, el dihidrato cristaliza en la solución ("sal de estaño"). Estos cristales forman una solución clara en poco agua, pero el exceso de agua produce una hidrólisis parcial en Sn(OH)Cl. El calentamiento acelera el proceso a través de la pérdida de un cloruro de hidrógeno:



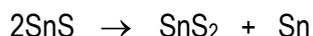
El cloruro de estaño anhídrido debe, por lo tanto, ser preparado por calentamiento de estaño en una corriente de cloruro de hidrógeno seco. Disuelto en ácido hidroclorhídrico, el ácido cloroestanoso es formado, HSnCl₃ y H₂SnCl₄.

Una solución acuosa de cloruro estanoso es un poderoso y muy utilizado agente reductor, reduce:



Sulfuros estanosos, SnS. Pueden ser obtenidos como un polvo gris oscuro por la combinación directa de los elementos cuando son calentados, o como un precipitado café (el cual cambia a gris oscuro cuando es secado) cuando el sulfuro de hidrógeno es pasado a través de una solución de sales estanosas. Es soluble en sulfuro de amonio amarillo, formando un tiostianato,

$(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$. Cuando se calienta en seco, el sulfuro estanoso se desproporciona en estaño y sulfuro estanoso:



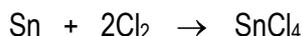
3.2.2 Compuestos estánicos

Óxido estánico, SnO_2 [31]. Se encuentra en la naturaleza como chisterita, pero en el laboratorio es fácilmente preparado por la acción de ácido nítrico concentrado cuando es calentado con estaño. El polvo blanco es calentado en cloruro de hidrógeno en cristales. Los ácidos no lo afectan, con excepción del ácido sulfúrico concentrado, el cual lo convierte en sulfato estánico, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$. El álcalis cáustico lo disuelve, formando estanatos. El estanato de sodio es preparado comercialmente para usarse como mordaz por calentamiento de una mezcla de estaño, sosa cáustica, nitrato de sodio y sal. El estaño es oxidizado a óxido estánico el cual reacciona con el álcali para formar estanato:

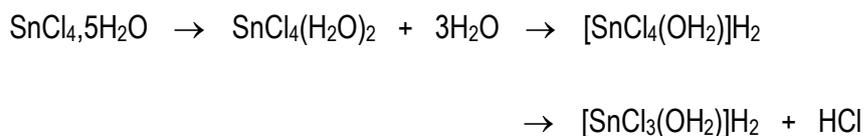


El óxido estánico en forma de polvo blanco fino es conocido como "polvo de masilla". Es utilizado para pulir joyería, etc.

Cloruros estánicos, SnCl_4 . Este líquido fumante puede ser preparado por estaño fundido y pasado por gas cloruro seco sobre el metal fundido. El recipiente debe tener un tubo protegido para prevenir la entrada de humedad del aire, por el agua rápidamente hidroliza este cloruro:



El cloruro estánico es un compuesto covalente y su hidrólisis aparece por ser traído en etapas. Primero las moléculas de agua coordinan con el compuesto, y después por cambio intramolecular el cloruro de hidrógeno es eliminado. Las recientes etapas de las cuales la hidrólisis ha sido encontrado por ser:

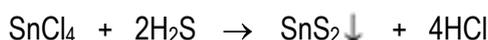


En esta etapa el agua es otra vez coordinada y el proceso continúa hasta que la hidrólisis este completa.

El cloruro estánico desarrolla mucho calor cuando se le agrega una pequeña cantidad de agua, y de ésta solución ácida se forman cristales de un pentahidrato impuro. Este sólido es conocido comercialmente como “mantequilla de estaño”, ó como “oximuriato de estaño”.

Nitrato estánico y sulfato estánico. La existencia de nitrato estánico es muy dudosa, pero el sulfato puede ser obtenido como un dihidrato por óxido estánico condensado con ácido sulfúrico (alrededor de 4N). Es fácilmente hidrolizado por agua.

Sulfuro estánico, SnS₂. Es obtenido como un precipitado amarillo cuando sulfuro de hidrógeno gaseoso se pasa a través de una solución salina estánica:



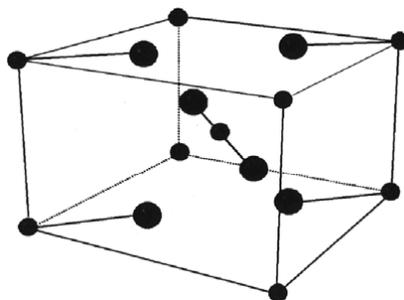
Ha sido preparado por siglos en seco como un polvo bronceado, bajo el nombre de “oro mosaico”, por la destilación de una mezcla de estaño finamente dividido, azufre, y sal amoniacal. Se disuelve rápidamente en álcalis, pero no es atacado por los ácidos, solamente por una mezcla de “agua regia”.

Ningún carbonato es conocido. [31]

El calor de formación del SnO₂ es $\Delta H = 1.9 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ y la capacidad calorífica del material es $C_p = 52.59 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. La densidad a 300 K es 6.95 g cm^{-3} y el punto de fusión del material es $1630 \text{ }^\circ\text{C}$ [32].

3.2.3 Estructura cristalina del SnO₂

La estructura cristalina del SnO₂ es una estructura tetragonal. Los iones Sn⁺ se encuentran en coordinación octaédrica y el O²⁺ en coordinación planar. Los parámetros de red son $a = 4.737 \text{ \AA}$ ($a=b$ en la estructura tetragonal) y $c = 3.186 \text{ \AA}$. Las posiciones atómicas en la celda unitaria a 300 K son (0,0,0) y (1/2, 1/2, 1/2) para el metal y $\pm(u, u, 0)$ y (1/2+u, 1/2-u, 1/2), con $u=0.387$, para el oxígeno. El resto de átomos de la celda unitaria pueden obtenerse aplicando la simetría correspondiente D_{4h}^{14} (grupo puntual C_{2v}, grupo espacial P42/mnm).



*Figura 3.2.3 Celda unitaria de la estructura cristalina del SnO₂.
Los átomos grandes representan átomos de oxígeno.*

El óxido de estaño puro es un semiconductor tipo n debido a la presencia de vacancias de oxígeno, que actúan como donadores de electrones. Por lo que se refiere a su reactividad química, ésta puede considerarse debida a dos partes: la función receptora, que reconoce o identifica una sustancia química y la función transductora, que traduce la señal química en una señal de salida. Mientras la primera parte se da en la superficie de cada partícula semiconductor, la microestructura total del elemento sensor influye en la segunda.

3.3 Métodos de síntesis de nanopartículas

3.3.1 Método de Sol-Gel

El papel del proceso de sol-gel, así como el papel de la química en general, en la fabricación de materiales ha sido desarrollada rápidamente. El desarrollo del proceso de sol-gel de materiales, y específicamente de cerámicos ha sido descrito en varios libros y revistas [33-48]

El proceso es típicamente usado para preparar óxidos metálicos por vía de hidrólisis de precursores metálicos reactivos, usualmente alcóxidos en una solución alcohólica resultando en el correspondiente hidróxido. La condensación de las moléculas de hidróxido por eliminación de agua lleva a la formación de una red del hidróxido metálico. Cuando todas las especies del hidróxido son relacionadas en una estructura de red, la gelación se logra y un gel poroso y denso es obtenido. El gel es un polímero de estructura tridimensional rodeado de poros interconectados. La remoción de solventes y el secado apropiado del gel resulta un polvo

ultrafino del hidróxido metálico. Además el tratamiento térmico del hidróxido lleva al correspondiente polvo ultrafino del óxido metálico.

La hidrólisis y el secado son dos pasos clave en la determinación de las propiedades del producto final en el proceso sol-gel.

Diagrama de flujo de la técnica sol-gel

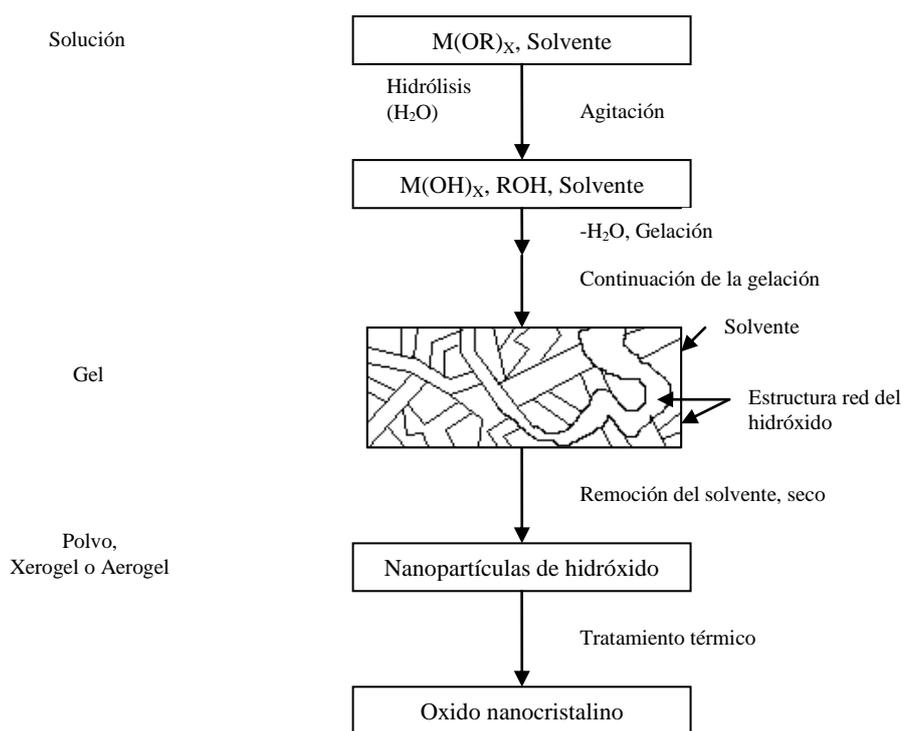


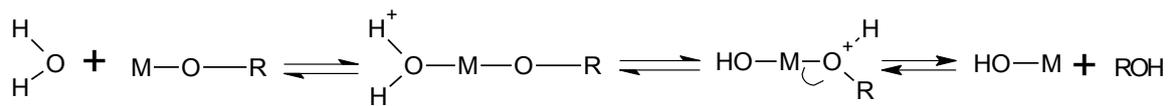
Figura 1.0.1 Organigrama de un proceso típico de sol-gel para preparar polvos de óxido metálico en nanoescala

Método de sol-gel con solvente orgánico

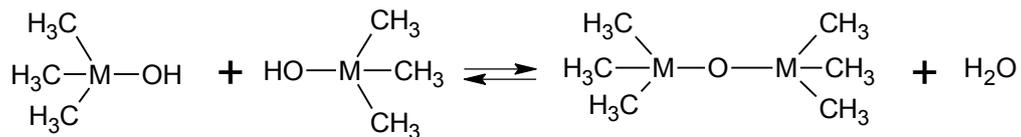
La hidrólisis de alcóxidos metálicos ($M(OR)_z$) incluye reacciones nucleofílicas con agua como se muestra a continuación:



El mecanismo de esta reacción implica la adición del grupo cargado negativamente HO^- al centro del metal cargado positivamente ($M^{\delta+}$). El protón cargado positivamente es entonces transferido a un grupo alcóxido seguido por la remoción de ROH:



La condensación ocurre cuando las moléculas de hidróxido son unidas como son liberadas las moléculas de agua y el gel / sistema del hidróxido es obtenido como se muestra en el siguiente esquema:



El valor de la hidrólisis y de la condensación son importantes parámetros que afectan las propiedades del producto final. La hidrólisis más lenta y controlada típicamente lleva partículas más pequeñas y de propiedades únicas. Los valores de la hidrólisis y de la condensación dependen de los siguientes factores:

- ✚ La electronegatividad del átomo del metal y esta habilidad aumenta el número de coordinación: Este factor es mantenido por el mecanismo anteriormente mostrado [41].
- ✚ Impedimento estérico de grupos alcoxy: La sensibilidad de los alcóxidos de metal con la hidrólisis disminuye como el grupo OR aumenta.
- ✚ Estructura molecular de alcóxidos de metal: El número de coordinación más alto alrededor del centro del metal en el alcóxido, el menor de la hidrólisis [42].

Los alcóxidos metálicos son altamente reactivos con el agua, y requieren de un cuidado de manejo en atmósfera seca para evitar una hidrólisis rápida e incontrolada precipitación. Para alcóxidos que tienen bajos valores de hidrólisis, catalizadores ácidos o básicos pueden ser usados para mejorar el proceso. Los ácidos protonan relativamente la negatividad de los alcóxidos, creando un mejor grupo y eliminando lo necesario para la transferencia del protón en el estado de transición. Las bases proporcionan mejores nucleófilos (OH⁻) para la hidrólisis. Por el otro lado, la desprotonación de los grupos de hidróxido de metal mejora los valores de la condensación.

Remoción y Secado del Solvente

Cuando el secado se lleva a cabo por evaporación por debajo de condiciones normales, la red de gel disminuye como resultado de la presión capilar, y el producto del hidróxido obtenido es referido como xerogel. De cualquier modo, si el secado supercrítico es aplicado a alta presión en reactores autoclave a temperaturas mayores que la temperatura crítica de los solventes, la disminución es menor para la red de gel ocurre como si no hubiera presión capilar ni interfase líquido-vapor, la cual protege mejor la estructura porosa. El producto hidróxido obtenido es referido como un aerogel. Los polvos aerogel usualmente muestran mayor porosidad y más grandes áreas superficiales que los polvos xerogel análogos. El proceso de aerogel ha sido muy usado en la producción de polvos altamente divididos de varios óxidos metálicos [15].

El proceso sol-gel ha sido usado para la preparación de óxidos metálicos solamente como resultado de la presencia de los enlaces metal-oxígeno en el correspondiente precursor alcóxido. Sin embargo, algunos estudios han mostrado que el proceso sol-gel puede ser usado para preparar polvos monóxidos a partir de precursores organometálicos [49, 50].

El proceso sol-gel tiene muchas ventajas sobre otras técnicas para sintetizar nanopolvos óxidos metálicos cerámicos. Esto incluye la producción de polvos de poros ultrafinos y la homogeneidad de los productos como resultado de la mezcla homogénea de los materiales iniciales a nivel molecular [51].

3.3.2 Síntesis a baja temperatura y química húmeda; Precipitación de Soluciones

Uno de los métodos convencionales para la preparación de nanopartículas de óxido de metal cerámico es el método de precipitación [52-54]. Este proceso consiste en disolver una sal como precursor, usualmente un cloruro, oxiclорuro o nitrato; por ejemplo, AlCl_3 para hacer Al_2O_3 , $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ para hacer Y_2O_3 , y ZrCl_4 para hacer ZrO_2 . El correspondiente hidróxido de metal usualmente se forma y se precipita en agua adicionando una solución básica tal como hidróxido de sodio o hidróxido de amonio. El resultado de la sal de cloruro – NaCl o NH_4Cl – son entonces lavados continuamente y el hidróxido es calcinado después de la filtración y el lavado para obtener el óxido final pulverizado. Este método es útil en la preparación de compuestos cerámicos de diferentes óxidos por coprecipitación de los correspondientes hidróxidos en la

misma solución. Esto es empleado para preparar compuestos cerámicos que contienen carburos metálicos [52].

La solución química también es usada para preparar cerámicos de monóxido o precursores precerámicos que fueron convertidos a cerámicos por pirolisis. Varios materiales cerámicos a nanoescala tales como carbidos, nitridos y boridos son preparados por reacciones a baja temperatura en fase no acuosa [55].

Una desventaja de este método es la dificultad en controlar el tamaño de partícula y su distribución. Una incontrolada y rápida precipitación, en algunos casos genera partículas grandes.

4 TRABAJO EXPERIMENTAL

4.1 Método de preparación de SnO₂

Para preparar las nanopartículas de SnO₂ se utilizó el método de precipitación en solución acuosa, utilizando como precursor SnCl₂

Primeramente se obtuvo un difractograma de SnCl₂ para verificar que estuviera libre de impurezas

Se prepararon 3 muestras de diferentes concentraciones de 30 mL cada una:

- Solución 1: 0.1M
- Solución 2: 0.3M
- Solución 3: 0.5M

Realizándose los siguientes cálculos:

$$\text{Solución 1: } 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{\text{L}}{1000 \text{ ml}} \times 30 \text{ ml} \times 225.646 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.677 \text{ g}$$

$$\text{Solución 2: } 0.3 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{\text{L}}{1000 \text{ ml}} \times 30 \text{ ml} \times 225.646 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2.03 \text{ g}$$

$$\text{Solución 3: } 0.5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{\text{L}}{1000 \text{ ml}} \times 30 \text{ ml} \times 225.646 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3.385 \text{ g}$$

Las 3 soluciones se calentaron y se mantuvieron en agitación constante para quedar totalmente disueltas, pero debido a que las soluciones no se diluían totalmente se agregó mayor cantidad de agua para hacer la solución más soluble

- Solución 1: se agregaron 15 ml más
- Solución 2: se agregaron 25 ml más
- Solución 3: se agregaron 30 ml más

Cambiando la concentración de las soluciones:

$$\text{Solución 1: } \frac{0.677 \text{ g}}{45 \text{ ml}} \times \frac{\text{mol}}{225.646 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{\text{L}} = 0.066 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0.066 \text{ M}$$

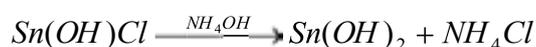
$$\text{Solución 2: } \frac{2.03 \text{ g}}{55 \text{ ml}} \times \frac{\text{mol}}{225.646 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{\text{L}} = 0.1636 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0.1636 \text{ M}$$

$$\text{Solución 3: } \frac{3.385 \text{ g}}{60 \text{ ml}} \times \frac{\text{mol}}{225.646 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{\text{L}} = 0.25 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0.25 \text{ M}$$

Quedando un color amarillo pálido y obteniéndose un pH de 1.63 a una temperatura de 31.1°C

Por otro lado se preparó una solución al 50% de NH₄OH

A las 3 soluciones se le agregó NH₄OH hasta que se formó un precipitado de color blanco a un pH de 3.1 a una temperatura de 31°C, como se muestra en las siguientes reacciones:

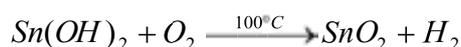


El precipitado se lavó 2 veces con agua destilada para eliminar los iones NH₄⁺ y Cl⁻ formado en la reacción

Las 3 soluciones se dejaron secar durante 1 semana para eliminar los residuos de agua

- Primer muestra: color café claro
- Segunda muestra: color amarillo
- Tercer muestra: color amarillo verdoso

Una vez secas las muestras se calentaron a 100°C en una mufla por 2 horas.



Posteriormente se molieron en el mortero para ser analizarlas mediante difracción de rayos x

4.2 Método de preparación de $(\text{Sn}_{0.7} \text{Cr}_{0.3})\text{O}_2$

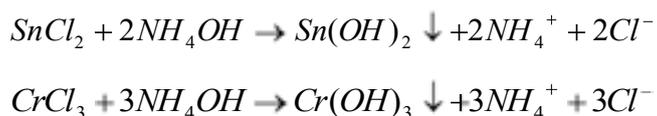
Se pretende sustituir, dentro de la celda unitaria de SnO_2 , iones de cromo (Cr) por iones de estaño (Sn) por lo que se utilizó Sn (0.7) y Cr (0.3). Los radios iónicos del Sn^{4+} y Cr^{3+} son 0.71 y 0.63 Å respectivamente, se pretende sustituir dentro de la celda unitaria iones Cr^{3+} .

Para sintetizar nanopartículas de $(\text{Sn}_{0.7} \text{Cr}_{0.3})\text{O}_2$ se hicieron los cálculos necesarios para preparar 0.5 g

	SnCl₂	+	CrCl₃	→	(Sn_(0.7) Cr_(0.3))O₂
PM	189.7		122.90		130.6888
mol	2.678×10^{-3}		1.1477×10^{-3}		3.8257×10^{-3}
G	0.508		0.141		

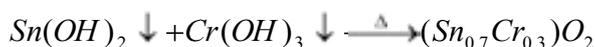
Una vez pesada esta cantidad de reactivos se disolvió con 45 ml de agua y se puso en agitación, dando un pH de 1.35 a una temperatura de 29.41°C, quedando una concentración final de 0.0850 M

A esta solución se le agregaron 2 mL de NH_4OH al 50% para formar un precipitado. Se formó un precipitado verde menta y una solución verde fuerte



El precipitado está formado por hidróxido de cromo y de estaño (color verde menta) y el resto NH_4^+ y Cl^- disueltos en agua.

La solución se dejó secar durante una semana. Una vez seca la solución se metió en la mufla a 100°C durante 2 horas y posteriormente la muestra se llevó a tratamiento térmico de 200°C y 300°C durante 2 horas cada una.



Posteriormente se analizaron mediante Difracción de Rayos X

4.3 Método de preparación de $(Zr_{0.5} Sn_{0.5})O_2$

Para preparar las nanopartículas de $(Zr_{0.5} Sn_{0.5})O_2$ se utilizó el método de sol-gel, usando como precursores el butóxido de zirconio y el cloruro de estaño y como disolvente se usó el 2-metoxietanol. Los radios iónicos del Sn^{4+} y Zr^{4+} son 0.71 y 0.79 Å respectivamente, se pretende sustituir dentro de la celda unitaria iones Zr^{4+} .

Para sintetizar nanopartículas de $(Zr_{0.5} Sn_{0.5})O_2$ se hicieron los cálculos necesarios para preparar 2 g de muestra.

	SnCl₂	+	R-Zr	→	(Zr_(0.5) Sn_(0.5))O₂
PM	189.7		327.58		136.955
Mol	7.3016×10^{-3}		7.3016×10^{-3}		0.0146
Cantidad	1.384 g		2.291 ml		

A los 1.384 g de $SnCl_2$ se le agregaron 20 ml de 2-metoxietanol como solvente orgánico y se puso en agitación hasta que quedara completamente disuelto, posteriormente se le agregaron 2.3 ml de R-Zr (propóxido de zirconio (IV) = $C_{12}H_{28}O_4Zr$) y se dejó en agitación durante 20 minutos formándose un gel color blanco.

Este gel se dejó secar durante 2 semanas. Posteriormente la muestra se sometió a una temperatura de 100°C para ser analizada mediante Difracción de Rayos X.

4.4 Equipos empleados

- Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro D5000 Marca Siemens por el método de polvos. Las condiciones de operación fueron de 30 kv y 20 mA, con tubo de cobre cuya longitud de onda es de $K_{\alpha}Cu = 1.5406 \text{ \AA}$
- Se obtuvieron espectros de UV-Vis utilizando el método de reflectancia difusa en un espectrofotómetro HR4000 de alta resolución marca Ocean Optics para longitudes de onda entre 200 y 800nm
- Se obtuvieron espectros de Raman de un espectrómetro de un Raman Dispersivo XR Almega. Utiliza un microscopio Olympus (BX51) para obtener el espectro Raman. Se utilizó un objetivo Olympus x50(N.A. = 0.80) tanto para enfocar el láser sobre la muestra, con un tamaño de punto de $\sim 1 \mu\text{m}$, y colectando la luz dispersada en una configuración de retrodispersión a 180° . La luz dispersada fue detectada por un detector de dispositivo de carga acoplado (CCD), termoeléctricamente enfriado a $-50 \text{ }^{\circ}\text{C}$. El espectrómetro utilizó una rejilla (2400 líneas/mm) para resolver la radiación dispersa y un filtro de muesca para bloquear los rayos Rayleigh. El agujero del monocromador fue establecido a $25 \mu\text{m}$. El espectro Raman fue acumulado sobre 80 s con una resolución de $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$. La fuente es de un láser de Nd:YVO_4 que proporciona una radiación electrónica de 532 nm de longitud de onda y el poder de incidencia a la muestra fue desde ~ 0.5 a $\sim 10 \text{ mW}$.
- Las micrografías de TEM se obtuvieron de un microscopio marca JEOL modelo FEG 2010 FASTEM

5 RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

5.1 Caracterización por Difracción de Rayos X

En la Figura 5.1.1 se muestra el difractograma del precipitado formado en la solución 1 con una concentración de 0.066 M (concentración 1) en la que se observa una fase cristalina que corresponde al $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$, como se identifica en el patrón de difracción y otra fase amorfa. La muestra tuvo una coloración café claro

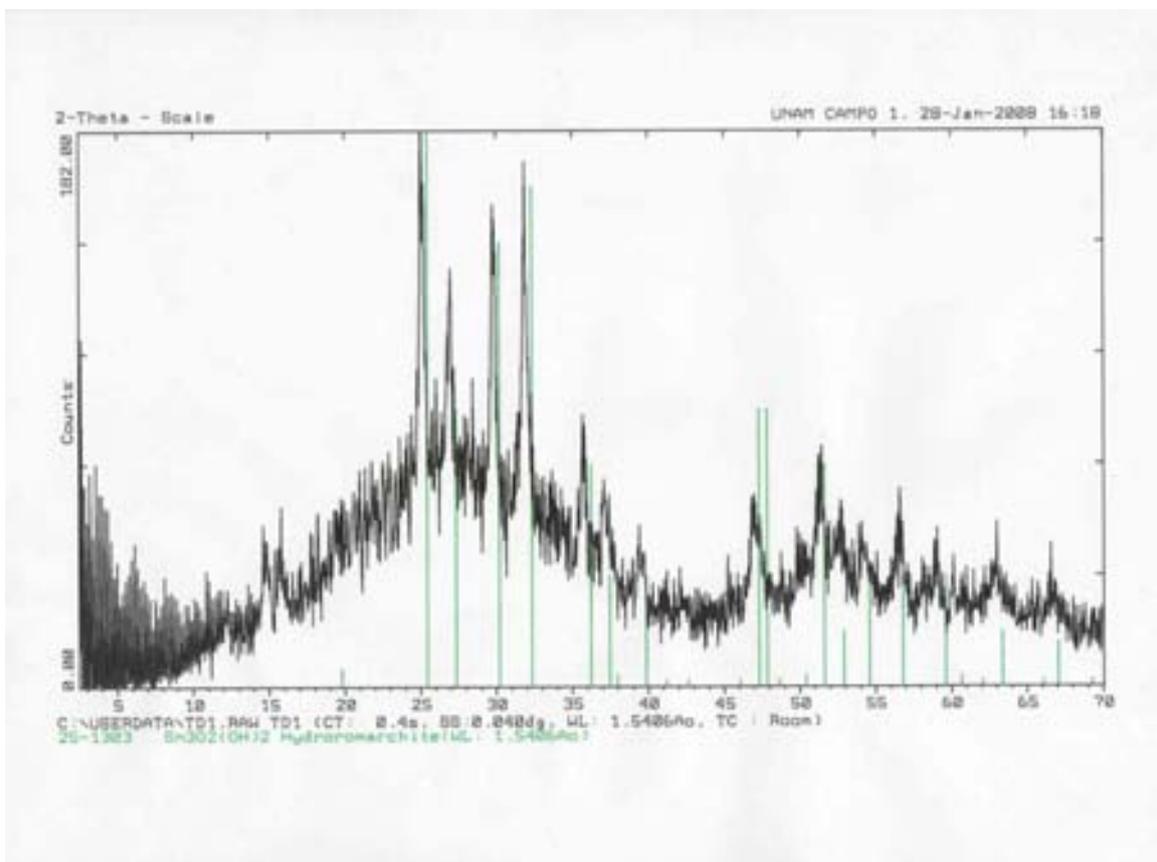


Figura 5.1.1 Patrón de difracción del precipitado seco de SnO_2 de la concentración 1

En la Figura 5.1.2 se muestra el difractograma del precipitado formado en la solución 2 con una concentración de 0.1636 M (concentración 2) no se logró identificar una fase cristalina y sí aparece una fase amorfa. Esta muestra tuvo una coloración amarilla.

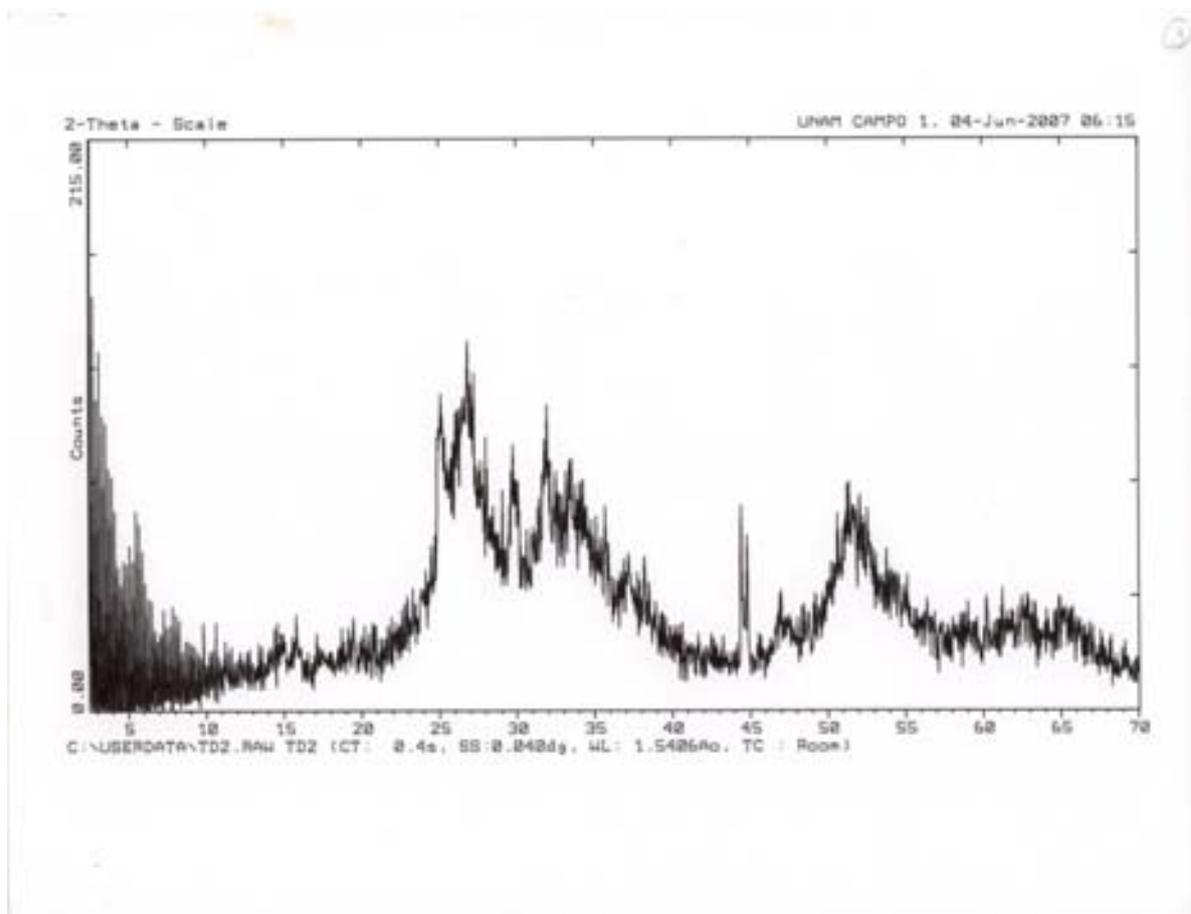


Figura 5.1.2 Patrón de difracción del precipitado seco de SnO_2 de la concentración 2

En la Figura 5.1.3 se muestra el difractograma del precipitado formado en la solución 3 con una concentración de 0.25 M (concentración 3) no se logró identificar una fase cristalina y sí aparece una fase amorfa. Esta muestra tuvo una coloración muy parecida a la de concentración menor (Figura 5.1.1) que fue café claro.

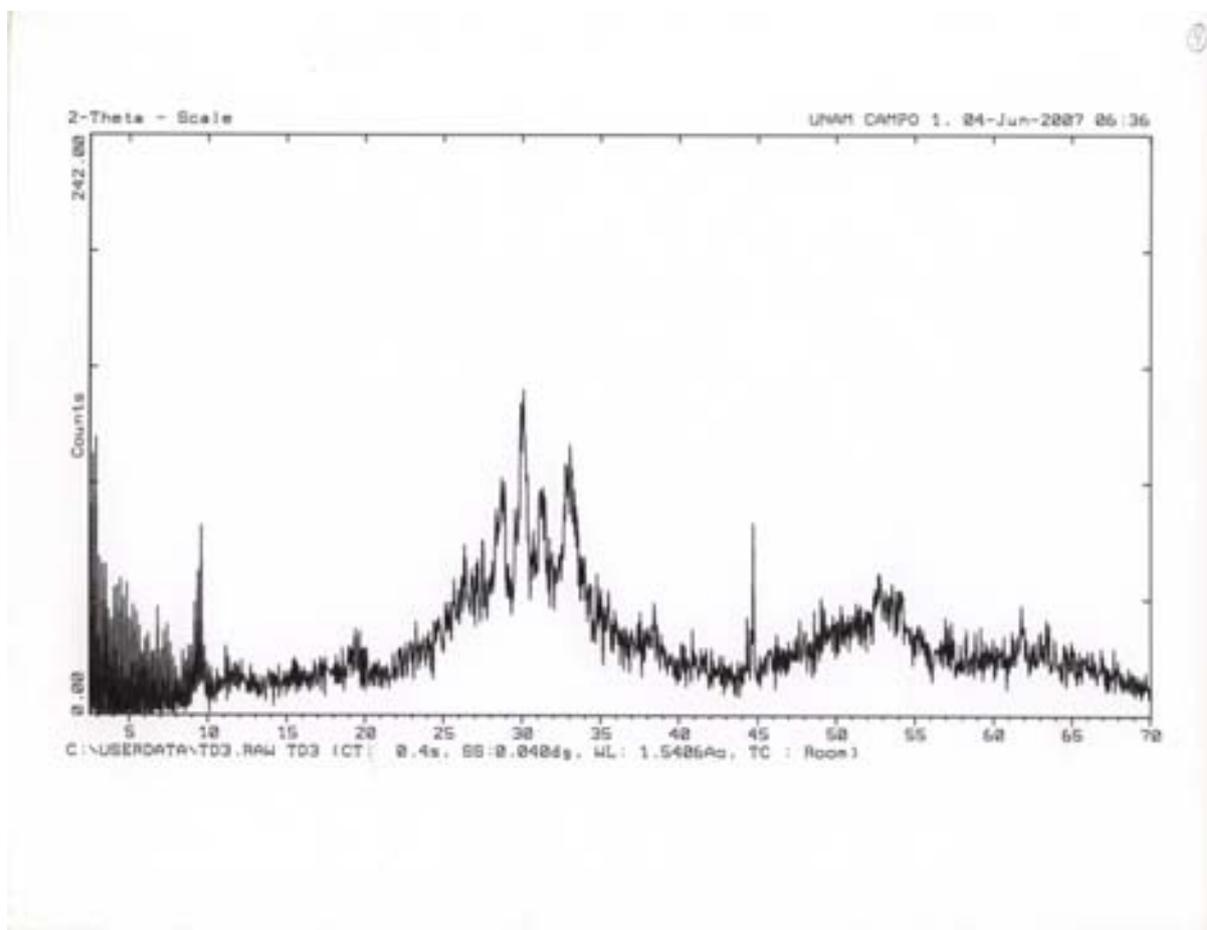


Figura 5.1.3 Patrón de difracción del precipitado seco de SnO_2 de la concentración 3

En la Figura 5.1.4 se aprecia el difractograma del precipitado formado en la solución 1 con una concentración de 0.066 M, con tratamiento térmico de 100°C por 2 horas en el que se observan las reflexiones correspondientes al SnO₂ como fase única, que se identificó con el número de tarjeta 41-1445 del banco de datos de difracción. Presenta una estructura tetragonal con parámetros de red de $a = 4.738 \text{ \AA}$ ($a=b$ en la estructura tetragonal) y $c = 3.188 \text{ \AA}$ cuyo grupo espacial es P42/mnm. La coloración en esta prueba solo fue un poco más fuerte que en la prueba anterior (Figura 5.1.1) amarillo fuerte. Por medio de la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño promedio de partícula obteniéndose 5.74 nm.

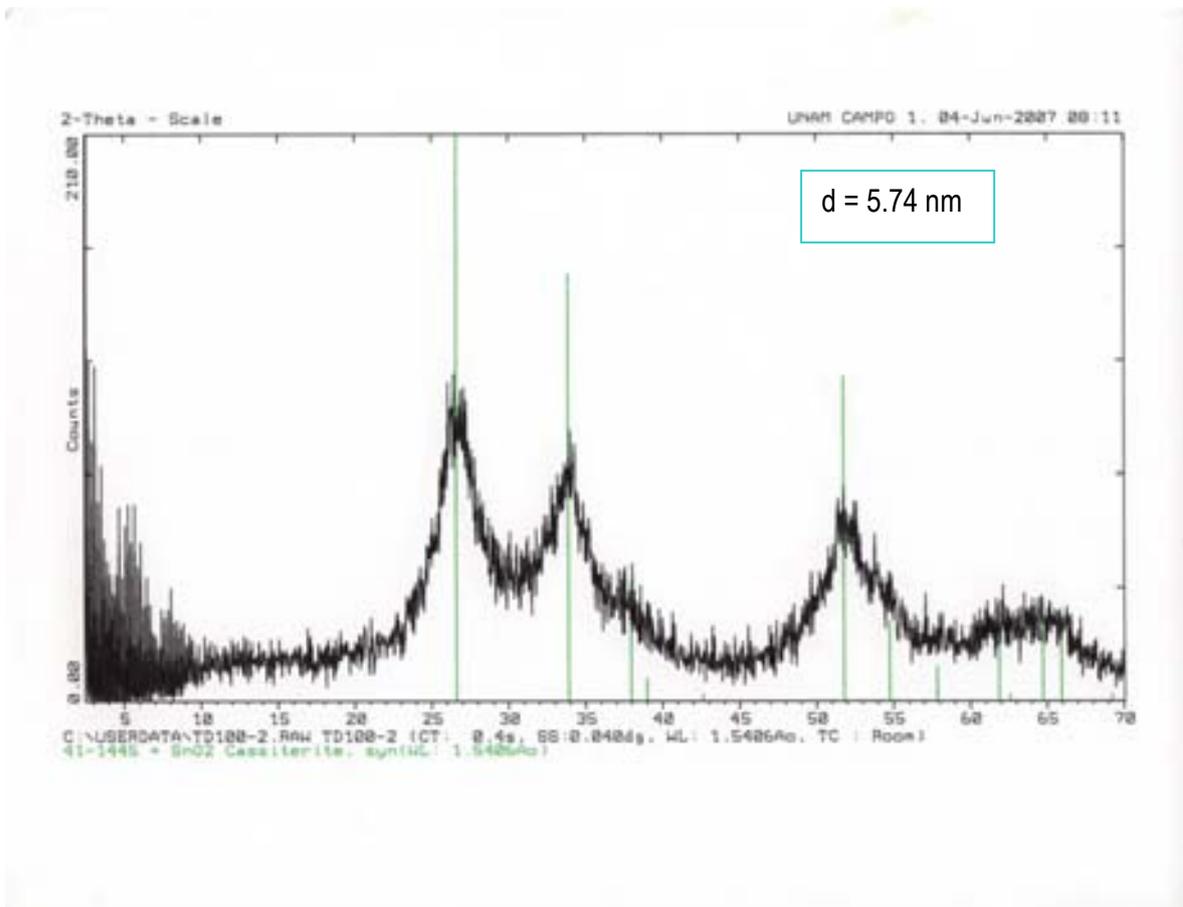


Figura 5.1.4 Difractograma del SnO₂ obtenido de la concentración 1 llevado a 100°C

Los precipitados de las soluciones 2 y 3 cuyas concentraciones fueron de 0.1636 M y de 0.025 M, no presentaron éste resultado

21-1250 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1989 Quality: i

		d Å	Int.	h k l
SnO 2		1.351	100	1 1 0
Tin Oxide		2.644	81	1 1 1
Cassiterite, syn		2.369	24	1 1 1
		2.309	5	0 1 1
		2.170	2	0 1 0
Rad: CuKα1 Lambda: 1.54056 Filter: Ni d-sp:		1.765	63	1 1 1
Cutoff: Inst: Diffractometer I/Cor:		1.675	17	1 1 1
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1 54 (1953)		1.591	8	1 1 1
		1.498	13	1 1 1
		1.439	17	1 1 1
Sys: Tetragonal S.G.: P42/mnm (136)		1.415	15	1 1 1
a: 4.738 b: c: 3.188 A: B: C: .6729 mp:		1.321	7	1 1 1
Ref: Ibid.		1.215	11	1 1 1
Dx: 6.99 Dy: 7.02 SS/POM: F30=20(.031,49)		1.184	3	1 1 1
		1.155	8	1 1 1
ea: swB: 2.005 ey: 2.0972, Sign: + IV:		1.117	3	1 1 1
Ref: Winchell, Winchell, Microscopic Character of Artificial Inorg. Solid Sub., 62 (1964)		1.092	3	1 1 1
		1.081	1	1 1 1
		1.059	1	1 1 1
		1.036	4	1 1 1
Color: White		0.9505	8	1 1 1
Sample from Johnson, Mattbey Co., Ltd. Their spectroscopic analysis showed no impurities greater than faint trace. X-ray pattern taken at 26 C. Merck Index, 8th Ed., p. 978. Optical data specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th, 1 555. Opague mineral optical data on specimen from Mwirasambo mine, Uganda, RIR=11.5-12.4, Disp.-Std., VMI10=1168-1332, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDP, 0271 type, Rutile group, rutile subgroup. PSC: tP6. To replace I-657. Wgt: 150.69. Volume(CD): 71.57.		0.9291	13	1 1 1
		0.9143	13	1 1 1
		0.9081	7	1 1 1
		0.8819	7	1 1 1

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
0.8814	6	1 1 1	0.8016	6	5 1 2			
0.8480	1	1 1 1						
0.8375	1	1 1 1						
0.8261	4	1 1 1						
0.8125	2	1 1 1						

Strong lines: 3.35/1 2.64/8 1.77/6 2.37/2 1.68/2 1.44/2 1.42/2 1.50/1

Para calcular el tamaño de partícula de cada pico se utilizó la ecuación de Scherrer de la siguiente manera:

$$\beta = \frac{1}{2} (2\theta_2 - 2\theta_1)$$

$$B = \beta \rightarrow \text{rad}$$

$$d = \frac{\kappa\lambda}{B \cos\theta}$$

En donde:

θ = Angulo de difracción

β = Anchura total del pico en grados

B = Ancho de picos en radianes

$$1^\circ(\text{grado}) = 1.74 \times 10^{-2} \text{ radianes}$$

d = Tamaño de partícula

κ = Constante del equipo = 0.9

λ = Longitud de onda de rayos x = 1.5406 Å

PRIMER PICO :

$$\beta = \frac{1}{2} (8 - 25.5) = 1.25^\circ$$

$$B = 0.02175$$

$$\theta = \frac{26.6}{2} = 13.3$$

$$d = \frac{0.9 (1.5406 \text{ \AA})}{0.02175 \cos 13.3} = 65.5 \text{ \AA}$$

SEGUNDO PICO :

$$\beta = \frac{1}{2} (5.7 - 32.2) = 1.75^\circ$$

$$B = 0.03045$$

$$\theta = \frac{33.9}{2} = 16.95$$

$$d = \frac{0.9 \left(1.5406 \text{ \AA} \right)}{0.03045 \cos 16.95} = 47.6 \text{ \AA}$$

TERCER PICO :

$$\beta = \frac{1}{2} (33.3 - 50.3) = 1.5^\circ$$

$$B = 0.0261$$

$$\theta = \frac{51.8}{2} = 25.9$$

$$d = \frac{0.9 \left(1.5406 \text{ \AA} \right)}{0.0261 \cos 25.9} = 59.1 \text{ \AA}$$

Promedio de tamaño de partícula : $57.4 \text{ \AA} = 5.74 \text{ nm}$

En la Figura 5.1.5 se muestra el difractograma del precipitado formado en la síntesis de $(Sn_{0.7}, Cr_{0.3})O_2$ a la prueba realizada a 100°C. En este difractograma no aparecen fases cristalinas, el precipitado es amorfo. La muestra tuvo una coloración gris

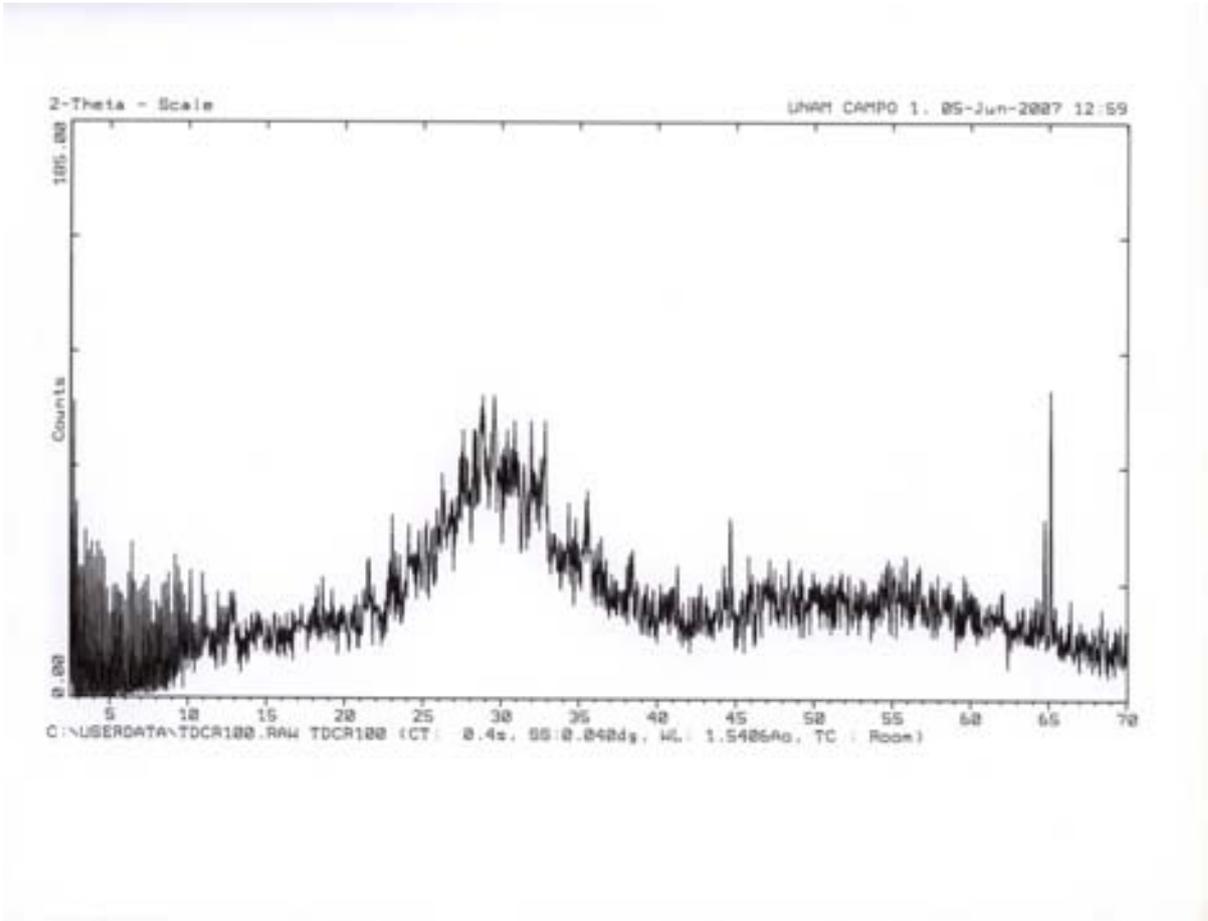


Figura 5.1.5 Patrón de difracción del precipitado seco de SnO_2 de $(Sn_{(0.7)}Cr_{(0.3)})O_2$ llevado a 100°C durante 2 horas

Al no obtenerse los resultados óptimos de temperatura, la muestra anterior se sometió a una temperatura de 200°C durante 2 horas. La muestra quedó del mismo color grisáceo y se volvió a analizar mediante difracción de rayos x

En la Figura 5.1.6 se muestra el difractograma del precipitado formado en la síntesis de $(Sn_{0.7}, Cr_{0.3})O_2$ a la prueba realizada a 200°C. Se pueden observar las reflexiones correspondientes al SnO_2 , aparece también una reflexión extra en 38.5° y 44.5° posiblemente se deba a la reflexión por un plano del cristal en donde aparece Cr^{3+} . La muestra a 200°C tuvo una coloración verde oscuro.

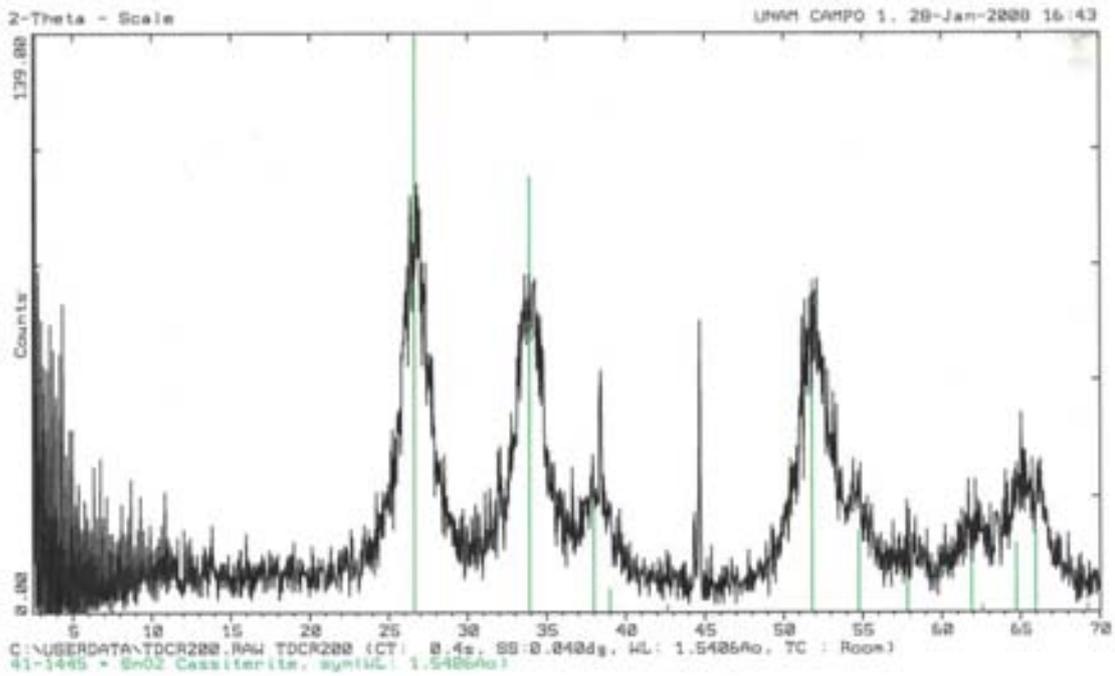


Figura 5.1.6 Patrón de difracción del precipitado seco de SnO_2 de $(Sn_{0.7}Cr_{0.3})O_2$ llevado a 200°C durante 2 horas

La Figura 5.1.7 muestra el difractograma del precipitado formado en la síntesis de $(Sn_{0.7}, Cr_{0.3})O_2$ a la prueba realizada a $300^\circ C$. Las reflexiones corresponden al SnO_2 y las reflexiones que se apreciaban en 38.5° y 44.5° desaparecen, es muy probable que el Cr^{3+} esté presente dentro de la celda unitaria dentro del SnO_2 , sin embargo, la técnica de Difracción de Rayos X no identifica la presencia de Cr^{3+} por estar presente en muy baja concentración. La muestra tuvo una coloración café. Con la ecuación de Scherrer se calculó un tamaño de partícula promedio de 7.284 nm

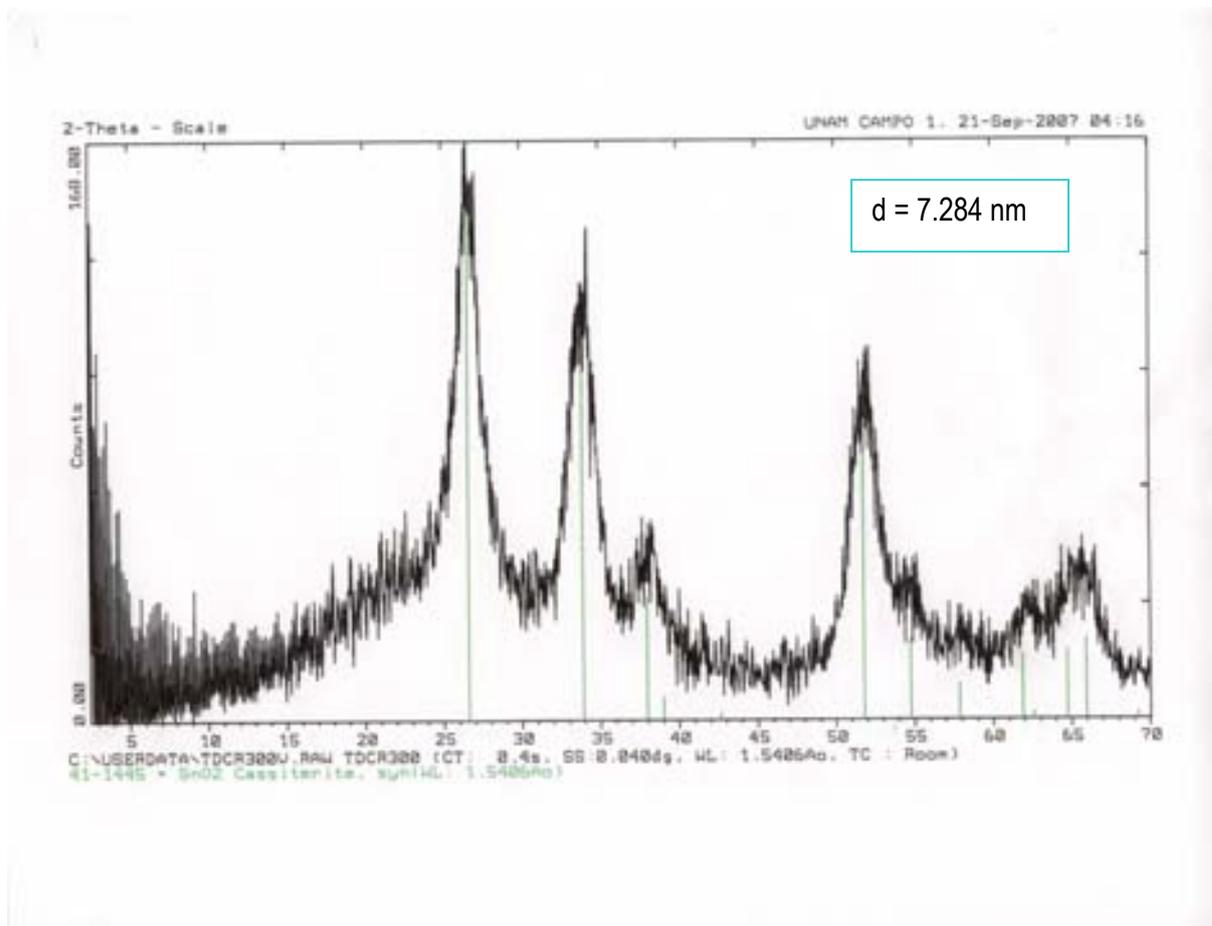


Figura 5.1.7 Patrón de difracción del precipitado seco de SnO_2 de $(Sn_{0.7}Cr_{0.3})O_2$ llevado a $300^\circ C$ durante 2 horas

Para calcular el tamaño de partícula de cada pico se utilizó la ecuación de Scherrer de la siguiente manera:

PRIMER PICO :

$$\beta = \frac{1}{2} (7.7 - 25.5) = 1.1^\circ$$

$$B = 0.01914$$

$$\theta = \frac{26.6}{2} = 13.3$$

$$d = \frac{0.9 (1.5406 \text{ \AA})}{0.01914 \cos 13.3} = 74.43 \text{ \AA}$$

SEGUNDO PICO :

$$\beta = \frac{1}{2} (5 - 32.9) = 1.05^\circ$$

$$B = 0.0261$$

$$\theta = \frac{33.9}{2} = 16.95$$

$$d = \frac{0.9 (1.5406 \text{ \AA})}{0.0261 \cos 16.95} = 55.53 \text{ \AA}$$

TERCER PICO :

$$\beta = \frac{1}{2} (3 - 51) = 1^\circ$$

$$B = 0.0174$$

$$\theta = \frac{51.8}{2} = 25.9$$

$$d = \frac{0.9 \left(1.5406 \text{ \AA} \right)}{0.0174 \cos 25.9} = 88.58 \text{ \AA}$$

Promedio de tamaño de partícula : $72.84 \text{ \AA} = 7.284 \text{ nm}$

En la Figura 5.1.8 se muestra el difractograma del precipitado formado en la síntesis de $(Zr_{0.5}, Sn_{0.5})O_2$ a la prueba realizada a $100^\circ C$ en el que se observa una fase amorfa no identificada y una estructura cristalina correspondiente a $(Zr_{(0.5)}Sn_{(0.5)})O_2$ con una estructura diferente a la que presenta el SnO_2 . La muestra tuvo una coloración blanca

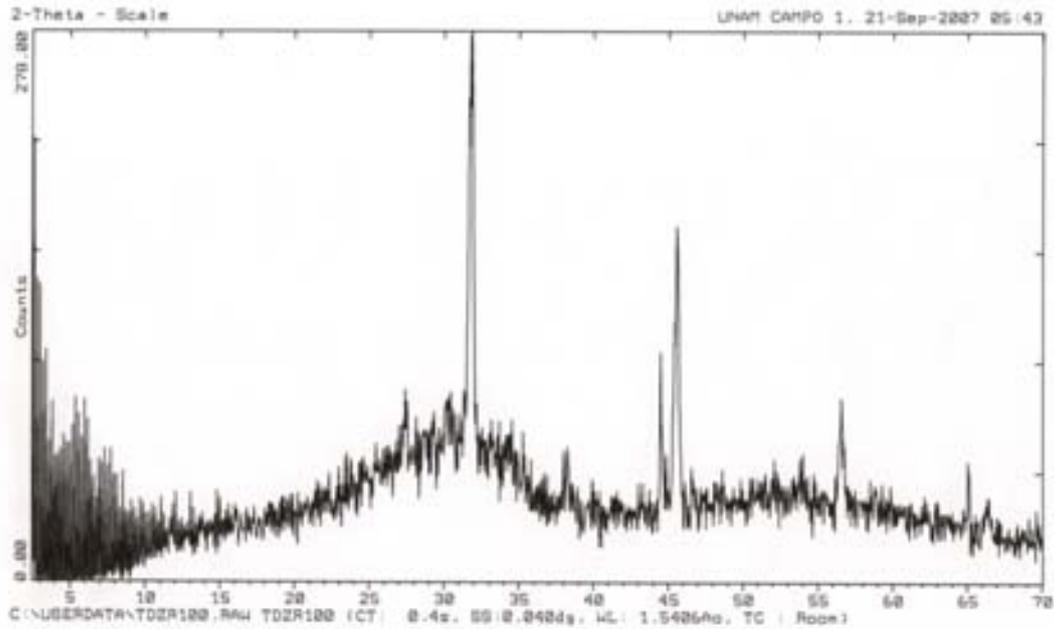


Figura 5.1.8 Patrón de difracción del precipitado seco de SnO_2 de $(Zr_{(0.5)}Sn_{(0.5)})O_2$ llevado a $100^\circ C$ durante 2 horas

En la Figura 5.1.9 se muestra el difractograma del precipitado formado en la síntesis de $(Zr_{0.5}, Sn_{0.5})O_2$ a la prueba realizada a 200°C. Se observa que la estructura que se formó a 100°C se mantiene, pero más cristalina, es decir, disminuye la fase amorfa. Se puede decir que no es posible conservar la estructura cristalina del SnO₂, cuando tratamos de sustituir Sn⁴⁺ por Zr⁴⁺, posiblemente debido a la diferencia en radios iónicos. El radio iónico de Sn⁴⁺ es de 0.71 Å y el de Zr⁴⁺ es de 0.79 Å. La muestra no cambio de coloración

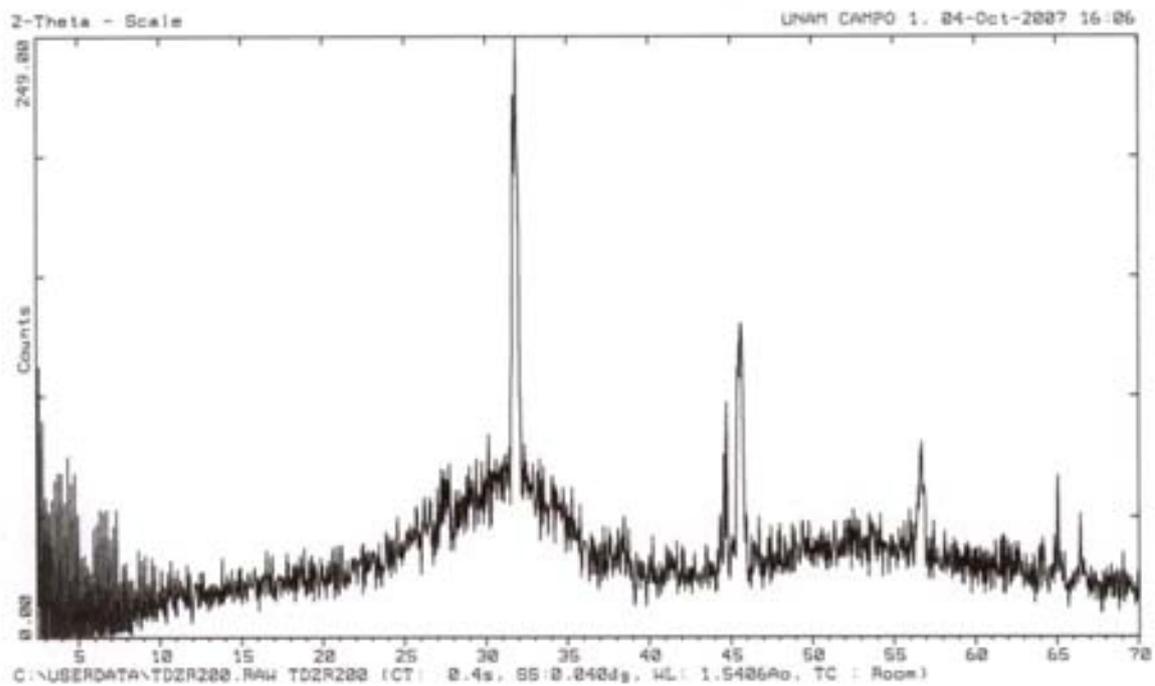


Figura 5.1.9 Patrón de difracción del precipitado seco de SnO₂ de $(Zr_{(0.5)}Sn_{(0.5)})O_2$ llevado a 200°C durante 2 horas

En la Figura 5.1.10 se muestra el difractograma del precipitado formado en la síntesis de $(Zr_{0.5}^{4+}, Sn_{0.5}^{4+})O_2$ y llevado a 300°C por 2 horas. Se observa una fase cristalina que corresponde al ZrO_2 con estructura ortorrómbica y que se logró identificar con el número de tarjeta 33-1483 del banco de datos de difracción. También se observa una fase amorfa probablemente formada por Sn (IV). La muestra tuvo la misma coloración blanca que en las dos muestras anteriores de 100 y 200°C. Con la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño de partícula promedio de 17.176 nm.

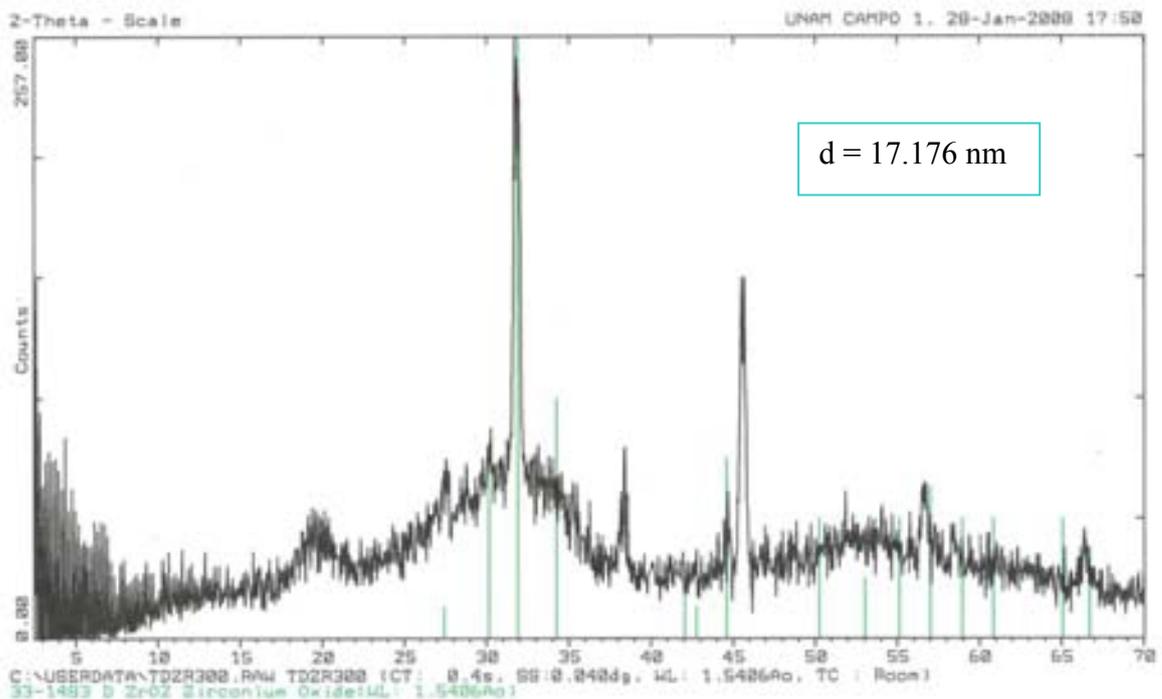


Figura 5.1.10 Patrón de difracción del precipitado seco de SnO_2 de $(Zr_{0.5}Sn_{0.5})O_2$ llevado a 300°C durante 2 horas

Para calcular el tamaño de partícula de cada pico se utilizó la ecuación de Scherrer de la siguiente manera:

PRIMER PICO :

$$\beta = \frac{1}{2} (2.8 - 31.5) = 0.650^\circ$$

$$B = 0.01131$$

$$\theta = \frac{31.9}{2} = 5.95$$

$$d = \frac{0.9 \left(1.5406 \text{ \AA} \right)}{0.01131 \cos 5.95} = 127.5 \text{ \AA}$$

SEGUNDO PICO :

$$\beta = \frac{1}{2} (6 - 45.2) = 0.4^\circ$$

$$B = 0.00696$$

$$\theta = \frac{45.5}{2} = 22.75$$

$$d = \frac{0.9 \left(1.5406 \text{ \AA} \right)}{0.00696 \cos 22.75} = 216.02 \text{ \AA}$$

Promedio de tamaño de partícula : $171.76 \text{ \AA} = 17.176 \text{ nm}$

5.2 Espectroscopía ultravioleta visible (UV/VIS)

En la Figura 5.2.1 se muestra el espectro de UV-Vis obtenido mediante el método de reflectancia difusa de las nanopartículas de SnO₂ obtenidas a 100°C

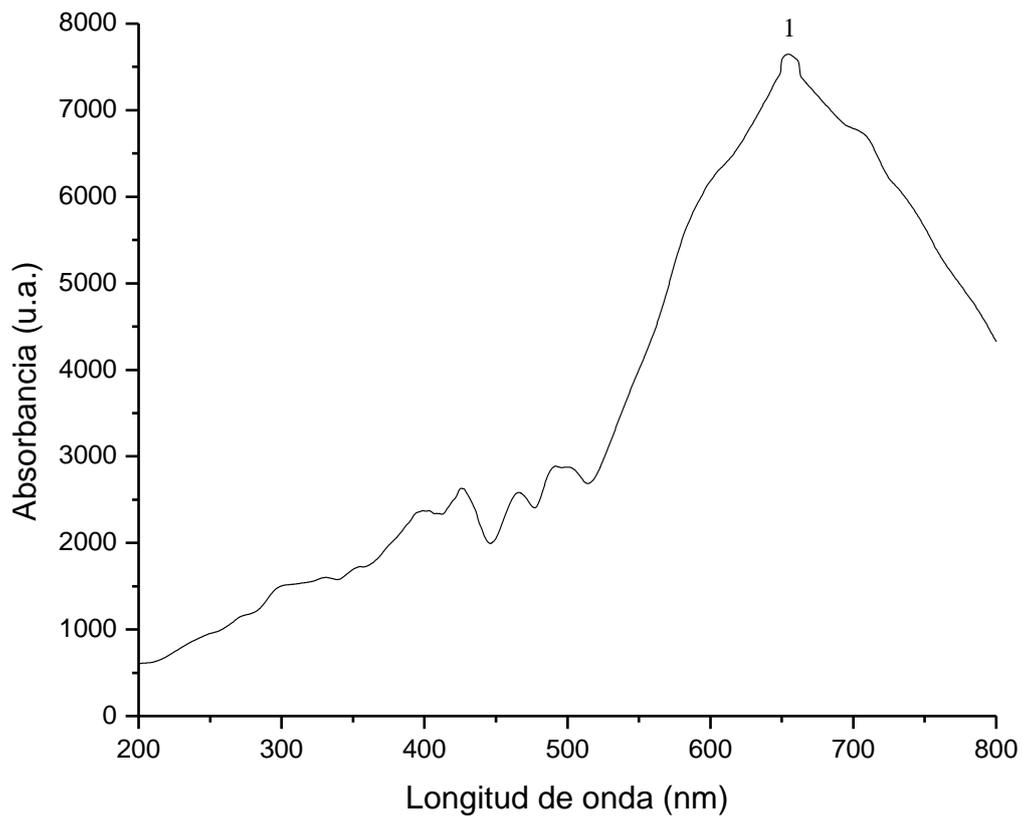


Figura 5.2.1 Espectroscopía UV/VIS del SnO₂ de la concentración 1 llevado a 100°C

El espectro presenta una banda ancha de absorción característica ubicada en la región visible del espectro electromagnético a 660 nm, que corresponde a transiciones de electrones de banda de valencia a banda de conducción [56]

La banda de absorción que presenta el óxido de estaño bulk se ubica en 700 nm, el corrimiento que presenta la banda en éste espectro se debe a que el SnO₂ es nanoestructurado.

En la Figura 5.2.2 se muestra el espectro de UV-VIS obtenido mediante el método de reflectancia difusa de las nanopartículas de $(\text{SnCr})\text{O}_2$ obtenidas a 300°C .

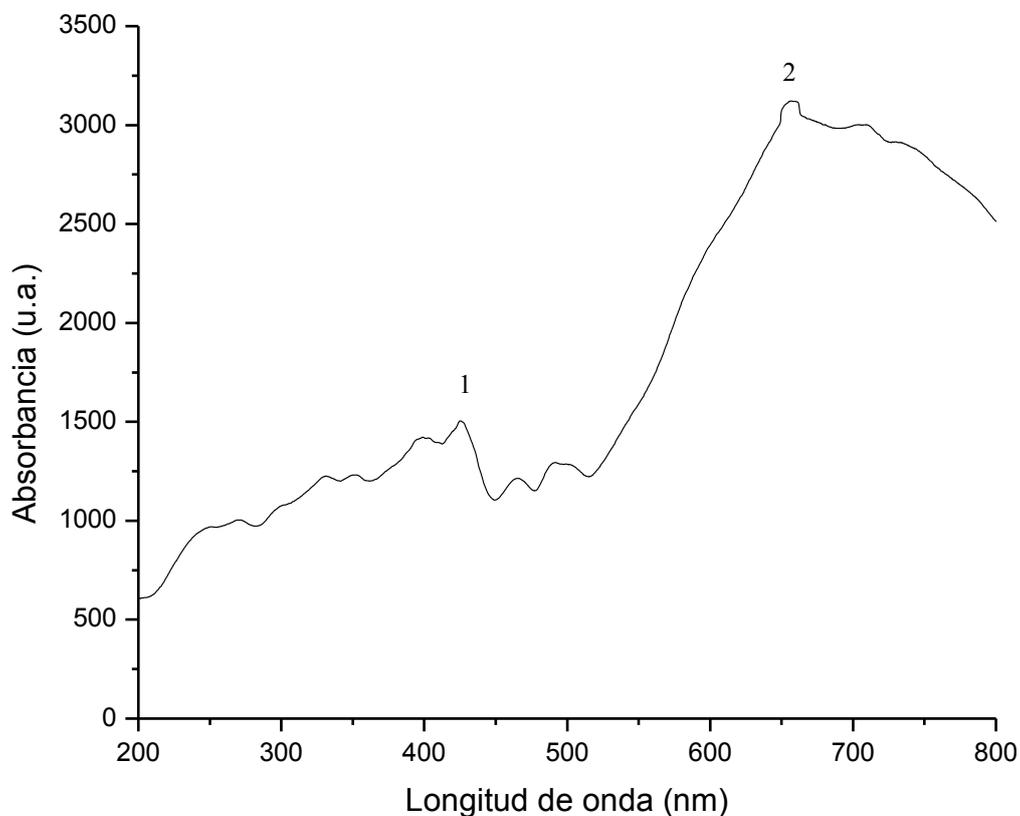


Figura 5.2.2 Espectroscopía UV/VIS del $(\text{SnCr})\text{O}_2$ llevado a 300°C

Se aprecian la misma banda ancha de absorción del SnO_2 ubicada en 660 nm y se aprecia otra banda de absorción ubicada en 425 nm correspondiente a una transición electrónica de Cr^{3+} , ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ [57]

En la Figura 5.2.3 se muestra el espectro de UV-Vis obtenido mediante el método de reflectancia difusa de las nanopartículas de SnO₂/ZrO₂ obtenidas a 300°C

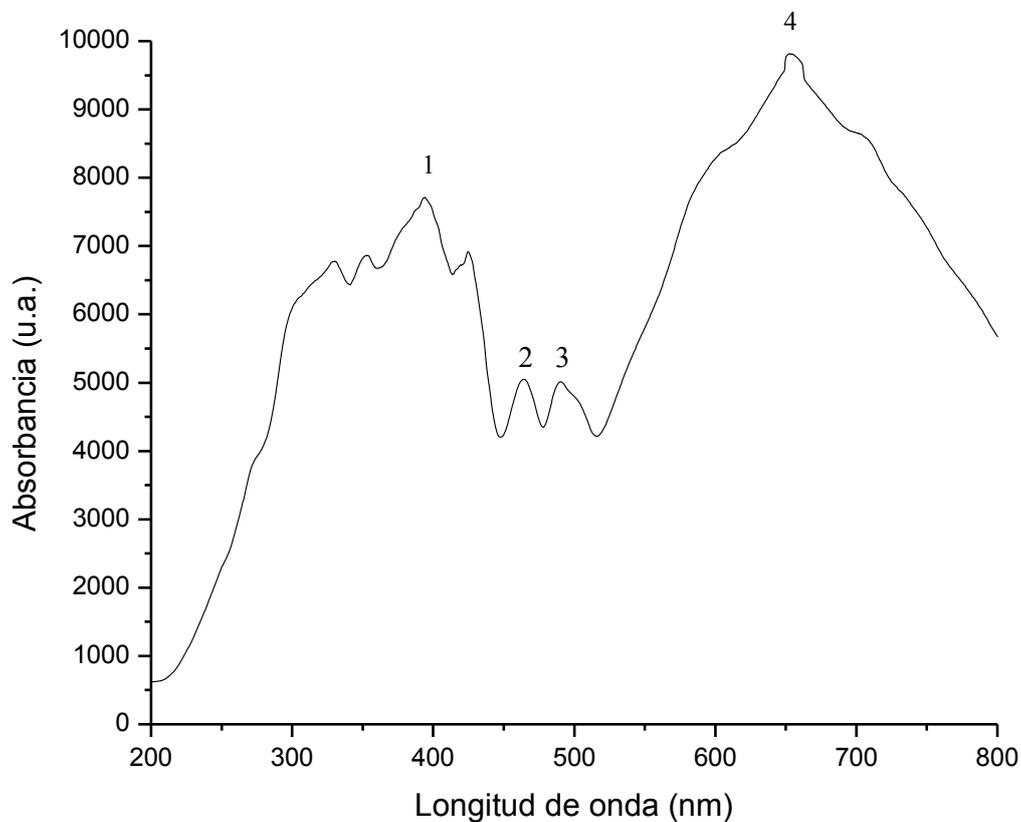


Figura 5.2.3 Espectroscopía UV/VIS del (ZrSn)O₂ llevado a 300°C

Se observan ahora 4 bandas de absorción en la región visible del espectro electromagnético, la banda ancha ubicada en 660 nm (4) corresponde a transiciones electrónicas de banda de valencia a banda de conducción del SnO₂, aparece una banda ancha ubicada en 390 nm (1) que corresponde a transiciones de carga del Zr⁴⁺ y aparecen 2 bandas de pequeña intensidad ubicadas en 475 y 495 nm (2 y 3) que se pueden asignar a vacancias de oxígeno en la estructura

5.3 Obtención de los espectros Raman

La Figura 5.3.1 muestra el espectro Raman de SnO₂ obtenido a 100°C con un tamaño de partícula de 5.74 nm

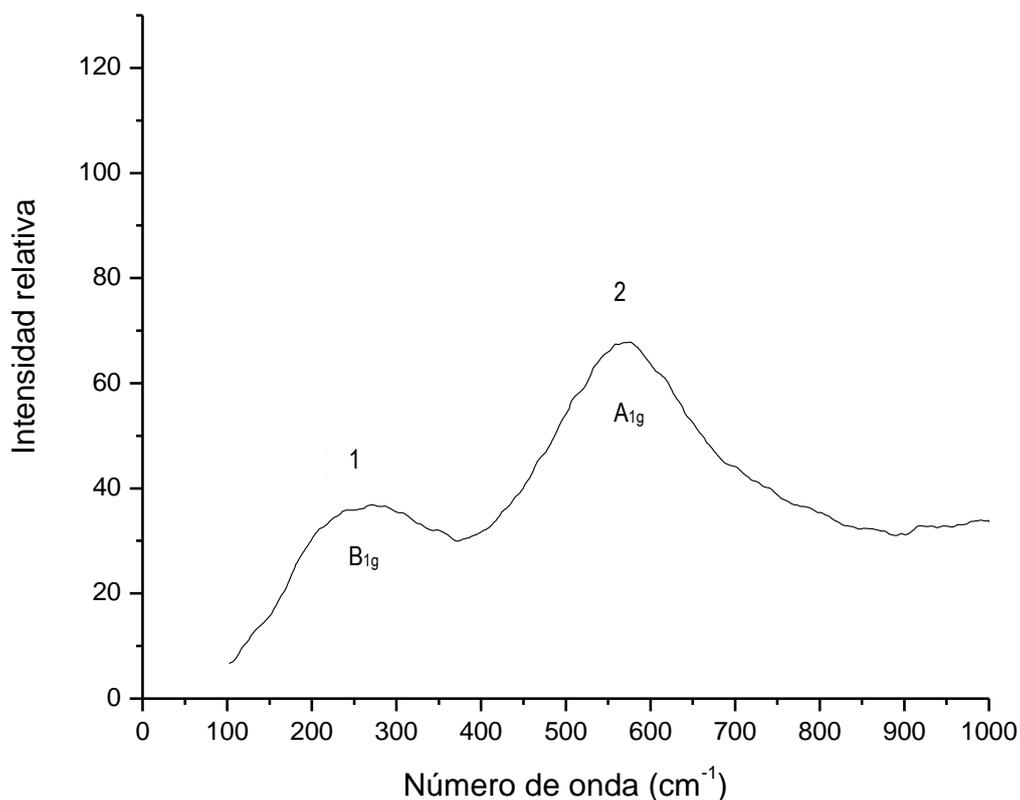


Figura 5.3.1 Espectro Raman obtenido de SnO₂ llevado a 100°C

De acuerdo al análisis basado en teoría de grupos, el SnO₂ bulk presenta 4 modos activos de vibración cuyos tipos de simetría son B_{1g}, E_g, A_{1g}, B_{2g} y que corresponden a las frecuencias 87, 476, 638 y 782 cm⁻¹ respectivamente [58]. En la Figura 5.3.1 se observa el espectro Raman de nanopartículas de SnO₂ en el que aparecen solamente 2 bandas anchas de absorción con frecuencias de aproximadamente 225 y 575 cm⁻¹ las cuales corresponden a B_{1g} y A_{1g} este corrimiento de bandas se debe al efecto de confinamiento de electrones que presentan las nanoestructuras

La Figura 5.3.2 muestra el espectro Raman de $(\text{SnCr})\text{O}_2$ obtenido a 300°C con un tamaño de partícula de 7.284 nm

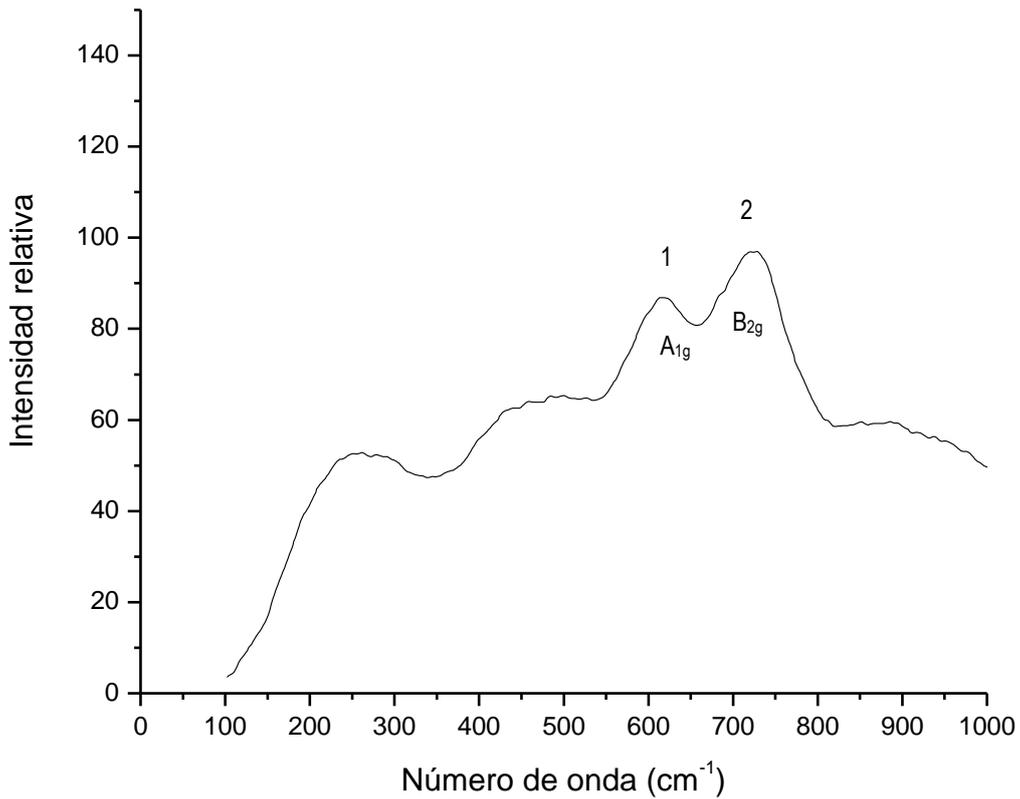


Figura 5.3.2 Espectro Raman obtenido de $(\text{SnCr})\text{O}_2$ llevado a 300°C

La banda 1 ubicada en 625 nm corresponde a un modo activo de vibración A_{1g} del SnO_2 que en bulk aparece en 638 nm, La banda 2 está ubicada en 720 nm y corresponde a un modo activo de vibración B_{2g} del óxido de estaño, nuevamente aparece un corrimiento de ésta banda de 782 nm en bulk a 720 nm

La banda ubicada en 242 nm corresponde a frecuencias de vibraciones prohibidas de Raman del Cr^{3+} [57, 58]

La Figura 5.3.3 muestra el espectro Raman de $(\text{ZrSn})\text{O}_2$ obtenido a 300°C con un tamaño de partícula de 17.176 nm

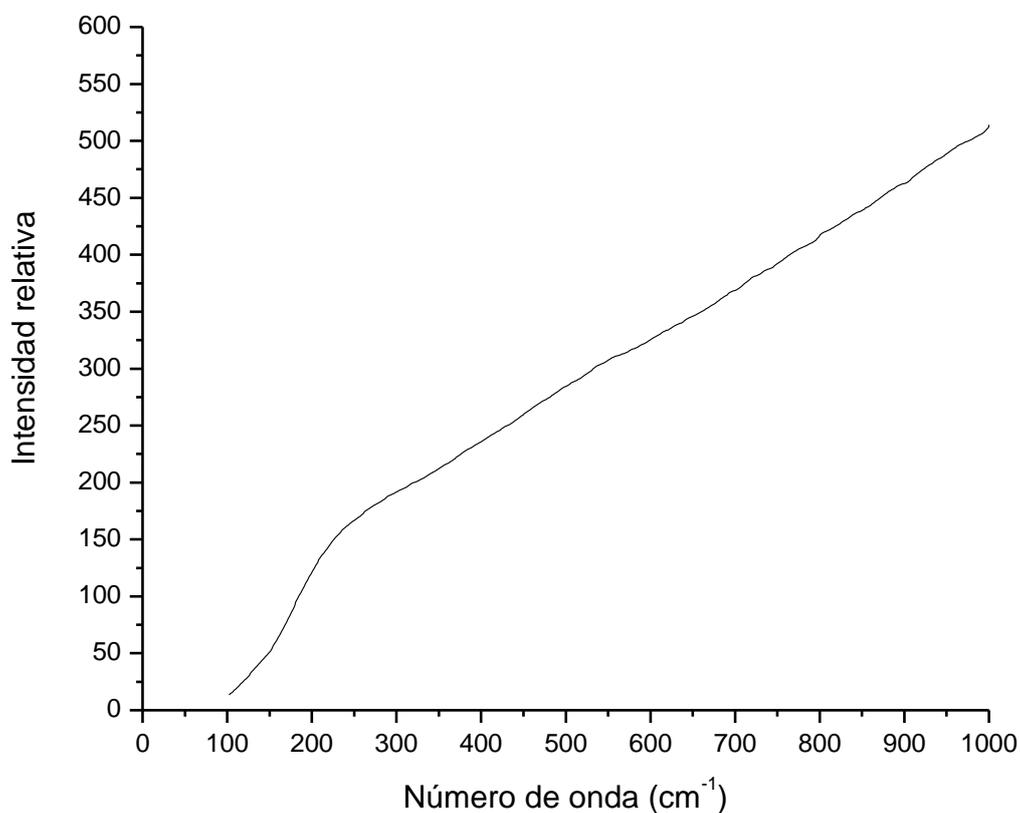


Figura 5.3.3 Espectro Raman obtenido de $(\text{ZrSn})\text{O}_2$ llevado a 300°C

Este compuesto $(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_2$ no muestra respuesta de radiación Raman. Se obtuvo una fase amorfa y otra cristalina de ZnO_2 , sin embargo, de acuerdo a los resultados de espectro Raman que se muestra en ésta figura, nos indica que la fase mayoritaria es la amorfa y la fase cristalina formada por el ZnO_2 es de muy baja concentración.

5.4 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

Las Figuras 5.4.1, 5.4.2, 5.4.3 corresponden a micrografías de transmisión de alta resolución de nanopartículas de SnO₂ a 100°C

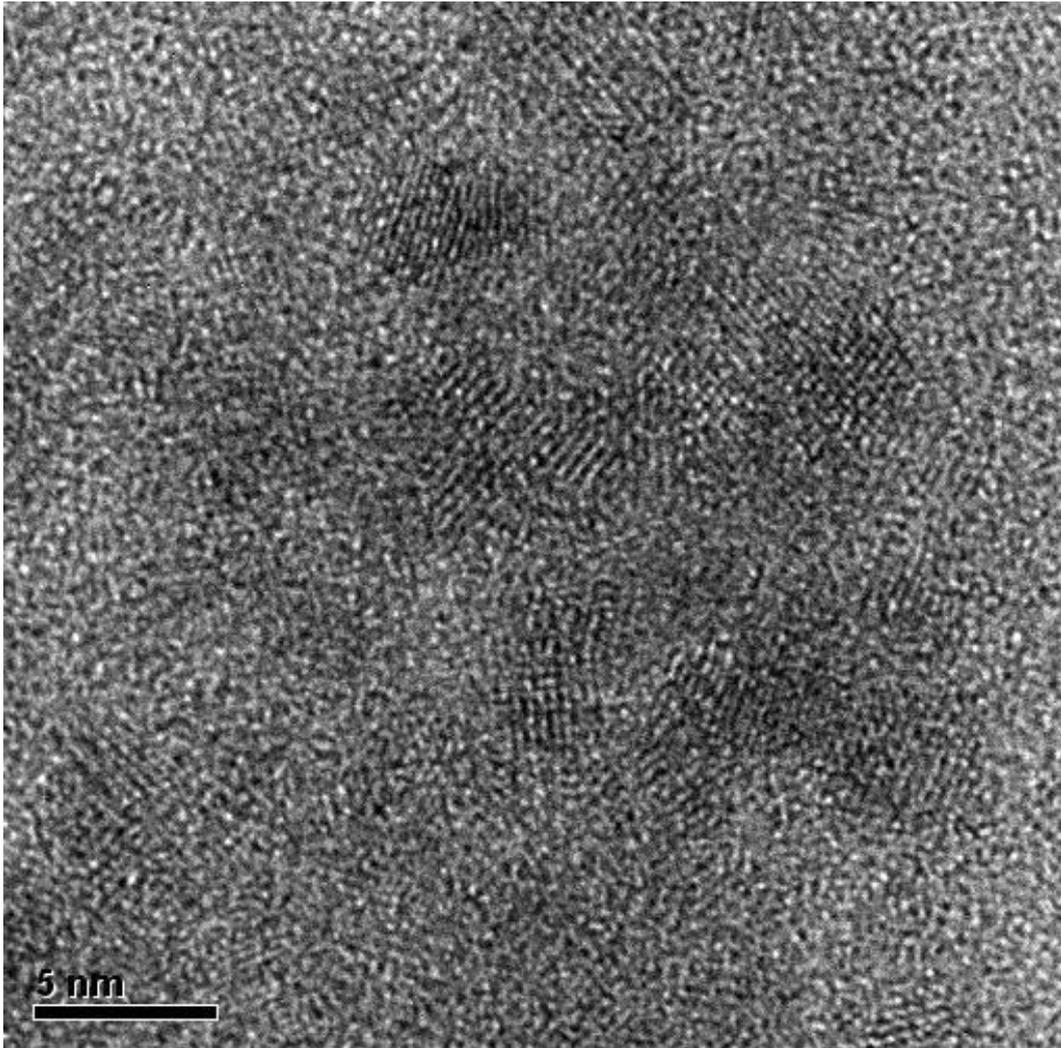


Figura 5.4.1 Micrografía del SnO₂ nanoestructurado sintetizado a 100°C

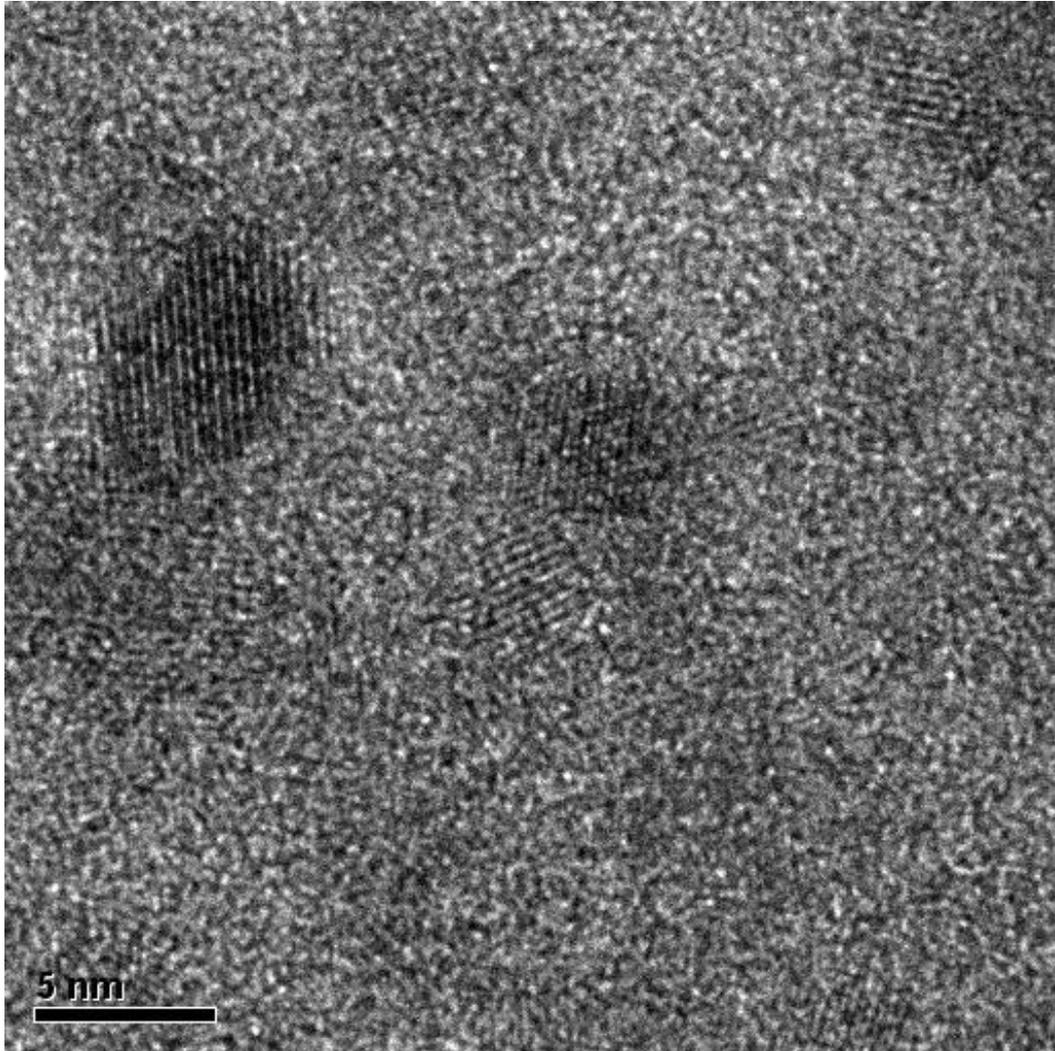


Figura 5.4.2 Micrografia del SnO₂ nanoestructurado sintetizado a 100°C

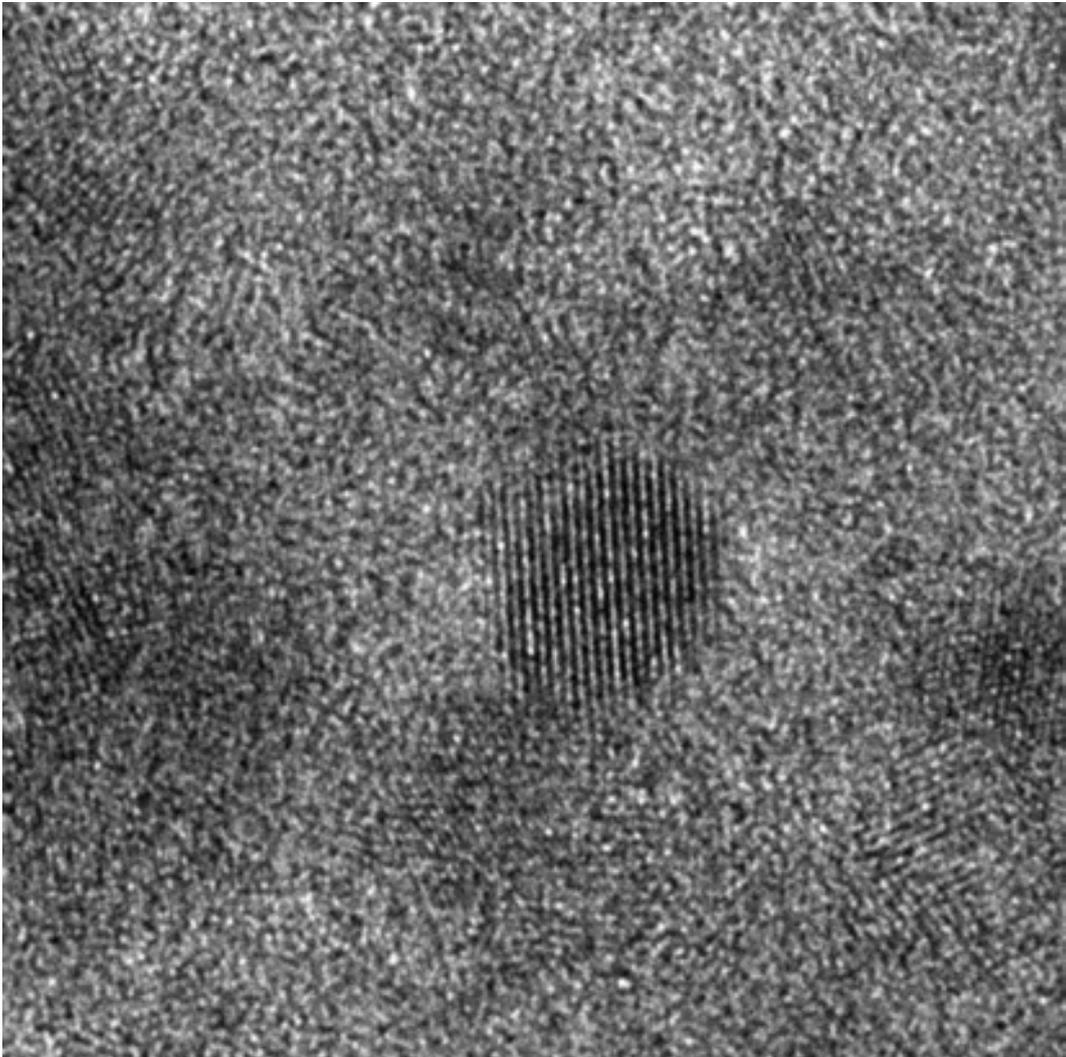


Figura 5.4.3 Micrografia del SnO₂ nanoestructurado sintetizado a 100°C

La siguiente figura muestra el patrón de difracción de electrones de la micrografía anterior.

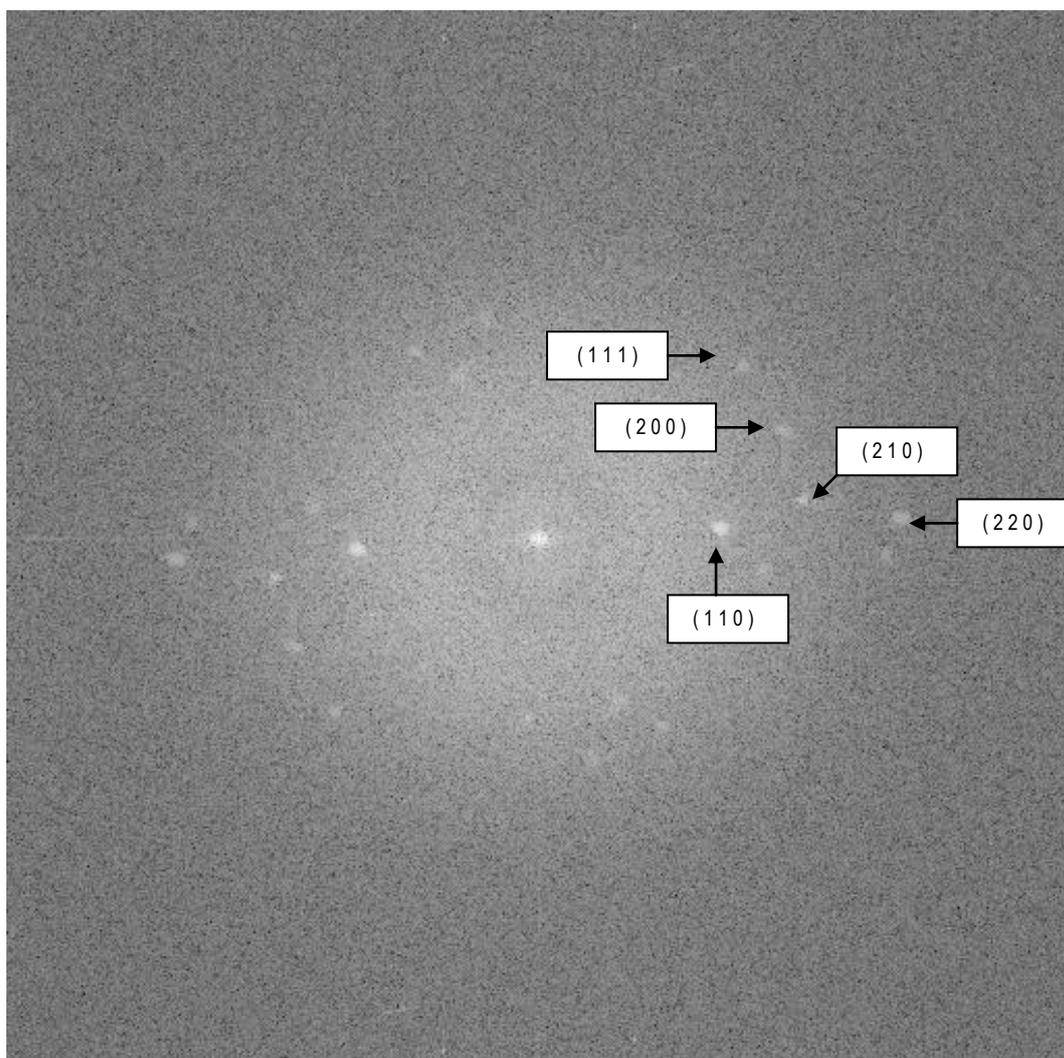


Figura 5.4.4 Patrón de difracción de electrones de nanopartículas de SnO₂

Los datos para asignar los planos de difracción en éste patrón se muestran en la tabla 5.4.5.

	x	y	$\frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2}}$	d (Å)	Tarjeta	
1	2.965	0.239	0.337	3.37	3.35	(1 1 0)
2	3.306	2.829	0.229	2.29	2.30	(1 1 1)
3	3.783	1.874	0.236	2.36	2.36	(2 0 0)
4	4.362	0.648	0.228	2.28	2.12	(2 1 0)
5	5.93	0.375	0.167	1.67	1.67	(2 2 0)

6 CONCLUSIONES

Se puede afirmar que el método de coprecipitación de solución acuosa es un buen método para obtener las nanopartículas de SnO₂ partiendo de SnCl₂ una concentración de 0.066 M.

Las nanopartículas de SnO₂, así como las de SnO₂/Cr fueron obtenidas por el método de precipitación en solución acuosa partiendo de cloruros metálicos.

El método de síntesis es confiable y totalmente reproducible para la obtención de nanopartículas menores a 10 nm de SnO₂ (la síntesis fue repetida 6 veces).

Se obtuvieron nanopartículas de SnO₂ ≈ 5 nm a una temperatura de 100°C en fase única como lo muestra el patrón de difracción.

Por medio de la técnica de difracción de rayos X no fue posible identificar Cr³⁺ y Zr⁴⁺ dentro de la estructura de SnO₂ debido a la baja concentración de estos cationes en la estructura del SnO₂

La síntesis de SnO₂/Zr no fue posible por esta ruta de síntesis (método de sol-gel partiendo de alcóxidos y en solvente orgánico), se obtuvo una fase minoritaria de ZrO₂ y una fase amorfa mayoritaria relacionada con Sn (IV)

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, mostró tamaños de partícula de aproximadamente 5 nm lo cual coincide perfectamente con el tamaño de partícula obtenido mediante datos de difracción (Ecuación de Scherrer). El patrón de difracción de electrones confirma la presencia de SnO₂ como fase única

7 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] K.J. Klanbunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. New York, 2001
- [2] A.S. Edelstein, R.C. Cammarata (Eds.), *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. Series in Micro and Nanoscience and Technology*, Institute of Physics Publishing Ltd., Bristol, 2002.
- [3] J. M. Jorzebski, J. P. Marton, *J. Electrochem. Soc.* 129, 1976, 299C.
- [4] P. Olivi, E.C.P. Souza, E. Longo, J.A. Varela, L.O.S. Bulhoes, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 81.
- [5] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, *Thin solids films* 102 (1983) 1.
- [6] T. Tagawa, S. Kataoka, T. Hattori. Y. Murakami, *Appl. Catal.* 4 (1994) 1.
- [7] P.W. Park, H.H. Kung, D.W. Kim, M.C. Kung, *J. Catal.* 184 (1999) 440.
- [8] S.A. Pianaro, P.R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela, *J. Mater. Sci. Lett.* 14 (1995) 692.
- [9] P.R. Bueno, M.R. Cássia-Santos, E.R. Leite, E. Longo, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 6545.
- [10] A.C. Bose, D. Kalpana, P. thangadurai, S. Ramasamy, *J. Power Sources* 107 (2002) 138.
- [11] N.S. Baik, G. Sakai, N. Miura, N. Jamazoe, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2983
- [12] M. Ristic, M. Ivanda, S. Popovic, S. Music, *J. Non-Cryst. Solids* 303 (2002) 270
- [13] L. Broussous, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, A.F. Craievich, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 2885
- [14] J. Zhang, L. Gao, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1425.
- [15] E.R. Leite, A.P. Maciel, I.T. Weber, P.N.L. Filho, E. Longo, C.O.P. Santos, C.A. Paskocimas, Y. Maniette. W.H. Schreiner, *Adv. Mater.* 14 (2002) 905.
- [16] K. J. Klanbunde. *Nanoscale Materials in chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (2001).
- [17] A. S. Edelstein, R. C. Cammarata. *Nanomaterials: Synthesis, Propierties and applications*. Institute of Physics publishing Ltd, Series in Micro and Nanoscience and technology, Bristol, (2002).
- [18] E. Matijevic. *Chem. Mater.*, 5 (1993) 412.
- [19] E. Matijevic. *Langmuir*, 2 (1986) 12
- [20] <http://es.wikipedia.org/wiki/Nanotecnolog%C3%ADa>

- [21] <http://es.wikipedia.org/wiki/Nanociencia>
- [22] <http://es.wikipedia.org/wiki/Nanoingenier%C3%ADa>
- [23] J. M. Jarzebski, J. P. Marton. *Electrochem. Soc*; 129 (1976) 299-310
- [24] F. Huamán, L. Reyes, W. Estrada, A. Gutarra. *Tecnia*; 8 (1998) 77-83
- [25] R. Delgado. *Sensores de gases basados en óxidos de estaño: una aproximación electroquímica*. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona (2001).
- [26] V. Marques. *Influência do óxido de cromo nas propriedades varistoras do óxido de estanho*. Tesis de Maestría. Instituto de química de Araraquara. UNESP (2003).
- [27] C. Ararat, J.A. Varela, J. E. Rodríguez. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 44, 4 (2005) 215-222
- [28] K. L. Chopra, S. Major, P. K. Pandya. *Thin Solids Films*; 102 (1983) 63-66.
- [29] K. Chatterjee, S. Chatterjee, A. Banerjee, M. Raut, N. Pal, H.S. Maiti. *Mater. Chem. Phys*; 81(2003) 33-38.
- [30] J. G. Fagan; V. R. Amarakon. *AM. Ceram. Soc. Bull*; 72 (1993) 119-129
- [31] J. H. White, Ph. D., F. R. I. C., *Inorganic Chemistry*, University of London, Press Ltd, First Edition 1962
- [32] http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UB/AVAILABLE/TDX-1018102-110211//Tol1226.pdf
- [33] H. Itoh, S. Utampanya, J. V. Stark, K. J. Klabunde, J.R. Shlup, *Chem, Mater.*, 5 (1993) 71.
- [34] V.R. Palkar, *Nanostruct. Mater.*, 11(3) (1999) 369
- [35] L.V. Interrante, M.J. Hampden-Smith (editors), *Chemistry of Advanced Materials: An Overview*, Wiley-VCH, New York, (1998).
- [36] E.A. Barringer, H.K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) C-199.
- [37] H.D. Gesser, P.C. Gosswami, *Chem. Rev.* 89 (1989) 765.
- [38] D.L. Bourell, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 705.
- [39] M. Chatry, M. Henry, J. Livage, *Mater. Res. Bull.*, 29 (1994) 517.
- [40] H. Kumazawa, T. Inoue, E. Sasa, *Chem. Eng. J.*, 55 (1994) 93.
- [41] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 33.
- [42] G. Yi, M. Sayer, *Ceram. Bull.*, 70 (1991) 1173.
- [43] D. Avnir, *Acc. Chem, Res.*, 28 (1995) 328.
- [44] C.D. Chandler, C. Royer, M.J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 1205.
- [45] C.J. Brinker, C.W. Scherer, *Sol-Gel, Science*, Academic Press, San Diego, CA, (1990).
- [46] D. Segal, *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, (1989).
- [47] L. Klein, (editor), *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*, Kluwer, Boston, (1993).

- [48] C.K. Narula, *Ceramic Precursor Technology and Its Applications*, Marcel Decker, New York, (1995).
- [49] F. Hatekeyama, S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(7) (1990) 2107.
- [50] D.A. White, S.M. Oleff, J.R. Fox. *Adv. Ceram. Mater*, 2(1) (1987) 53.
- [51] Personal Contact with Nanoscale Materials, Inc., Manhattan, Kansas, USA.
- [52] L. Gao, H.Z. Wang, J.S. Hong, H. Miyamoto, Y. Nishikawa, S.D.D.L. Torre, *Nanostruct. Mater.*, 11(1) (1999) 43.
- [53] Z. Qian, J.L. Shi, *Nanostructur Mater.*, 10(2) (1998) 235.
- [54] R.M. Rao, K. Rao, A.V. Prasada, S. Komameni, *Mater. Lett.* 1(28) (1996) 463.
- [55] J. Ding, T. Tsuzuki, P.G. MacCormick, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996) 2958.
- [56] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications Inc., New York, 19708
- [57] *Inorganic electronic spectroscopy*, A.B.P. Lever, Elsevier 1984, capítulo 6
- [58] Q. Li, X. Yuan, G. Zeng, S. Xi. *Materials Chemistry and Physics*. 47 (1997) 239-245

8 APENDICE I

Metales, Aislantes y Semiconductores

Los metales han sido bien conocidos por el hombre por su habilidad para conducir electricidad. Siguiendo del descubrimiento de la acción de los semiconductores y transistores en 1948 por Bardeen, Shockley y Brattain, ellos han tenido un tremendo surgimiento de interesantes propiedades electrónicas de materiales, por ejemplo, en aplicaciones en dispositivos con chip de silicio.

La principal diferencia entre metales, semiconductores y aislantes está en la magnitud de sus conductividades eléctricas. Los metales que conducen la electricidad fácilmente presentan conductividades entre $\sigma \sim 10^4$ a $10^6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, los aislantes muy pobremente o nada $\sigma \leq 10^{-15} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y los semiconductores están entre $\sigma \sim 10^{-5}$ a $10^3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La frontera entre estos tres valores de estos materiales establecidos son un tanto arbitrarios y una cierta cantidad es cubierta.

Esto es, sin embargo, una diferencia fundamental entre el mecanismo de conducción de metales, por un lado, y semiconductores / aislantes, por el otro lado. La conductividad de muchos semiconductores / aislantes incrementa rápidamente con el incremento de la temperatura ya que los metales muestran un pequeño pero gradual decremento [59].

Materiales Semiconductores

Un *semiconductor* es una sustancia que se comporta como conductor o como aislante dependiendo del campo eléctrico en el que se encuentre.

Los semiconductores son materiales que se caracterizan por tener una conductividad que es directamente proporcional a la temperatura, al contrario de los metales. Son peores conductores que estos últimos pero mejores que los aislantes. Se pueden describir como sólidos cuyas *bandas de energía* (niveles de energía modificados a través de los cuales se mueven los electrones en una red) están divididas en dos por una pequeña brecha denominada *energía de brecha prohibida* o *band gap*. La banda de energía inferior, *banda de valencia*, contiene

electrones que participan en uniones atómicas, mientras que la superior o *de conducción* contiene electrones involucrados en las corrientes eléctricas. Como en el caso de los aislantes, la banda de valencia de los semiconductores está completa, pero a diferencia de ellos, cuya band gap (tiene alrededor de 5 eV, la banda prohibida de los semiconductores es menor (aproximadamente de 1 eV). Debido a que esta banda es más angosta, es más fácil para los electrones trasladarse de la banda de valencia a la de conducción. Por ejemplo, si aumenta la temperatura, los electrones absorben la energía necesaria para saltar a la banda superior. De esta forma aumenta la cantidad de electrones en la banda de conducción y disminuyen en la de valencia, pareciéndose más a un metal. Que haya menos electrones en la banda de valencia también contribuye a aumentar la conductividad, ya que aumentan los denominados *huecos* que son considerados como portadores de carga positivos [60].

Conductividad eléctrica en cristales

Podemos considerar tres situaciones:

- Los metales, en los que ambas bandas de energía se superponen, son conductores.
- Los aislantes, en los que la diferencia existente entre las bandas de energía, del orden de 6 eV impide, en condiciones normales el salto de los electrones.
- Los semiconductores, en los que el salto de energía es pequeño, del orden de 1 eV, por lo que suministrando energía pueden conducir la electricidad; pero además, su conductividad puede regularse, puesto que bastará disminuir la energía aportada para que sea menor el número de electrones que salte a la banda de conducción; cosa que no puede hacerse con los metales, cuya conductividad es constante, o más propiamente, poco variable con la temperatura.

Tipos de semiconductores

Semiconductores intrínsecos

Un cristal de silicio forma una estructura tetraédrica similar a la del carbono mediante enlaces covalentes entre sus átomos. Cuando el cristal se encuentra a temperatura ambiente, algunos electrones pueden, absorbiendo la energía necesaria, saltar a la banda de conducción, dejando

el correspondiente *hueco* en la banda de valencia. Las energías requeridas, a temperatura ambiente son de 1,12 y 0,67 eV para el silicio y el germanio respectivamente.

Obviamente el proceso inverso también se produce, de modo que los electrones pueden *caer* desde el estado energético correspondiente a la banda de conducción, a un hueco en la banda de valencia liberando energía. A este fenómeno, se le denomina *recombinación*. Sucede que, a una determinada temperatura, las velocidades de creación de pares e-h, y de recombinación se igualan, de modo que la concentración global de electrones y huecos permanece invariable.

Siendo n la concentración de electrones (cargas negativas) y p la concentración de huecos (cargas positivas), se cumple que:

$$n_i = n = p$$

siendo n_i la *concentración intrínseca* del semiconductor, función exclusiva de la temperatura. Si se somete el cristal a una diferencia de tensión, se producen dos corrientes eléctricas. Por un lado la debida al movimiento de los electrones libres de la banda de conducción, y por otro, la debida al desplazamiento de los electrones en la banda de valencia, que tenderán a *saltar* a los huecos próximos (2), originando una *corriente de huecos* en la dirección contraria al campo eléctrico cuya velocidad y magnitud es muy inferior a la de la banda de conducción.

Semiconductores extrínsecos

Si a un semiconductor intrínseco, como el anterior, se le añade un pequeño porcentaje de impurezas, es decir, elementos trivalentes o pentavalentes, el semiconductor se denomina extrínseco, y se dice que está dopado. Evidentemente, las impurezas deberán formar parte de la estructura cristalina sustituyendo al correspondiente átomo de silicio.

Semiconductor tipo N

Un Semiconductor tipo N se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado añadiendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso, negativas).

Cuando el material dopante es añadido, éste aporta sus electrones más débilmente vinculados a los átomos del semiconductor. Este tipo de agente dopante es también conocido como *material donante* ya que da algunos de sus electrones.

El propósito del dopaje tipo n es el de producir abundancia de electrones portadores en el material. Para ayudar a entender como se produce el dopaje tipo n considérese el caso del silicio (Si). Los átomos del silicio tienen una valencia atómica de cuatro, por lo que se forma un enlace covalente con cada uno de los átomos de silicio adyacentes. Si un átomo con cinco electrones de valencia, tales como los del grupo VA de la tabla periódica (ej. fósforo (P), arsénico (As) o antimonio (Sb)), se incorpora a la red cristalina en el lugar de un átomo de silicio, entonces ese átomo tendrá cuatro enlaces covalentes y un electrón no enlazado. Este electrón da como resultado la formación de "huecos", el número de electrones en el material supera ampliamente el número de huecos, en ese caso los electrones son los *portadores mayoritarios* y los huecos son los *portadores minoritarios*. A causa de que los átomos con cinco electrones de valencia tienen un electrón extra que "dar", son llamados átomos donadores. Nótese que cada electrón libre en el semiconductor nunca está lejos de un ión dopante positivo inmóvil, y el material dopado tipo N generalmente tiene una carga eléctrica neta final de cero.

Semiconductor tipo P

Un Semiconductor tipo P se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado, añadiendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso positivos).

Cuando el material dopante es añadido, éste libera los electrones más débilmente vinculados de los átomos del semiconductor. Este agente dopante es también conocido como *material aceptor* y los átomos del semiconductor que han perdido un electrón son conocidos como huecos.

El propósito del dopaje tipo P es el de crear abundancia de huecos. En el caso del silicio, un átomo trivalente (típicamente del grupo IIIA de la tabla periódica) de los átomos vecinos, completando así sus cuatro enlaces. Así los dopantes crean los "huecos". Cada hueco está asociado con un ión cercano cargado negativamente, por lo que el semiconductor se mantiene eléctricamente neutro en general. No obstante, cuando cada hueco se ha desplazado por la red, un protón del átomo situado en la posición del hueco se ve "expuesto" y en breve se ve equilibrado por un electrón. Por esta razón un hueco se comporta como una cierta carga positiva. Cuando un número suficiente de aceptores son añadidos, los huecos superan ampliamente la excitación térmica de los electrones. Así, los huecos son los *portadores mayoritarios*, mientras que los electrones son los *portadores minoritarios* en los materiales tipo P. Los diamantes azules

que contienen impurezas de boro (B), son un ejemplo de un semiconductor tipo P que se produce de manera natural [61].

Aplicaciones de semiconductores

El principal uso de los semiconductores es en dispositivos en estado sólido como transistores, chips de silicio, fotoceldas, etc. Un ejemplo simple es la unión pn. Este es el equivalente en estado sólido de la válvula rectificadora de diodo. Suponga que un cristal simple de, por ejemplo, silicio es dopado de manera que una mitad es del tipo n y otra mitad del tipo p. La estructura de banda a la unión es aproximadamente como se muestra en la Figura siguiente.

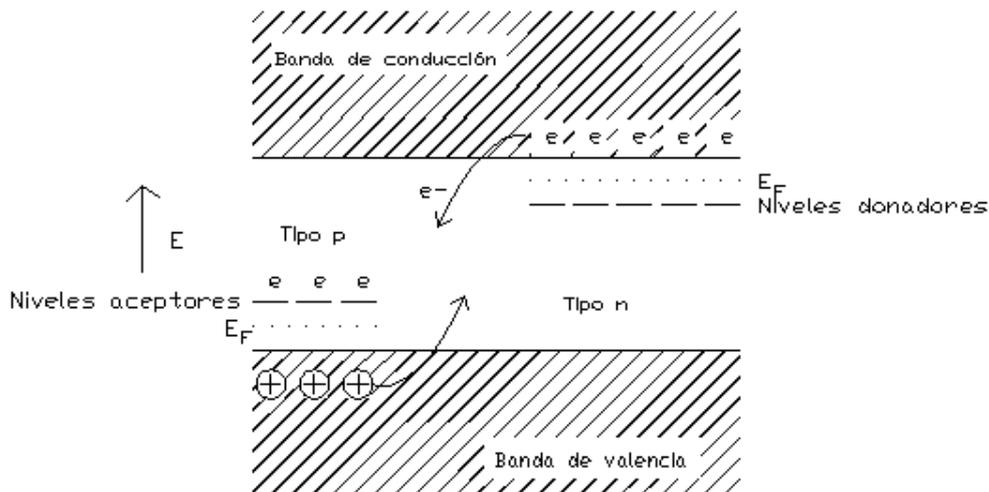


Figura 8.1 Diagrama de niveles de energía

Los electrones son capaces de fluir espontáneamente de la región tipo n a la región p cruzando la unión. La energía Fermi de los electrones es similar a su potencial electroquímico: tan largo como una diferencia en potencial existente, los electrones fluyen de una región de alto potencial a una de bajo potencial.

En ausencia de una diferencia de potencial aplicada externamente unos cuantos electrones se mueven de izquierda a derecha atravesando la unión pero la estructura de banda entonces se ajusta rápidamente por lo que el E_F se convierte igual en el otro lado. Una explicación alternativa es que el espacio cargado en la capa rápidamente se desarrolla a la unión como un flujo de

electrones atravesándola. La carga espacial entonces actúa como una barrera al electrón del flujo más lejano.

Esta situación cambia, sin embargo, si una diferencia de potencial externa es aplicada tal que el final del tipo p es positivo y el final del tipo n es negativo. Una corriente es capaz de fluir a través del circuito; los electrones entran en el cristal desde el lado derecho del electrodo. Fluyen a través de la banda de conducción de la región tipo n, la gota dentro de la banda de valencia, vía los sitios positivos, para dejar el lado izquierdo del electrodo. Una corriente continua no puede fluir desde la dirección opuesta, bajo condiciones normales, con un voltaje bajo aplicado relativamente, los electrones no pueden superar la barrera necesariamente en orden para pasar del lado izquierdo al derecho atravesando la unión. La unión pn es por tanto un rectificador en que la corriente puede pasar una dirección solamente. Este puede ser utilizado para convertir electricidad de corriente alterna a corriente directa. El silicio basado en la unión pn ha reemplazado las válvulas de diodo.

Un arreglo más complejo es en la unión pnp ó npn. Esto actúa como un amplificador de corriente o voltaje. Forma la base del transistor el cual ha sido completamente utilizado en lugar de las válvulas de tríodo.

Los semiconductores de valencia controlada tienen aplicaciones como permisores, que son resistores sensitivos térmicos. Su uso es hecho de la gran dependencia de la extensa temperatura de la conductividad asociada al hecho de que estos materiales son semiconductores. Por ejemplo, el material $\text{Li}_{0.05} \text{Ni}_{0.95} \text{O}$ muestra un comportamiento de la conductividad del tipo Arrhenius sobre un extenso rango de temperaturas arriba de 200°C . La energía de activación es de ~ 0.15 eV. Si el comportamiento de la conductividad es reproducible, el óxido de níquel litio puede ser usado en dispositivos para controlar y medir la temperatura. En orden de la reproducibilidad alcanzada, los materiales que no son sensitivos a impurezas deben ser usados, por ejemplo Fe_3O_4 , Mn_2O_3 , Co_2O_3 dopado con NiO y ciertos spinels.

Algunos semiconductores son fotoconductivos, sus conductividades incrementen en gran medida en irradiación con luz. El selenio amorfo es un excelente fotoconductor y forma un componente esencial de los procesos de fotocopiado. La teoría de banda convencional no puede ser usada

para explicar las propiedades de los elementos amorfos tales como el selenio debido a que carecen de cualquier rango largo de periodicidad [59].

Comportamiento electrónico en los cristales

El comportamiento de los electrones se rige por las leyes de la mecánica cuántica, por lo tanto:

- Los electrones no pueden tener cualquier nivel de energía: los estados de energía están cuantizados. A un conjunto de niveles de energía muy cerca entre sí se lo denomina *banda de energía* y se le considera continua.
- No todas las bandas se ocupan uniformemente, sino que algunas son más probables de ser ocupadas que otras, incluso hay bandas totalmente desocupadas, o sea que la probabilidad de que un electrón tenga ese nivel de energía es nula o muy cercana a cero.

Usualmente, se presenta este esquema basado en el modelo atómico de Bohr y el principio de exclusión de Pauli. Supóngase una red cristalina formada por átomos de silicio. Cuando los átomos están aislados, el orbital s (2 estados con dos electrones) y el orbital p (6 estados con 2 electrones y cuatro vacantes) tendrán una cierta energía E_s y E_p respectivamente (punto A de la Figura 8.2). A medida que disminuye la distancia interatómica comienza a observarse la interacción mutua entre los átomos, hasta que ambos orbitales llegan a formar, por la distorsión creada, un sistema electrónico único. En este momento se tienen 8 orbitales híbridos sp^3 con cuatro electrones y cuatro vacantes (punto B de la Figura 8.2).

Si se continúa disminuyendo la distancia interatómica hasta la configuración del cristal, comienzan a interferir los electrones de las capas internas de los átomos, formándose bandas de energía (punto C de la Figura 8.2). Las tres bandas de valores (se observan en la Figura 8.2) que se pueden distinguir son:

- 1.- Banda de Valencia. 4 estados, con 4 electrones.
- 2.- Banda Prohibida. No puede haber electrones con esos valores de energía en el cristal.
- 3.- Banda de Conducción. 4 estados, sin electrones.

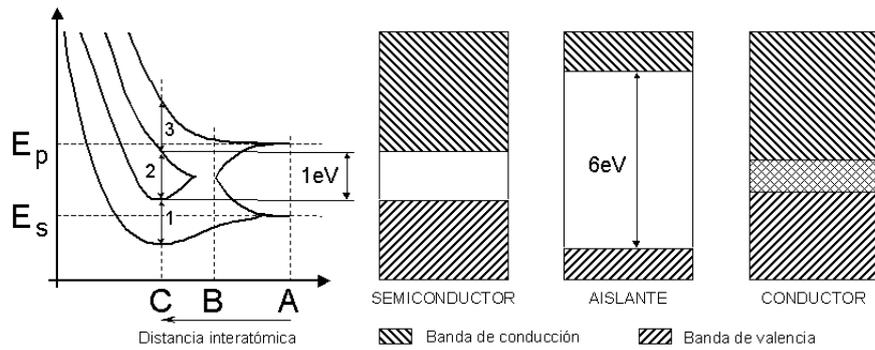


Figura 8.2 Diagrama que muestra las bandas de valores

Conductividad eléctrica

La conducción eléctrica en un sólido se presenta cuando el mismo tiene parcialmente llena su banda de conducción. También hay conducción eléctrica cuando la banda de conducción está vacía y además ésta se traslapa con la banda de valencia [62].

Debido a que la banda que efectivamente conduce es la que está casi vacía o casi llena, la poca densidad de los portadores de carga en el seno del cristal hace que se comporten como un gas clásico o maxweliano.

Física de semiconductores

La *Física de Semiconductores* es el conjunto de teorías y modelos que explican el comportamiento de los semiconductores, bajo diversas condiciones. Sin embargo gran parte de los semiconductores son estudiados en Física del estado sólido.

Primeras observaciones

- Michael Faraday descubrió que el sulfuro de plata tiene un coeficiente negativo de resistencia.
- En 1839 A. E. Becquerel observó un fotovoltaje al alumbrar un electrodo de un electrolito.
- W. Smith, en 1873, advirtió que la resistencia del selenio disminuye al iluminarlo.

En 1874, F. Braun descubrió que la resistencia de los contactos entre metales y piritas de galena depende de la tensión aplicada sobre ellos; A. Schuster observó algo similar en superficies pulidas y no pulidas en cables de cobre.

En 1876, W. G. Adams y R. E. Day construyen la primer fotocélula, y C. E. Fritts presenta el primer rectificador con selenio.

En la década de 1930, E. H. Hall descubre que la cantidad de portadores de carga eléctrica en los semiconductores es mucho menor que en los metales, aunque a diferencia de éstos, aumentan rápidamente con la temperatura, y también que en los semiconductores tienen mucha mayor movilidad. También observó que en algunos casos los portadores eran negativos y en otros positivos.

Compuestos no estequiométricos

Los compuestos no estequiométricos son un tipo de compuestos químicos en los cuáles los elementos que los forman no mantienen proporciones simples y enteras, sino mixtas y variables, en contraposición a los compuestos estequiométricos , que sí lo hacen, complementando con ello la ley de las proporciones definidas de Proust.

Mientras los compuestos que forman moléculas discretas cumplen la ley de Proust, en sólidos no moleculares con estructuras cristalográficas definidas pueden aparecer defectos por ausencia, reemplazo o cambio en el estado de oxidación de alguno de los elementos. Sólo afectan a las proporciones aquellas imperfecciones llamadas no estequiométricas, y que aparecen sobre todo en óxidos y sulfuros de metales de transición debido a la capacidad del metal de existir en más de un estado de oxidación.

Las imperfecciones, aunque tienen poca influencia en las propiedades químicas de la sustancia, sí pueden afectar crucialmente a sus propiedades físicas, como las eléctricas, magnéticas, ópticas y mecánicas. Los defectos que resultan de la presencia de impurezas constituyen la base de la tecnología electrónica del estado sólido, como por ejemplo la de los semiconductores. Un ejemplo es el cristal de germanio, que puede contaminarse con trazas de galio o arsénico creando huecos o partículas electrónicas que definen las bandas de semiconducción de carga. El nombre de bertólidos proviene del químico francés Claude Louis Berthollet, quien mantuvo una larga polémica con el también químico francés Joseph Louis Proust sobre la composición de las sustancias. Proust acabó prevaleciendo en su definición de compuestos estequiométricos, los más frecuentes, y enunció la ley de las proporciones definidas, fundamental para que el químico inglés John Dalton elaborara su teoría atómica. Los compuestos estequiométricos se denominan también daltónidos [63,64].

Soluciones Sólidas

Las soluciones sólidas [65] son muy comunes en materiales cristalinos. Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener composición variable. Una serie de solución sólida simple es una de dos tipos: en las soluciones sólidas *sustitutivas*, el átomo o el ión que está siendo introducido directamente reemplaza un átomo o ión de la misma carga en la misma estructura madre: en las soluciones sólidas intersticiales, las especies introducidas ocupan un sitio normalmente vacío en la estructura del cristal y no hay iones ni átomos que salgan. Empezando con estos dos tipos básicos, una considerable variedad de mecanismos de soluciones sólidas más complejos se pueden derivar, teniendo formaciones tanto sustitutivas como intersticiales ocurriendo juntas y/o introduciendo iones de diferente carga que esos en la estructura anfitrión.

Soluciones sólidas sustitucionales

Un ejemplo de una solución sólida sustitucional es la serie de óxidos formados reaccionando juntos Al_2O_3 y Cr_2O_3 a altas temperaturas. Ambos miembros de fases finales tienen la estructura cristalina corundum (aproximadamente hexagonal cerca de los iones óxidos con Al^{3+} , iones Cr^{3+} ocupando dos tercios de los sitios octaédricos disponibles) y la solución sólida se puede formular como $(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$; $0 \leq x \leq 2$. A valores intermedios de x , los iones de Al^{3+} y el Cr^{3+} son distribuidos al azar sobre los sitios octaédricos que son normalmente ocupados por Al^{3+} en Al_2O_3 . Así, mientras cualquier sitio en particular debe contener cualquiera de los iones Cr^{3+} ó Al^{3+} , la probabilidad de que este uno o el otro es relacionada a la composición de x . Cuando la estructura es considerada como un todo y la ocupación de todos los sitios es promediado, es útil pensar que cada sitio está siendo ocupado por un "catión promedio" cuyas propiedades, número atómico, tamaño, etc., son intermedias entre las del Al^{3+} y Cr^{3+} .

Para un rango de soluciones sólidas sustitucional a formar, hay ciertos requerimientos que deben ser encontrados. Primero, los iones que reemplazan a los otros deben tener la misma carga. Si éste no fuera el caso, entonces otros cambios estructurales, podrían ser requeridos para mantener la electroneutralidad.

Segundo, los iones que son reemplazados deben ser similares en tamaño. De una revisión de resultados experimentales en formación de aleaciones metálicas, se ha sugerido que una

diferencia del 15% en el radio de los átomos del metal que reemplazan cada uno de los otros es el más tolerado si un rango sustancial de soluciones sólidas sustitucional es formado. Para soluciones sólidas en sistemas no metálicos, la diferencia limitante en tamaño que es aceptable aparece ser más larga que el 15%, aunque es muy difícil de cuantificar.

Teoría de bandas

La teoría de bandas constituye una explicación alternativa del comportamiento de los materiales semiconductores. Se basa en el hecho de que los electrones de un átomo aislado se distribuyen según ciertos niveles energéticos, denominados *órbitas* u *orbitales*, en torno al núcleo. Cuando los átomos se unen unos con otros para formar un sólido, se agrupan de manera ordenada formando una red cristalina. En este caso, debido a la proximidad de los átomos entre sí, las órbitas en las que se encuentran los electrones de cada átomo se ven afectadas por la presencia de los átomos vecinos. De hecho, dichas órbitas se solapan entre sí, dando lugar a la aparición de unas zonas o bandas continuas en las que se pueden encontrar los electrones, y que reciben el nombre de *bandas de energía*.

- La *banda de valencia*: está ocupada por los *electrones de valencia* de los átomos, es decir, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. Los electrones de valencia son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica.
- La *banda de conducción*: está ocupada por los *electrones libres*, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente. Estos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica.

En consecuencia, para que un material sea buen conductor de la corriente eléctrica debe tener electrones en la banda de conducción. Cuando la banda esté vacía, el material se comportará como un aislante.

Entre la banda de valencia y la de conducción existe una zona denominada *banda prohibida* o *gap*, que separa ambas bandas y en la cual no pueden encontrarse los electrones.

Energía de brecha prohibida

En la física del estado sólido y otros campos relacionados, la “band gap” [66] es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Está presente en aislantes y semiconductores.

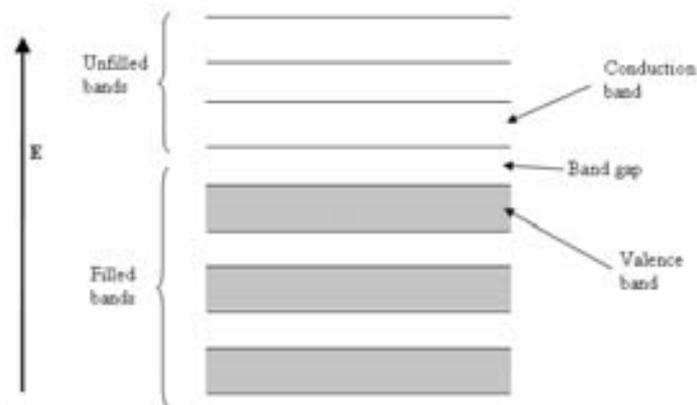


Figura 8.3 Estructura de bandas en un semiconductor

La conductividad eléctrica de un semiconductor intrínseco (puro) depende en gran medida de la anchura de la banda prohibida. Los únicos portadores útiles para conducir son los electrones que tienen suficiente energía térmica para poder saltar la “band gap” la cual se define como la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia. La probabilidad de que un estado de energía E_0 esté ocupado por un electrón se calcula mediante las estadísticas de Fermi-Dirac. Una aproximación, la de Boltzmann, es válida también si se cumple $E_0 \gg E_F$, donde E_F es el nivel de Fermi. La aproximación de Boltzmann viene dada por:

$$e^{\left(\frac{-E_g}{kT}\right)}$$

donde:

e = es la función exponencial

E_g = es la energía de “band gap”

k = es la constante de Boltzmann

T = es la temperatura

9 APENDICE II

Técnicas De Caracterización

Difracción de Rayos X

La difracción de rayos-X [67], es la técnica por excelencia para el estudio de materiales sólidos que presentan estado cristalino. Permite determinar las especies presentes en la muestra, así como la caracterización de los cristales y, en el caso de la difracción de polvo, determinar los tamaños de partícula.

Los rayos X son *radiaciones electromagnéticas*, como lo es la luz visible, o las radiaciones ultravioleta e infrarroja, y lo único que los distingue de las demás radiaciones electromagnéticas es su llamada *longitud de onda*, que es del orden de 10^{-10} m (equivalente a la unidad de longitud que conocemos como *Angstrom*).

Principios de la técnica

El fenómeno de la difracción ocurre siempre que una onda encuentra un conjunto de objetos de scattering regularmente espaciados. La longitud de onda (λ) de la radiación incidente debe ser del mismo orden de magnitud que la distancia entre los centros de scattering. La difracción es debida fundamentalmente a la existencia de ciertas relaciones de fase entre 2 o más ondas, que provienen de la diferencia de camino recorrido por dichas ondas y que a su vez implican un cambio en la amplitud de las ondas difractadas.

De una forma muy simple, la difracción de Rayos X por un cristal y la reflexión de luz por un espejo son parecidas, ya que en ambos fenómenos el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Difieren, al menos, en 3 aspectos:

- El haz difractado por un cristal está constituido por rayos dispersados por todos los átomos del cristal que están en el camino del haz incidente. La reflexión de luz visible tiene lugar en una capa fina de la superficie solamente.

- La difracción de Rayos X monocromáticos (con una única longitud de onda) tiene lugar sólo para algunos ángulos de incidencia que satisfacen la Ley de Bragg. La reflexión de luz visible tiene lugar para cualquier ángulo de incidencia.
- La reflexión de luz visible en un buen espejo tiene casi un 100% de eficiencia. La intensidad de un haz difractado de Rayos X es extremadamente pequeña comparada con la del haz incidente (incluso cuando el cristal es de una extraordinaria calidad).

Las direcciones de difracción están determinadas por la *ley de Bragg* ($\lambda = 2d \sin\theta$) y por tanto sólo dependen del aspecto (estructura cristalina) y el tamaño de la celda unidad del cristal, por lo que midiendo las direcciones de los haces difractados por un cristal, sólo podemos conocer el aspecto y tamaño de la celda unidad.

Las intensidades de los haces difractados están determinadas por las posiciones de los átomos dentro de la celda unidad, por lo que debemos medir las intensidades si queremos obtener cualquier información sobre las posiciones atómicas [68]

La difracción de Rayos X de Alta Resolución (HRXRD) se basa en la definición de la dirección de los fotones de Rayos X y en la monocromaticidad de su energía.

Ley de Bragg: La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos) [69]

La espectroscopia ultravioleta visible (UV/VIS)

Implica la espectroscopia de fotones y espectrofotometría. Esto usa la luz en el rango del visible y adyacente cercana al ultravioleta (UV) y cerca del infrarrojo (NIR). En esta región de moléculas del espacio de energía sufren transiciones electrónicas.

Aplicaciones

La espectroscopía UV/VIS es usada comúnmente en la determinación cuantitativa de las soluciones de iones metálicos de transición y altamente usada en compuestos orgánicos conjugados.

- Las soluciones de iones metálicos de transición pueden ser de color (p. ej., absorber la luz visible) porque los electrones d dentro de los átomos metálicos pueden estar excitados de un estado electrónico al otro. El color de las soluciones de iones metálicos es afectado fuertemente por la presencia de otra especie, como ciertos aniones o ligandos. Por ejemplo, el color de una solución diluida de sulfato de cobre es un muy azul claro; la adición del amoníaco intensifica el color y cambia la longitud de onda de absorción máxima (λ_{max}).
- Compuestos Orgánicos, sobre todo aquellos con un alto grado de conjugación, también absorben la luz en el UV o en las regiones visibles del espectro electromagnético. Los solventes para estas determinaciones son a menudo el agua para compuestos solubles de agua, o el etanol para compuestos orgánicos solubles. (Solventes orgánicos pueden tener la absorción significativa UV; no todos los solventes son convenientes para el empleo en la espectroscopia UV. El etanol absorbe muy débilmente en la mayor parte de longitudes de onda.)
- Mientras los complejos de transferencia de carga también dan lugar a colores, los colores son a menudo demasiado intensos para ser usados en la medida cuantitativa.

La ley de Beer-Lambert declara que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la solución. Así que la espectroscopia UV/VIS puede ser usada para determinar la concentración de una solución. Es necesario conocer como rápidamente la absorbancia cambia respecto a la concentración.

Un espectrofotómetro UV/VIS puede ser usado como un detector para HPLC

Ley de Beer-Lambert

El método es más a menudo usado de un modo cuantitativo para determinar las concentraciones de una especie de absorción en la solución, la utilización la ley de Beer-Lambert:

$$A = -\log_{10}(I/I_0) = \epsilon \cdot c \cdot L,$$

donde A es la absorbancia medida, I_0 es la intensidad de la luz incidente en una longitud de onda dada, I es la intensidad transmitida, L la longitud de trayectoria de la muestra, y c es la concentración de la especie absorbida. Para cada especie y longitud de onda, ϵ es una constante conocida como la absorptividad molar o el coeficiente de extinción. Esta constante es una propiedad molecular fundamental en un solvente dado, a una temperatura y presión particular, y tiene unidades de $1 / M \cdot \text{cm}$ ó a menudo $\text{AU} / M \cdot \text{cm}$.

El absorbancia y la extinción ϵ a veces son definidos en términos del logaritmo natural en vez de logaritmo base 10.

La ley de Beer-Lambert es útil para caracterizar muchos compuestos, pero no sostiene como una relación universal para la concentración y la absorción de todas las sustancias. A veces encuentran una segunda relación de orden polinomial entre la absorción y la concentración para moléculas muy grandes, complejas como tintes orgánicos (por ejemplo el Naranja de xileno o el Rojo neutral).

Espectrofotómetro Ultravioleta Visible

El instrumento usado en la espectroscopia ultravioleta visible es llamado espectrofotómetro UV/VIS. Esto mide la intensidad de la luz que pasa por una muestra (I), y lo compara con la intensidad de luz antes de que esto pase por la muestra (I_0). La proporción I / I_0 es llamada la transmitancia, y por lo general es expresado como un porcentaje (%T). La absorbancia, A , está basada en la transmitancia:

$$A = -\log(\%T)$$

Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente luminosa (a menudo un bulbo incandescente para las longitudes de onda visible, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un titular para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las longitudes de onda diferentes de luz, y un detector. El detector es típicamente un fotodiodo o un CCD. Los fotodiodos son usados con monocromadores, que filtran la luz de modo que sólo la luz de una longitud de onda sola alcanza el detector. Las rejillas de difracción son usadas con CCDs, que recoge la luz de longitudes de onda diferentes sobre pixeles diferentes.

Un espectrofotómetro puede ser de un solo rayo o de rayo doble. En un instrumento de un solo rayo (como el Spectronic 20), toda la luz pasa por la célula de la muestra. El *Io* debe ser medido por remoción de la muestra. Este era el diseño más antiguo, pero es usado todavía en el empleo común tanto en la enseñanza como en laboratorios industriales.

En un instrumento de doble rayo, la luz es dividida en dos rayos antes de que este alcance la muestra. Un rayo es usado como la referencia; y el otro rayo pasa por la muestra. Algunos instrumentos de doble rayo tienen dos detectores (fotodiodos), y la muestra y el rayo de referencia son medidos al mismo tiempo. En otros instrumentos, los dos rayos pasan por un interruptor de rayo, que bloquea un rayo a la vez. El detector alterna entre la medición del rayo de la muestra y el rayo de referencia.

Las muestras para espectrofotometría UV/VIS son más a menudo líquidos, aunque la absorbancia de gases y de algunos sólidos también puede ser medida. Las muestras típicamente son colocadas en una célula transparente, conocido como una cubeta. Las Cubetas son típicamente de forma rectangular, comúnmente con una anchura interna de 1 cm. (Esta anchura viene de la longitud de camino, L , en la ley de Beer-Lambert) los Tubos de ensayo también pueden ser usados como cubetas en algunos instrumentos. Las mejores cubetas son hechas de cuarzo de alta calidad, aunque las cubetas de cristal o el plástico son comunes. (El cristal y la mayor parte de los plásticos absorben en el UV, el cual limita su utilidad con longitudes de onda visibles.)

Espectro Ultravioleta Visible

Un espectro ultravioleta visible es esencialmente un gráfico de absorbancia de luz contra la longitud de onda en un rango de regiones ultravioletas o visibles. Tal espectro a menudo puede ser producido directamente por un espectrofotómetro más sofisticado, o los datos pueden ser recogidos de una longitud de onda a la vez por instrumentos más simples. La longitud de onda a menudo es representada por el símbolo λ . Asimismo para una sustancia dada, un gráfico estándar del coeficiente de extinción (ϵ) contra la longitud de onda (λ) puede ser hecha o usada si uno está ya disponible. Un gráfico estándar puede ser efectivamente "corregido por concentración" y ser independiente de la concentración. Para la sustancia dada, la longitud de onda en la cual la absorción máxima en el espectro ocurre, es llamada λ_{max} , y se pronuncia "Lambda Máxima".

Las reglas Woodward-Fieser son un juego de las observaciones empíricas que pueden ser usadas para predecir λ_{\max} , la longitud de onda más intensa de UV/VIS es la absorción, para compuestos orgánicos conjugados como dienos y cetonas.

Este espectro puede ser usado cualitativamente para identificar componentes en una muestra como cada componente tiene su propio espectro único de absorbancia (como una huella digital) [70].

Transiciones electrónicas

La espectroscopia de absorción UV-VIS involucra la absorción de luz UV/visible por parte de una molécula promoviendo el paso de un electrón desde un orbital molecular fundamental a un orbital excitado.

La separación energética entre estos orbitales moleculares corresponde a las longitudes de onda del visible [71].

Características de las bandas de absorción

Las bandas de absorción UV/VIS son normalmente anchas, debido a que los niveles vibracionales y rotacionales de la molécula se encuentran superimpuestos sobre los niveles electrónicos.

Habitualmente nos referimos a la longitud de onda máxima de la absorción λ_{\max} [71]

Cromóforos. Ley de Beer-Lambert

Cromóforo: Cualquier grupo de átomos que absorbe luz UV-VIS.

La intensidad de luz absorbida se mide por el porcentaje de la luz incidente que atraviesa la muestra.

$$\% \text{ Transmitancia} = (I / I_0) * 100\%$$

I = intensidad de luz transmitida

I_0 = intensidad de luz incidente

La absorción es función del número de moléculas que absorben (concentración).

$$\text{Absorbancia} = -\log(I / I_0) = \epsilon \cdot c \cdot l$$

Esta relación se conoce como Ley de Beer-Lambert y permite corregir la dependencia de la concentración y otros factores operacionales al comparar distintos compuestos:

ϵ = coeficiente de extinción molar ($M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Representa a cada longitud de onda la capacidad que tiene una sustancia de absorber la radiación electromagnética. Sería la forma correcta de dar un espectro. $\epsilon = A / c \cdot l$

c = concentración molar del soluto

l = longitud de la cubeta (habitualmente 1 cm)

Normalmente entre 0 y 2 unidades de absorbancia se cumple la Ley de Beer-Lambert

Banda de absorción

Intervalo de longitudes de onda (o frecuencias) del espectro electromagnético dentro del cual la energía radiante es absorbida por una sustancia [72].

Microscopia electrónica

Microscopia electrónica de transmisión

El microscopio electrónico no es más que uno de los muchos aparatos cuyo fundamento es la óptica electrónica. El nombre que resulta justificado por la estrecha analogía existente entre su formulación teórica y la de la óptica clásica. No hay posibilidad de estudiar la óptica electrónica sin enfrentarse con una de las consecuencias aparentemente paradójicas de la física teórica moderna: la dualidad onda-corpúsculo, cuando los electrones inciden como paquetes de ondas sobre los átomos de una muestra, las colisiones pueden representarse, y a veces con gran precisión como colisiones del tipo bola de billar. Sin embargo, si la muestra contiene un cristal en una cierta orientación, los electrones deberán representarse por ondas para dar cuenta de las reflexiones. La prueba crucial para demostrar la existencia de las propiedades ondulatorias de

los electrones fue la observación de la difracción y de la interferencia de las ondas de los electrones.

Al final del siglo se habían reunido muchos datos sobre la emisión de la luz por los átomos de un gas al ser excitados por una descarga eléctrica. Observada a través de un espectroscopio con una abertura en forma de rendija estrecha. Las bandas formadas obedecen a las diferentes longitudes de onda que conforman el espectro luminoso. En forma similar y utilizando el espaciado conocido de los átomos de un cristal se calculó la longitud de onda que podía producir dicho máximo y se encontró la correspondencia con la energía de los electrones que eran utilizados. El electrón había adquirido un comportamiento ondulatorio.

Este comportamiento de onda puede ser tratada en igual forma que el tratamiento hecho sobre la luz por medio de una lente de vidrio. En contra posición, el vidrio no actuaría de igual forma sobre la onda de electrones, era necesario utilizar otro tipo de lente (las magnéticas).

Los electrones procedentes de un filamento caliente se ven acelerados por una gran diferencia de tensión en el tubo. El haz de electrones se hace paralelo mediante lentes de enfoque magnético. los electrones inciden sobre un blanco muy delgado y luego se enfocan mediante una segunda lente magnética que es equivalente a la lente objetivo de un microscopio ordinario. La tercera lente magnética juega el papel del ocular de un microscopio. Proyecta el haz de electrones sobre una pantalla fluorescente donde se realiza la observación de la imagen [73].

Breve Historia

Las ideas que llevaron a la puesta a punto del microscopio electrónico de alta resolución tuvieron su origen en muy diversos estudios, el descubrimiento del electrón como partícula cargada con masa en reposo; los haces de estas partículas se pueden desviar y concentrar mediante campos eléctricos y magnéticos con este principio se construyó el primer oscilógrafo y dio pie para que Luis de Broglie en 1924 lanzara su extraordinaria hipótesis según la cual había de asociar una naturaleza ondulatoria a cada partícula material, y en particular a los electrones. Dedujo la fórmula para la longitud de onda de dichas ondas materiales donde es la constante de Planck, la masa de la partícula y su velocidad. Si se sustituyen valores de esta ecuación para un electrón acelerado por un potencial de 60.000 voltios, resulta una longitud de onda de solo 0,05 Å, lo que representa 1/100.000 de la luz visible. Poco después, en 1926, E. Schrödinger comenzó el desarrollo de la mecánica ondulatoria haciendo uso de las analogías

mecánico-ópticas demostradas por W.R. Hamilton en 1830, y combinándolas con las ideas de De Broglie. En 1927 La hipótesis de De Broglie fue confirmada experimentalmente con haces electrónicos por Davisson y Germer en los Estados Unidos y por Thomson y Reid en Inglaterra.

Los primeros en desarrollar el microscopio electrónico fueron Ersr Ruska y Max Knoll, hacia la década de 1930 (Bozzula y Bartlerr, 1997).

Con el desarrollo del microscopio electrónico se llegó al territorio celular desconocido hasta el nivel del nanómetro, pero el escaso poder de penetración del haz de electrones hizo necesario el desarrollo de técnicas que dejaran las muestras a examinar de extraordinaria finura (una millonésima de centímetro) y su examen debe realizarse bajo intenso vacío. Además de la construcción de instrumentos necesarios para reducir las muestras a cortes ultra finos (Duve, 1988).

El primer microscopio electrónico fue usado por ingenieros y físicos. El uso del microscopio en el campo de la Biología, fue en sus inicios para estudios puramente descriptivos, pero con el tiempo se ha usado en estudios experimentales. Para el desarrollo y origen de la Biología Celular fue determinante la aparición del microscopio electrónico. Actualmente su uso es multidisciplinario (Bozzula y Bartlerr, 1997). En 1926 después de 15 años de estudio sobre la trayectoria de los electrones en campos magnéticos, H. Busch publicó un artículo en el que mostraba que un campo eléctrico o magnético con simetría axial era capaz de actuar como una lente para los electrones u otras partículas cargadas. El trabajo de Busch atrajo la atención de los físicos del momento hacia una consecuencia práctica importante de las teorías de De Broglie y Schrödinger, y dio origen a una nueva ciencia de instrumentación que se conoce desde entonces como óptica electrónica, ciencia que buscó el desarrollo de la microscopía electrónica (*Electron Microscopy*, EM) [72].

Técnicas y aplicaciones

La novedad de las condiciones requeridas para la formación de la imagen opto-electrónica, comparada con la rutina establecida con los microscopios ópticos radica en las dificultades inherentes de la formación de una imagen por electrones, los posibles efectos destructivos de la desecación en vacío, y la búsqueda de contrastes en la imagen hacen cada vez mas difícil esta tarea.

Las suspensiones purificadas son contrastadas utilizando la técnica de tinción negativa. Para esto, una gota de la suspensión se coloca sobre papel parafinado (Parafilm) y luego una rejilla de níquel, previamente recubierta con una película de Fomvar se deja flotar sobre la gota durante cinco minutos. El exceso de líquido se retira colocando papel de filtro en los bordes.

Posteriormente se realiza la tinción negativa con una solución de fosfotungstato de potasio al 2% y pH 6,8. Para ello se coloca una gota del contrastante sobre el papel parafinado y luego la rejilla con la muestra se deja flotar sobre ella durante cinco minutos. Las rejillas se observan en un microscopio electrónico de transmisión. Para la observación del botonomiento de partículas virales, se emplea: una caja de plaqueo, a partir de la cual una porción de agar, localizada sobre una placa en la monocapa de células, se retira y fija con glutaraldehído al 2% en buffer fosfato pH 7,4 y posfija. Después del proceso de deshidratación en concentraciones ascendentes de etanol, las muestras se incluyen en resina LR-White . Se realizan cortes ultrafinos de 40 nm. que son contrastados con acetato de uranilo y citrato de plomo para su posterior observación en el microscopio electrónico de transmisión [73].

Ventajas y desventajas

- Los elevados costos de los equipos y la debida adecuación de una infraestructura para el buen funcionamiento hacen que esta técnica se convierta en acceso de investigadores privilegiados. Sin embargo, es común contratar estos servicios por horas o por fotografías requeridas.
- Los costos de reactivos también dan un factor decisivo para la elección de esta técnica. Aun cuando este proceso de investigación sea costoso, proporciona resultados muy precisos de amplia resolución y magnificación.
- La técnica de preparación de las muestras cumple con protocolos establecidos, pero son vulnerables y variados al tipo de investigación que se realice, contando mas con la experiencia del investigador.
- La complejidad de los equipos, lo hacen susceptibles a la descalibración. Nuevamente encontrar las condiciones óptimas requiere de un proceso tedioso y prolongado.
- La manipulación de reactivos se torna peligroso por la elevada condición toxica de los mismos.

- Las imágenes obtenidas son monocromáticas y planas siendo necesario, en algunos casos, un tratamiento posterior mediante análisis de imágenes con un software especializado.

El microscopio electrónico de transmisión proyecta electrones a través de una muestra muy delgada de tejido para producir una imagen bidimensional en una pantalla fosforescente. La nitidez de un área particular de la imagen es proporcional al número de electrones que son transmitidos a través de la muestra (Bozzula y Bartlerr, 1997) [72]

Raman

Espectroscopia Raman

Los átomos en sólidos vibran a frecuencias de aproximadamente 10^{12} a 10^{13} Hz. Los modos vibracionales, envolviendo pares o grupos de átomos enlazados, pueden ser excitados a estados de energía más altos por la absorción o radiación de la frecuencia apropiada. En la técnica Raman, la muestra es iluminada con una luz monocromática, usualmente generada por un láser. Dos tipos de luz dispersada son producidos por la muestra. La dispersión Rayleigh emerge con exactamente la misma energía y longitud de onda como la luz incidente. La dispersión Raman, la cual es usualmente mucho menos intensa que la dispersión Rayleigh, emerge a una longitud de onda mas larga o mas corta que la luz incidente. Fotones de luz del láser, o frecuencia ν_0 , inducen transiciones en la muestra y los fotones ganan o pierden energía como consecuencia. Por una transición de frecuencia ν_1 , asociada a las líneas Raman de frecuencia $\nu_0 \pm \nu_1$ parece en el rayo dispersado. Esta luz dispersada es detectada en una dirección perpendicular al rayo dispersado.

El espectro Raman de sólidos es usualmente complejo con un gran número de picos, cada uno correspondiente a una particular transición vibracional. Una completa asignación de todos los picos para especificar los modos vibracionales es posible con materiales moleculares y, en casos favorables, es posible con sólidos no moleculares.

El espectro Raman es muy utilizado para la identificación directa de grupos funcionales específicos, especialmente en moléculas orgánicas. En sólidos inorgánicos, enlazados de manera covalente tales como los grupos hidroxilos, agua atrapada y oxianiones-carbonoatos, nitratos, sulfatos, etc., intensifican los picos Raman.

Fundamentos de espectroscopia RAMAN

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o orgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva [74].

Breve descripción del efecto Raman

El fenómeno conocido como efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en el año 1928, lo que supuso la obtención del premio Nobel de física en 1930. Este científico dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares. Sus estudios sobre éste fenómeno se inspiraron en los trabajos realizados anteriormente por Rayleigh. A diferencia de Rayleigh que afirmaba que el color azul del mar no es más que el azul de cielo visto en reflexión, Raman realizó un experimento sencillo mediante el que pudo demostrar que el color azul del agua procedía de un fenómeno propio, posteriormente explicando como la dispersión de la luz debido a su interacción con las moléculas del agua.

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultando de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman.

Las nuevas frecuencias, $+v_r$ y $-v_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra y son independientes de la radiación incidente.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular. Un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa por una línea horizontal que se muestra en la siguiente Figura 9.1

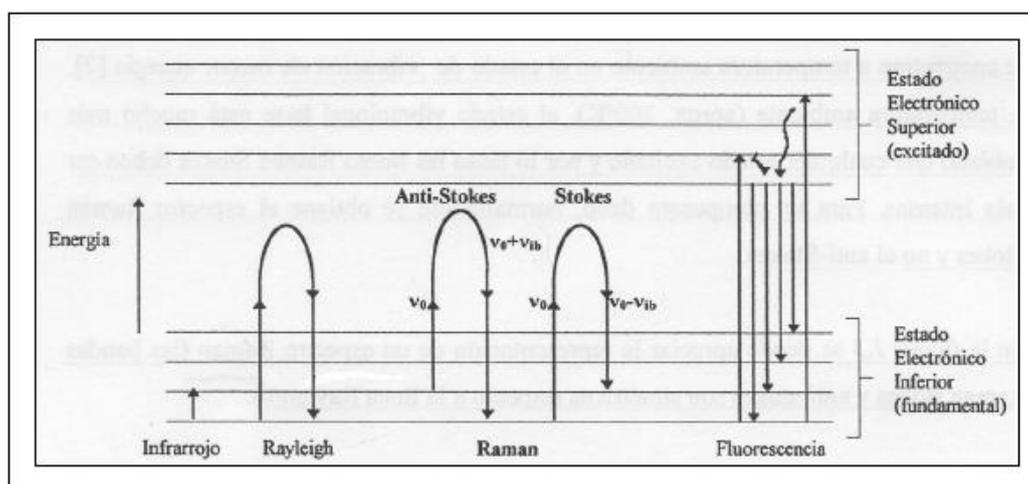


Figura 9.1 Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz- materia.

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con energía $h\nu_0$ (donde h es la constante de Plank) mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, chocan con ella, la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada 10^{11} incidentes). Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia al cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula [74].

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [59] R. West Anthony, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Miley and Sons Ltd, New York (1984)
- [60] http://www.df.uba.ar/users/sgil/labo5_uba/inform/info/pautadas/band_gap_sil_2k2a.pdf
- [61] <http://es.wikipedia.org/wiki/Semiconductor>
- [62] http://es.wikipedia.org/wiki/F%C3%ADsica_del_estado_s%C3%B3lido
- [63] F. A. Cotton y G Wilkinson, "*Química Inorgánica Avanzada*", México, Limusa, (1998).
- [64] http://es.wikipedia.org/wiki/Compuestos_no_estoquiometr%C3%A9tricos
- [65] A. R. West, *Solid State Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Inc. New York, (1988)
- [66] http://es.wikipedia.org/wiki/Banda_prohibida
- [67] <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/index2.html>
- [68] <http://www.uam.es/investigacion/servicios/sidi/especifica/monocristal.html>
- [69] http://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Bragg
- [70] http://en.wikipedia.org/wiki/UV/VIS_spectroscopy
- [71] http://www.unizar.es/departamentos/bioquimica_biologia/docencia/Biofvirtual/Tema-ABS/ABSuv/ABSUV.htm
- [72] <http://www.cig.ensmp.fr/~hubert/glu/ES/GF0006ES.HTM>
- [73] <http://www.luton.ac.uk/Healthcare/Ross/MITOCHON.HTM>
- [74] http://www.tdx.cbuc.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX0207105105056//03Rpp03de11.pdf