

Universidad De Sonora  
División De Ciencias Exactas y Naturales  
Departamento De Física

Estudio de las propiedades luminiscentes de  
nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas con tierras raras para  
su aplicación como sensor de gases

**Tesis**

Que para obtener el título de:

**Licenciada en Física**

Presenta:

**Estefanía López Flores**

**1942**

Director: Dr. Raúl Sánchez Zeferino

Codirector: Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos

Hermosillo, Sonora

Junio 2018

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



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

Dedico esta tesis a mis padres.

Gracias por apoyar siempre mis inquietudes,  
aunque estas me lleven por caminos y situaciones  
difíciles, sé que siempre contaré con ustedes.

## **Agradecimientos**

Agradezco a mi papá Emigdio López Vázquez por haberme apoyado con mis deseos de superación y hacer posible que llegara a estudiar una licenciatura. A mi mamá Elizabeth Flores contreras por motivarme día a día con su ejemplo y enseñanzas. A mi pareja Arturo Rodríguez Gil por ser un soporte en los malos momentos y una distracción en los buenos momentos, muchas gracias por no dejar que me rinda fácilmente. Quiero agradecer a mis compañeros y amigos de la licenciatura por haber sido siempre un soporte para mí al actuar como una comunidad. Agradezco al Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos por creer en mí y haberme permitido realizar este trabajo. Al Dr. Raúl Sánchez Zeferino por su paciencia, ayuda en la elaboración de la parte experimental y apoyo en la redacción de este trabajo. Agradezco también al Dr. Roberto Carlos Carrillo Torres por permitirme disponer de su tiempo para ayudarme a realizar las caracterizaciones.

## Contenido

<b>Resumen .....</b>	<b>6</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>7</b>
<b>Hipótesis .....</b>	<b>9</b>
<b>Objetivos.....</b>	<b>10</b>
<b>Objetivo general .....</b>	<b>10</b>
<b>Objetivos particulares.....</b>	<b>10</b>
<b>1. Antecedentes.....</b>	<b>11</b>
<b>2. Propiedades generales del SnO<sub>2</sub> .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1. Estructura cristalina.....</b>	<b>19</b>
<b>2.2. Modos vibracionales .....</b>	<b>20</b>
<b>2.3. Propiedades ópticas .....</b>	<b>22</b>
2.3.1. Transiciones banda a banda .....	23
<b>3. Defectos puntuales .....</b>	<b>25</b>
<b>3.1. Defectos y luminiscencia en semiconductores .....</b>	<b>29</b>
<b>3.2. Luminiscencia de matrices dopadas con tierras raras .....</b>	<b>32</b>
<b>4. Aplicaciones del óxido de estaño.....</b>	<b>35</b>
<b>4.1. Conductores transparentes.....</b>	<b>35</b>
<b>4.2. El SnO<sub>2</sub> como un catalizador heterogéneo .....</b>	<b>37</b>
<b>4.3. Como un sensor de gas de estado sólido.....</b>	<b>39</b>
4.3.1. Mecanismo del sensor de gas de SnO <sub>2</sub> puro .....	40
<b>5. Técnicas de caracterización.....</b>	<b>44</b>

<b>5.1. Espectroscopía Raman</b> .....	<b>44</b>
5.1.1. Origen del espectro Raman.....	45
<b>5.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)</b> .....	<b>47</b>
<b>5.3. Fotoluminiscencia</b> .....	<b>48</b>
<b>6. Desarrollo experimental</b> .....	<b>51</b>
<b>6.1. Método sonoquímico</b> .....	<b>51</b>
<b>6.2. Método de síntesis</b> .....	<b>52</b>
<b>7. Resultados y discusión</b> .....	<b>54</b>
<b>7.1. Propiedades morfológicas</b> .....	<b>54</b>
7.2. Composición elemental de nanopartículas de SnO <sub>2</sub> y SnO <sub>2</sub> dopadas ...	56
<b>7.3. Espectroscopia Raman</b> .....	<b>59</b>
<b>7.4. Propiedades luminiscentes de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> dopadas con tierras raras</b> .....	<b>64</b>
<b>8. Pruebas preliminares de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> sin dopar como un sensor de gas</b> .....	<b>71</b>
<b>8.1. Fotoluminiscencia</b> .....	<b>71</b>
<b>8.2. Espectroscopia Raman</b> .....	<b>73</b>
<b>Conclusiones</b> .....	<b>75</b>
<b>Bibliografía</b> .....	<b>76</b>

## Resumen

Se obtuvieron nanopartículas de SnO<sub>2</sub> con el método de síntesis ultrasónico y se incorporaron tierras raras (Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup>) con la finalidad de una posible aplicación como sensor de gas. Las muestras se llevaron a un tratamiento térmico y se caracterizaron por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía Raman y fotoluminiscencia. Los resultados obtenidos por SEM mostraron que los polvos obtenidos tienen morfologías cuasi-esféricas con tamaño de partícula en el rango de 20-30 nm. En las muestras con tratamiento térmico no se observó un cambio significativo en la morfología ni en el tamaño. Los resultados de espectroscopia Raman de las muestras sin tratamiento mostraron modos fonónicos superficiales a 480 y 560 cm<sup>-1</sup> (S<sub>1</sub> y S<sub>2</sub>) característicos de nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, mientras que para las muestras con tratamiento térmico además de las bandas Raman S<sub>1</sub> y S<sub>2</sub>, se encontraron bandas intensas a 629 y 477 cm<sup>-1</sup> asignadas a los modos fundamentales A<sub>1g</sub> y E<sub>g</sub> típicos del SnO<sub>2</sub> en bulto. La fotoluminiscencia de la muestra sin dopar presentó una banda de luminiscencia intensa centrada en 533 nm. Un efecto de apagamiento de esta banda de emisión ocurrió después de que las muestras se llevaron al tratamiento térmico de 700 °C. Emisiones debido a transiciones  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ ,  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  y  $^6G_{5/2} \rightarrow ^4H_{9/2}$  fueron encontradas para la muestra SnO<sub>2</sub> dopada con Sm<sup>3+</sup>, las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  para la muestra de SnO<sub>2</sub> dopada con Eu<sup>3+</sup> y las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  y  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  para el Tb<sup>3+</sup>.

Se realizaron pruebas empleando las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> sin dopar como sensor de humo de cigarro de tabaco. Durante su exposición al gas, se realizaron mediciones de fotoluminiscencia cada 10 minutos. Los resultados mostraron un incremento en la intensidad de luminiscencia como resultado de la absorción de los gases emitidos por el cigarro, por lo que las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> aplicadas como sensor de gas es una metodología viable y efectiva.

## Introducción

La nanotecnología consiste en el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala. [27] La nanotecnología es una de las áreas más prometedoras de la ciencia y tecnología moderna teniendo un gran impacto económico y social. En esta área se trabaja con elementos extremadamente pequeños como una millonésima parte de un milímetro e inclusive más pequeño a eso. Para hacer posible el estudio de materiales tan pequeños, se ha tenido la necesidad de desarrollar técnicas que permitieran incluso, manipular la materia átomo por átomo.

Los sectores de actividad más relevantes en nanomateriales incluyen materiales nanoestructurados, nanopartículas, puntos cuánticos, nanopolvos, materiales nanoporosos, nanofibras, nanohilos, dendrímeros, electrónica molecular, y películas delgadas, entre otros. Un nanomaterial es aquel que presenta propiedades morfológicas más pequeñas que un micrómetro en al menos una dimensión. La importancia de estudiar nanomateriales reside en las propiedades físicas que presentan los materiales en la escala nanométrica, esto es porque, muchas de las propiedades de los materiales dependen de cómo estén ordenados los átomos en la materia o de cómo se comporten los electrones que se mueven en su arreglo. En el caso de los materiales nanométricos, el movimiento de los electrones se encuentra limitado por las dimensiones del material en sí. Además, la proporción de átomos en la superficie con respecto al interior es por mucho, más alta que en materiales de tamaño a microescala. Por consiguiente, si se reducen las dimensiones de un material, se modifican sus propiedades. [27]

En el caso del SnO<sub>2</sub> en forma de películas delgadas (100 nm de espesor), se ha utilizado como sensores de gases aprovechando el cambio de su conductividad eléctrica al absorber los gases sobre su superficie. Sin embargo, las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> con diámetros menores a 20 nm presentan una mayor razón de



área/volumen por lo que la superficie activa disponible para la absorción de gases incrementa radicalmente. En este sentido, además del estudio de la fotoluminiscencia antes y después de la interacción con gases, se presentan en esta investigación los efectos de la disminución y dopaje de los modos de vibración (fundamentales y superficiales) de nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.

## Hipótesis

La síntesis sonoquímica es un método efectivo para la obtención de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> dopadas con tierras raras con tamaños de partícula en el rango nanométrico. Debido al tamaño de partícula en escala nanométrica del SnO<sub>2</sub> existen importantes cambios en sus propiedades ópticas y luminiscentes. La razón superficie/volumen de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> con tamaños menores a 10 nm es adecuada para la captura de moléculas gaseosas. La modificación de la superficie de las nanopartículas generará cambios significativos en la intensidad y posición de las bandas de emisión luminiscencia.

## **Objetivos**

### **Objetivo general**

- Sintetizar nanopartículas de SnO<sub>2</sub> con tamaños de partícula menores a 5 nm, estudiar el efecto de confinamiento cuántico con respecto a sus propiedades luminiscentes y estructurales.

-

### **Objetivos particulares**

- Optimizar el método sonoquímico para la obtención de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> variando parámetros experimentales como el pH de la solución final, tiempo de reacción, amplitud y potencia.
- Analizar las propiedades morfológicas de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> por medio de SEM.
- Determinar la composición química de las nanopartículas por espectroscopia de dispersión de Rayos-X.
- Determinar los efectos del tamaño de partícula en las propiedades estructurales de los nanomateriales obtenidos mediante espectroscopia Raman.
- Determinar las propiedades luminiscentes de las muestras sintetizadas.
- Realizar pruebas preliminares para su aplicación como sensor de gases.

## 1. Antecedentes

Kumar Mishra y colaboradores <sup>[21]</sup> proponen la síntesis de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> con aplicación como sensor de gas amoníaco por medio de luminiscencia. Emplearon la técnica de crecimiento de solución acuosa como método de síntesis para polvos de SnO<sub>2</sub>. Esta técnica les permitió obtener un tamaño de partícula, distribución y morfología controlado monitoreando condiciones experimentales. Utilizaron Sn(Cl<sub>2</sub>) · 2H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, mezclaron el precursor Sn(Cl<sub>4</sub>) · 5H<sub>2</sub>O (0.84gr) con 50ml de agua desionizada hasta conseguir una mezcla de solución acuosa que posteriormente fue puesta en agitación 600rpm por 15 minutos a temperatura ambiente. Durante este proceso se le fue agregando NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O gota a gota a la solución hasta que el pH alcanzó un valor en un rango de 8-9. Los tratamientos térmicos que realizaron fueron, primero uno a 95°C durante dos horas, realizaron un filtrado y lavado después del secado. Después se realizó otro secado a 102°C durante dos horas y finalmente se tuvo un tratamiento térmico a 450°C durante cuatro horas para obtener el polvo de SnO<sub>2</sub>.

La caracterización del SnO<sub>2</sub> que obtuvieron fue por medio de difracción de rayos x (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopia de fuerza atómica (AFM) y las propiedades ópticas del material y del material como sensor de gas empleando el fueron estudiadas con fotoluminiscencia (PL). Los resultados obtenidos más relevantes para este trabajo (PL y SEM) se muestran a continuación.

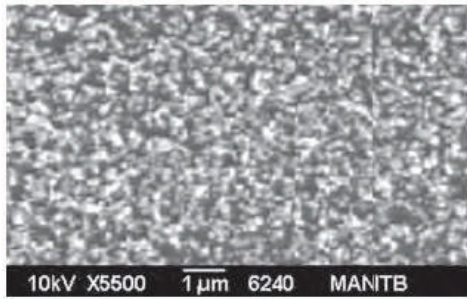


Figura 1. Imagen SEM del SnO<sub>2</sub>. [21]

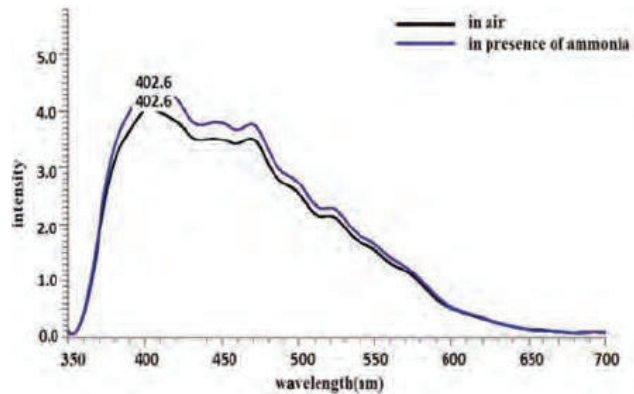


Figura 2. Gráficas sobrepuestas del espectro de fluorescencia del SnO<sub>2</sub> en aire y en presencia de amoniaco. [21]

Como resultado de SEM, ellos reportan haber obtenido estructuras esféricas irregulares parcialmente conectadas con un tamaño que se encuentra en un rango desde los 30 nm hasta los 2.0  $\mu\text{m}$  (ver **Fig. 1**). Los resultados de PL fueron obtenidos empleando un espectrómetro de fluorescencia F-7000 Hitachi que excita con un lampara de xenón a 320 nm). El espectro de luminiscencia se muestra en la **Fig. 2**, donde la curva negra que presentan corresponde al material en presencia de aire puro y la azul muestra la luminiscencia del gas en presencia de amoniaco.

En intensidad contra longitud de onda (**Fig. 2**), reportan un pico a 401.6nm que corresponde a una emisión violeta atribuida a la recombinación electrón y hueco de la banda de valencia. [21] Se reporta otro pico a la misma longitud de onda para el material en presencia de amoniaco, pero de mayor intensidad, significando esto que no hubo un cambio en la longitud de onda y lo reportan como algo favorecedor para el sensor óptico porque sin un cambio en la refracción del material, se atribuye que sólo hubo un incremento en la concentración de electrones en presencia del gas de amoniaco. Por lo que concluyen que el SnO<sub>2</sub> si puede emplearse como sensor óptico del gas de amoniaco.

Por otra parte, B. Cojocarú y colaboradores [13] estudiaron acerca del comportamiento del dopaje con europio en el SnO<sub>2</sub>, se analizan tamaño de partícula

y efectos de superficie. Además de emplear la oxidación catalítica del fenol como una herramienta de reacción para ayudar a diferenciar entre la naturaleza de los defectos inducidos por lantánidos (Ln).

La síntesis de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> se llevó a cabo mediante métodos hidrotérmicos rápidos y sol-gel. En el método sol-gel, se prepararon nanopulvos de SnO<sub>2</sub> dopados con Ln (Eu, Sm, Pr, Tb y Dy, con 1% en peso) se disolvieron 2 g de dihidrato de cloruro de estaño (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) y la cantidad apropiada de LH dopante (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O en 100 ml de agua destilada. Después de la disolución completa, se añadió una solución de amoníaco a la solución anterior por goteo bajo agitación. Las suspensiones se dejaron reposar durante una noche, se centrifugaron y luego se secaron a temperatura ambiente durante 24 horas y después a 60°C durante 4 horas. Las muestras se calcinaron en aire a la temperatura deseada (400, 700 y 1000 ° C) con una razón de 10 ° C / min.

Sus muestras fueron caracterizadas por XRD, Raman y luminiscencia. Los resultados de Raman y Luminiscencia que se reportan se muestran a continuación. Los espectros de Raman se adquirieron en la región espectral extendida de 150 a 4000 cm<sup>-1</sup>. El análisis de Raman se llevó a cabo con un espectrómetro Raman Horiba JobinYvon - Labram HR UV-Visible-NIR Raman, a 514 nm. Las mediciones fotoluminiscencia se llevaron a cabo usando un espectrofluorómetro Fluoromax 4 (Horiba) operado tanto en el modo de fluorescencia como en el de fosforescencia. La velocidad de repetición de la lámpara de xenón fue de 25 Hz y 1 Hz para la atenuación persistente de la luminiscencia, para los espectros de excitación, las rendijas se variaron de 5 a 29 nm, mientras que en la emisión las rendijas se variaron de 1 nm a 3 nm. Los resultados obtenidos se muestran en las **Fig.s:3,4y 5**.

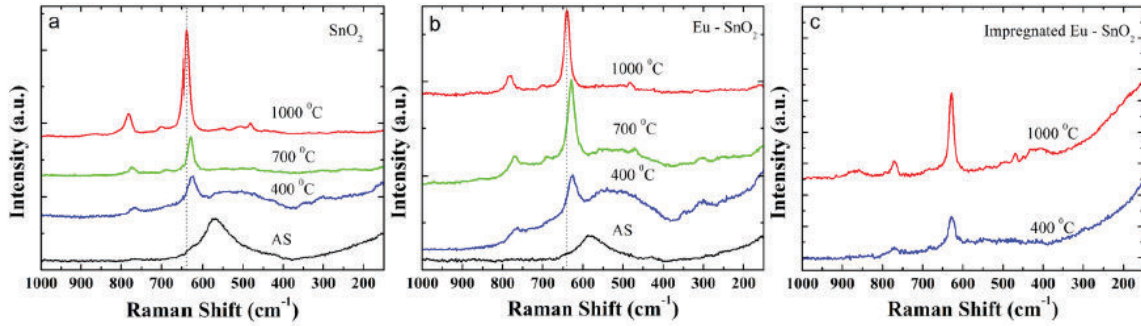


Figura 3. Espectro Raman de SnO<sub>2</sub> (a) Eu- SnO<sub>2</sub> (b) Eu- SnO<sub>2</sub> impregnado. [13]

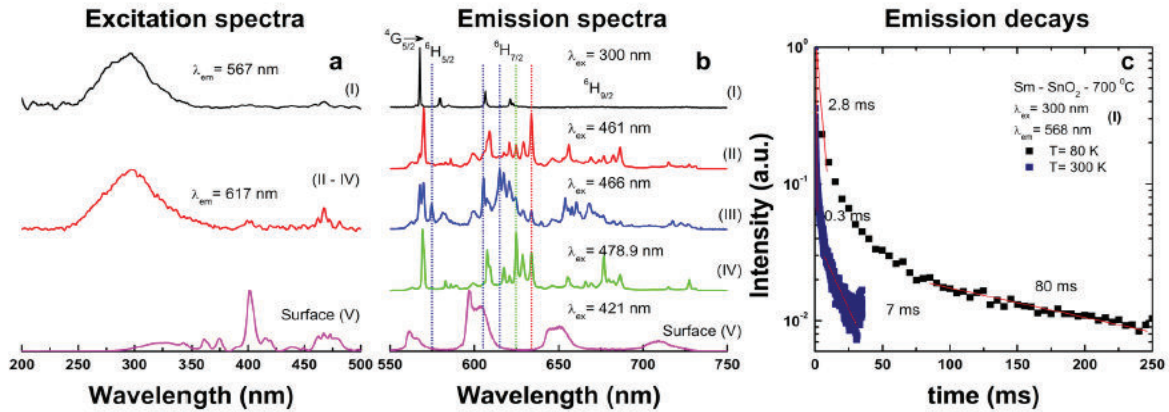


Figura 4. Resumen de las propiedades de emisión de Sm- SnO<sub>2</sub> calcinado a 700°C/1000°C y medido a 80 y 300K. (a) Espectro característico de excitación (b) espectro de emisión y (c) decaimientos de centros de Sm. [13]

En la **Fig. 3** se muestran los espectros Raman de las muestras de SnO<sub>2</sub> y el Eu- SnO<sub>2</sub>. Se reporta que la muestra sola presenta una banda ancha e intensa en los 570 cm<sup>-1</sup> que es atribuida a los efectos de superficie con una banda menos intensa alrededor de los 760 cm<sup>-1</sup>, que corresponde al modo B<sub>2g</sub>. [20] Para las muestras tratadas a los 400, 700 y 1000 °C mostraron además modos en 270–302, 474–510 (E<sub>g</sub>), 626–641(A<sub>1g</sub>) y 680–700 y 768–782 cm<sup>-1</sup> (B<sub>2g</sub>). Se reporta además que, junto con el aumento de temperatura fue posible observar un desplazamiento

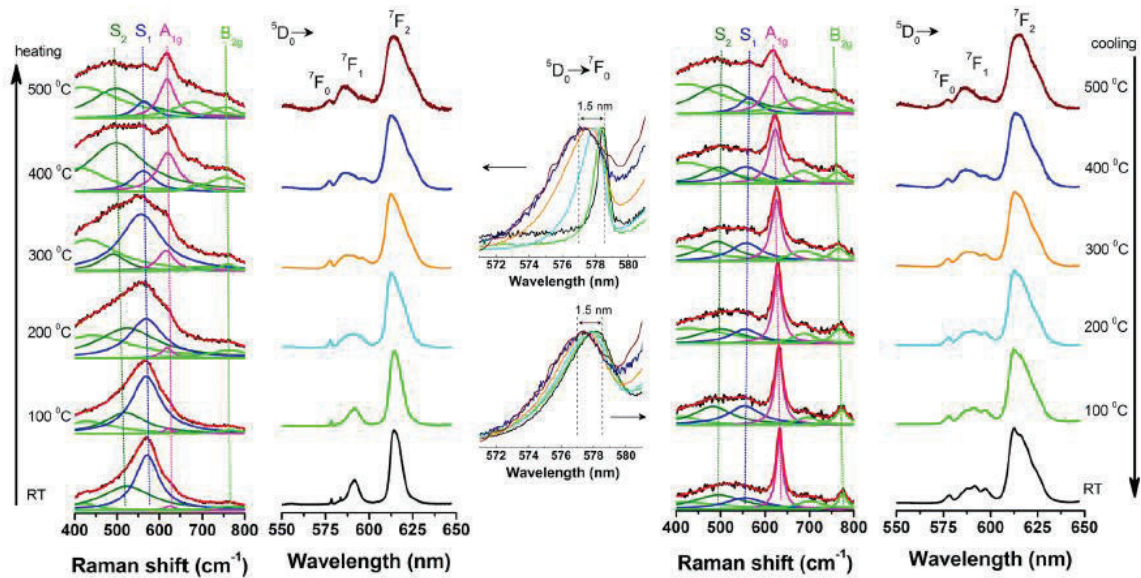


Figura 5. Evolución con temperatura de Raman in situ y luminiscencia in situ de Eu- SnO<sub>2</sub> durante calentamiento (izquierda) y ciclos de enfriamiento (derecha) Eu- SnO<sub>2</sub> impregnado. El recuadro del centro detalla la emisión <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>0</sub> (normalizada). La deconvolución del espectro Raman fue hecha usando funciones lorentzianas. La excitación en la medición Raman es de 514nm. <sup>[13]</sup>

de las líneas A<sub>1g</sub> y B<sub>2g</sub> hacia los números de onda más altos y de la línea E<sub>g</sub> hacia números de onda más bajos.

En la Fig. 4 se muestran los espectros de PL de la muestra de Sm- SnO<sub>2</sub> con tratamiento térmico a 700/1000 °C, que reportan da resultados similares para los métodos empleados (hidrotérmico rápido y sol-gel). <sup>[13]</sup> Para el caso con samario muestra una emisión <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> alrededor de 568 nm, que es principalmente de naturaleza de dipolo magnético. Por otra parte, reportan una intensidad débil se para la transición <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>7/2</sub> a 606 y 621 nm que es de naturaleza mixta de dipolo magnético y eléctrico. Reportan que la forma de emisión es consistente con la sustitución de Sn por Sm en los sitios de simetría de inversión C<sub>2h</sub> sin asociación con un defecto cercano. <sup>[13]</sup> Sus resultados proporcionan una primera evidencia de emisión Sm asignable al centro C<sub>2h</sub> aislado de sustitución.



Para los espectros de la **Fig. 5** se reporta un cambio en posición, ancho e intensidad de los modos Raman para la muestra Eu- SnO<sub>2</sub> que se presentan mediante el cambio de temperatura en el ciclo de calentamiento. En la misma figura se reportan las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  alrededor de los 579nm. Se reporta que la evolución de luminiscencia con el aumento de temperatura parece estar asociado a los modos fonónicos S<sub>1</sub> o S<sub>2</sub>, o inclusive a ambos.

Ambos trabajos presentan enfoques diferentes, donde emplean métodos de síntesis tales como crecimiento de solución acuosa, sol-gel e hidrotérmal. El método de síntesis propuesto en este trabajo presenta algunas ventajas en comparación a los realizados por Mishra [21] y Cojocarú [13], una de ellas es que presenta una metodología más sencilla y rápida. El método de síntesis sonoquímico es un método eco-amigable porque mejora los tiempos de reacción, no requiere el empleo de disolventes peligrosos, emplea un menor consumo de energía que otros métodos y también disminuye los residuos tóxicos por no necesitar disolventes de riesgo. Además, es posible modificar parámetros tales como: intensidad, temperatura y presión para incrementar la efectividad del método en un menor tiempo, ventaja que no presentan los métodos empleados por los autores de los artículos en los que apoyó este trabajo.

## 2. Propiedades generales del SnO<sub>2</sub>

Las propiedades electrónicas y ópticas de los óxidos dependen fuertemente de sus dimensiones espaciales y su composición. El SnO<sub>2</sub> conforma la estructura O=Sn=O y es un óxido semiconductor tipo n, con un ancho de banda prohibida de 3.6 eV. El óxido de estaño pertenece a la clase de material que combina alta conductividad eléctrica con transparencia óptica, esto constituye un factor de importancia para aplicaciones en fotoelectrónica. La dualidad de transparencia y conductividad del

SnO<sub>2</sub> es una característica única en el Grupo-IV de la tabla periódica de los elementos.

Los óxidos tienen aplicaciones químicas al utilizarse como material de soporte para los catalizadores metálicos dispersos, aunque también presentan actividad catalítica por sí mismos. Además, se hace cada vez más evidente que la fase activa de algunos catalizadores de oxidación de metales es el óxido en lugar del metal puro.

Para un mismo óxido existen muchos arreglos superficiales y composiciones diferentes, la fase de superficie que se obtiene depende en gran medida de las condiciones de preparación del experimento científico de superficie. En consecuencia, se puede proyectar que también durante la catálisis y la aplicación de sensores de gas, diferentes composiciones y estructuras del óxido están presentes dependiendo de las condiciones de operación. No todas las fases del óxido pueden ser igualmente activas, de modo que, ajustando las condiciones de operación para favorecer una fase sobre la otra, se pueden obtener mejores actividades, selectividades o sensibilidades de detección de gas.

El óxido de estaño es especial en el sentido de que el estaño posee una doble valencia, con estaño preferiblemente alcanzando un estado de oxidación de 2+ o 4+. La doble valencia facilita la transformación reversible de la composición superficial desde superficies estequiométricas con cationes superficiales Sn<sup>+4</sup> a una superficie reducida con cationes Sn<sup>+2</sup> dependiendo del potencial químico de oxígeno en el sistema. La doble valencia facilita la variación de la composición de oxígeno superficial, la variación de la composición de la muestra ha sido observada para otros óxidos de metales multivalentes.

Para la mayoría de las aplicaciones, el SnO<sub>2</sub> es empleado rara vez en su estado puro, usualmente se modifica por impurezas dopantes y otros aditivos. En la estructura de banda directa de SnO<sub>2</sub>, el tope de la banda de valencia consiste mayormente de estados O(p), mientras el fondo de la banda de conducción tiene un carácter antiadherente derivado de los estados Sn (4s) y O (p). Las

nanoestructuras dopadas de SnO<sub>2</sub> que son usadas en dispositivos optoelectrónicos generalmente poseen alta concentración de portadores (de 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>). Sin embargo, a esta concentración de portadores la absorción de luz por parte de portadores libres altera las constantes ópticas significativamente en un rango que se extiende desde la región cercana al infrarrojo hasta la región visible. En la **Tabla 1** se muestran las propiedades generales del SnO<sub>2</sub>.

**Tabla 1: Propiedades de SnO<sub>2</sub> [1]**

<b>Nombre del mineral</b>	Casiterita
<b>Abundancia en la corteza terrestre (ppm)</b>	40
<b>Estructura Cristalina</b>	Tetragonal, rutilo
<b>Grupo espacial</b>	P4 <sub>2</sub> mm
<b>Constantes de red [nm]</b>	a=0.474 b=0.319
<b>Densidad ρ [gcm<sup>-3</sup>]</b>	6.99
<b>Dureza de Mohs</b>	6.5
<b>Coefficiente de expansión térmica (300K)[10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>]</b>	∥ c: 3.7 ⊥ c: 4.0
<b>Punto de fusión [°C]</b>	>1900 <sup>a</sup>
<b>Punto de fusión del metal [°C]</b>	232
<b>Presión de vapor del metal a 500°C [Torr]</b>	5x10 <sup>-9</sup>
<b>Calor de formación [eV]</b>	6.0
<b>Band gap [eV]</b>	3.6
<b>Constante dieléctrica estática ε<sub>r</sub></b>	∥ c: 9.6 ⊥ c: 13.5
<b>Masa efectiva de los electrones de conducción m*/m<sub>0</sub> (experimental)</b>	∥ c: 0.23 ⊥ c: 0.3
<b>Masa efectiva de los electrones de conducción m*/m<sub>0</sub> (computacional)</b>	∥ c: 0.2 ⊥ c: 0.26
<b>Dopantes extrínsecos comunes de tipo n</b>	Sb, F, Cl

## 2.1. Estructura cristalina

Como mineral el óxido de estaño es también llamado Casiterita. Posee la misma estructura en fase rutilo como muchos otros óxidos metálicos, por ejemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ , y  $\text{CrO}_2$ . La estructura de rutilo tiene una celda unitaria tetragonal con una simetría de grupo espacial de  $P4_2/mnm$  (ver **Fig. 6**). Las constantes de red son  $a=b = 4.7374 \text{ \AA}$  y  $c=3.1864 \text{ \AA}$ . En bulto los átomos de Sn están coordinados seis veces con átomos de oxígeno tres veces coordinados.

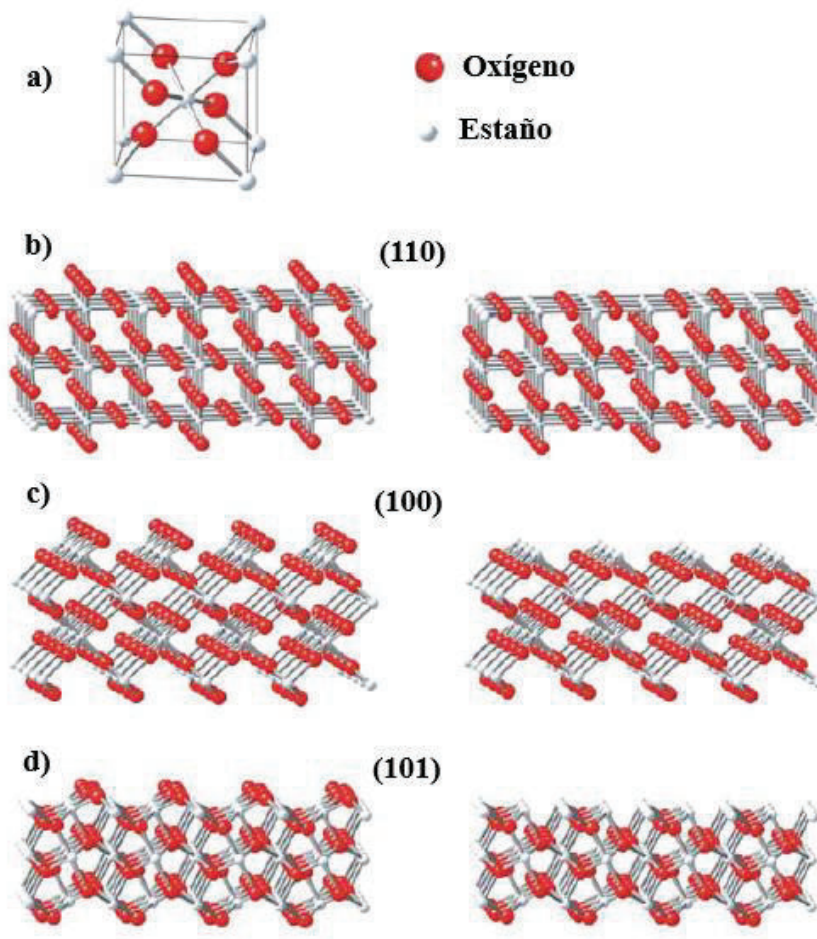


Figura 6: modelos de esferas y barras de superficies de  $\text{SnO}_2$ . La celda unitaria del rutilo se muestra en el inciso a). los incisos (b), (c) y (d) muestran la terminación en bulto de las superficies (110), (100) y (101) respectivamente. <sup>[1]</sup>

## 2.2. Modos vibracionales

Para el SnO<sub>2</sub> los seis átomos de la celda unitaria dan un total de 18 modos vibracionales. Estos pueden representarse por:

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + 2B_{1u} + E_u + 4E_u$$

De estos 18 modos, dos son activos en infrarrojo (el simple  $A_{2u}$  y el modo  $E_u$  triplemente degenerado), cuatro modos son activos en Raman (tres modos no degenerados,  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  y el doblemente degenerado  $E_g$ , (ver **Fig. 7**) y dos son silenciosos ( $A_{2g}$  y  $B_{1u}$ ). Un modo  $A_{2u}$  y dos modos  $E_u$  son acústicos. De los modos activos de Raman los átomos de oxígeno vibran mientras los átomos de Sn permanecen en reposo. Los modos no degenerados  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  y  $B_{2g}$  vibran en el plano perpendicular al eje  $c$  (ver **Fig. 8**) mientras los modos doblemente degenerados  $E_g$  en dirección al eje  $c$ . El modo  $B_{1g}$  consiste en la rotación de los átomos de oxígeno alrededor del eje  $c$ , con los seis átomos del octaedro participando en la vibración. En el modo infrarrojo activo  $A_{2g}$ , los átomos de Sn y oxígeno vibran en la dirección del eje  $c$  y en el modo  $E_u$ , ambos átomos Sn y O vibran en el plano perpendicular al eje  $c$ . Los modos silenciosos corresponden a la vibración de los átomos de Sn y O en la dirección del eje  $c$ ,  $B_{1u}$ , o en el plano perpendicular a esta dirección, el modo  $A_{2g}$ . En la **Tabla 2** se muestran las posiciones (cm<sup>-1</sup>) de los modos vibracionales activos en Raman.

## Modos activos de Raman

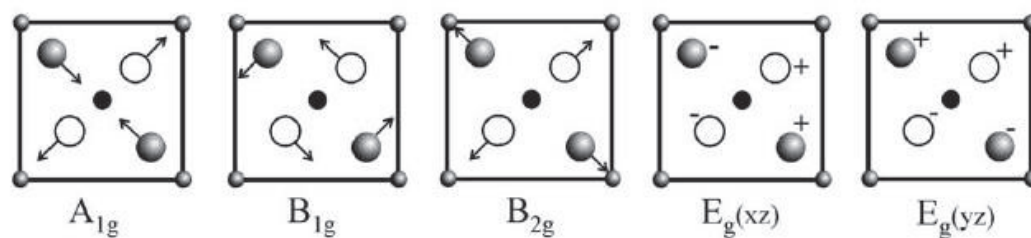


Figura 7. Representación esquemática de los desplazamientos atómicos para los modos activos de Raman de SnO<sub>2</sub>. [1]

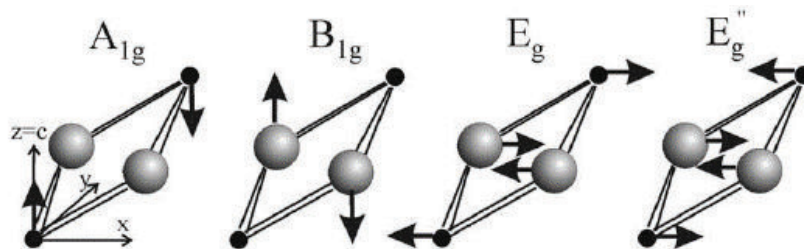


Figura 8. Representación esquemática de los desplazamientos atómicos para los modos activos de Raman de SnO<sub>2</sub>. [1]

**Tabla 2: Modos vibracionales de Raman [1]**

<i>Ref.</i>	$A_{1g}$	$B_{2g}$	$B_{1g}$	$A_{2g}$	$E_g$	$A_{2u}(TO)$	$A_{2u}(LO)$	$B_{1u}$	$E_u(TO)$	$E_u(LO)$
	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$
	638	782	100 <sup>a</sup>	398 <sup>a</sup>	476	477	705	140 <sup>a</sup>	244	276
								505 <sup>a</sup>	293	366
									618	710
						465	704		243	273
									284	368
									605	757
	776	123		475						

### 2.3. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de un semiconductor tienen su origen en efectos intrínsecos y extrínsecos. Las transiciones ópticas intrínsecas tienen lugar entre los electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia, incluyendo efectos excitónicos debidos a la interacción Coulombiana. Los excitones se clasifican en excitones libres y enlazados. En muestras de alta calidad con bajas concentraciones de impureza, los excitones libres pueden mostrar incluso estados excitados, en adición a sus transiciones de estado fundamental.

Las propiedades extrínsecas son debidas a dopantes, impurezas, defectos puntuales y complejos, que usualmente crean estados electrónicos en la banda prohibida, y por lo tanto influyen en los procesos de absorción óptica y emisión. Los estados electrónicos de los excitones enlazados, que pueden estar enlazados a donadores o receptores cargados o neutros, dependen fuertemente del material semiconductor, en particular de la estructura de banda. Para un donador neutral superficial de excitón enlazado, se supone que los dos electrones en el estado de excitón enlazado se emparejan en un estado de dos electrones con spin cero. El

hueco adicional está entonces débilmente enlazado en el hueco de potencial neto atractivo de establecido por este agregado de dos electrones unidos.

De forma similar, se espera que los excitones enlazados del aceptor superficial neutro tengan un estado de dos huecos derivado de la banda de valencia superior y de una interacción de electrones. Otra transición extrínseca podría verse en un espectro óptico como el libre-a-enlazado (electrón aceptor) y el enlazado-a-enlazado (donador-aceptor). [6]

Para el SnO<sub>2</sub> sin dopar, se reporta en la literatura una emisión en el UV y/o en el espectro visible de 350-550 nm, que generalmente es relacionada con la presencia de defectos derivados de los distintos métodos de síntesis. [13]

### 2.3.1. Transiciones banda a banda

El tiempo de vida promedio de los portadores antes de la recombinación radiativa se llama tiempo de vida radiativa media  $\tau_r$ . El promedio de emisión de fotones por recombinación de electrones,  $n$ , y huecos,  $p$ , es un proceso bimolecular dado por:

$$R = Bnp$$

Donde  $B$  es la probabilidad de recombinación radiativa. Los términos  $R$  y  $B$ , tienen las unidades de  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  y  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$  respectivamente. Para un semiconductor tipo-p o tipo-n, donde la concentración de portador en exceso es mucho menor que la concentración del hueco (o electrón) de equilibrio, la vida útil de la recombinación radiativa se reduce a  $\tau_r = (pB)^{-1}$ . Para electrones y huecos termalizados, el tiempo de recombinación depende de las energías del electrón y el hueco, lo que significa que dependerá de la energía del fotón. Consecutivamente, se acostumbra a definir el promedio de vida media como  $\langle \tau_r \rangle$ , que dependiendo de las reglas de selección  $k$  como es el caso del semiconductor perfecto o casi perfecto. En los semiconductores fuertemente excitados, esto no se mantiene. [7]



En los dispositivos electroluminiscentes con regiones tipo-p activas, como lo son los LEDs y los láseres, cuando un electrón es inyectado en un equilibrio térmico, en términos de distribuciones de electrones y huecos, se define un tiempo de vida media llamado el tiempo de vida útil radiante del portador minoritario  $\tau_{rad}$ , también conocido como  $\tau_r$ , para representar el proceso de recombinación radiativo. Este es el tiempo que toma para un portador minoritario extra el ser recombinado radiativamente por una mayoría de portadores (huecos). En semiconductores intrínsecos o cercanamente intrínsecos con concentraciones demasiado bajas de electrones/huecos, el tiempo de recombinación radiativa minoritaria, es más largo que en caso de semiconductores indirectos porque la probabilidad de estos procesos es pequeña. El tiempo de recombinación radiativa puede ser más pequeño con un aumento del dopaje hasta cierto límite, ya que cuanto más se aumenta el dopaje, menos valdes tiene la expresión anterior. [7] El tiempo de vida de la emisión estimulada no sigue estas reglas ya que la razón de emisión estimulada también depende de la densidad de fotones.

Además de los procesos radiativos, existen procesos no radiativos en semiconductores debidos a las imperfecciones que actúan como centros no radiativos. Algunos defectos puntuales actúan como centros de recombinación radiativos, que en los experimentos de fotoluminiscencia (PL) pueden emitir luz en los niveles de energía de los estados con defectos.

En un experimento de PL, la forma de línea de la emisión banda a banda es determinada por la densidad conjunta del estado y la probabilidad de que los estados participantes estén disponibles para la recombinación. El primero tiene la forma  $(h\nu - E_g)^{1/2}$  y al último la exponencial  $e^{(-\frac{E}{kT})} = e^{(-\frac{h\nu}{kT})}$ . Cuando el semiconductor es excitado por la radiación del fotón de la banda prohibida valencia, las dos líneas formadas conducen a una forma de línea de tipo:

$$(h\nu - E_g)^{1/2} \left[ e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right]$$

Los fotones de menor energía no excitarán a los electrones hacia la banda de conducción, por lo tanto, la emisión banda a banda será cero en experimentos lineales.

### 3. Defectos puntuales

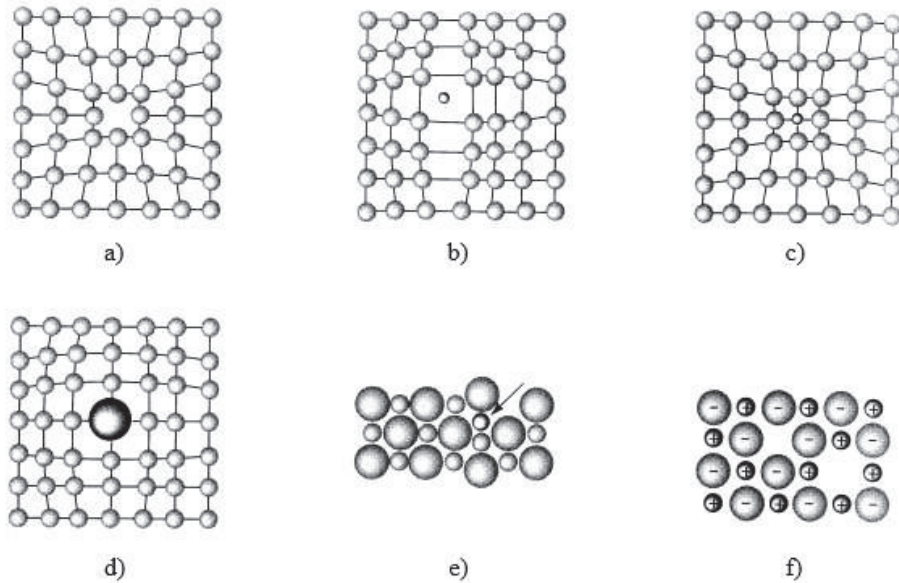
Los defectos puntuales son imperfecciones que se localizan en los arreglos atómicos o iónicos, un defecto es un elemento que induce imperfecta a una estructura cristalina. Estos defectos pueden deberse a varias causas, una de ellas es el movimiento de los átomos o los iones al aumentar la energía por calentamiento durante el procesamiento del material, por introducción de impurezas o por dopaje.

[3] Las impurezas son todos aquellos elementos o compuestos que se encuentran presentes en las materias primas o contaminantes en su procesamiento. Un dopante, por otra parte, es un elemento o compuesto que es agregado de manera controlada y en concentraciones conocidas, a lugares específicos de la microestructura. Con la adición de dopantes se busca mejorar las propiedades del material o su procesamiento.

Existen varios defectos puntuales, entre ellos: vacancias, defectos intersticiales, defectos sustitucionales, defecto Frenkel y Schottky. Estos se definirán a continuación:

**Defecto por vacancia.** La vacancia se genera con la ausencia de un átomo o un ion de su sitio normal de la estructura cristalina, lo que da origen a un hueco en el que podrán colocarse otros átomos. En el inciso a) de la **Fig. 9**, se muestra esquemáticamente como se ve una vacancia en la estructura cristalina.

**Defecto intersticial.** Se produce al colocarse un átomo o un ion adicional a la estructura cristalina en una posición que normalmente no se encontraría ocupada



**Figura 9. Defectos puntuales: a) vacancia, b) átomo intersticial. c) átomo de sustitución pequeño, átomo de sustitución grande, e) defecto de Frenkel y f) defecto de Schottky.** <sup>[3]</sup>

por un átomo. En el inciso b) de la **Fig. 9**, se muestra el ejemplo de un átomo diferente a los contenidos en la red colocado en un espacio que fuese libre entre átomos (intersticio). Aunque estos átomos o iones suelen ser de un tamaño menor a los átomos de la red cristalina, el espacio que ocupan es de un menor tamaño que estos, lo que genera una compresión y distorsión en la región cristalina vecina al átomo o ion intersticial.

**Defecto sustitucional.** Sucede cuando un átomo o ion es sustituido con un tipo distinto de átomo o ion. Los átomos o iones sustitucionales toman el sitio normal en la red, cuando esto sucede pueden ocurrir dos casos: uno de ellos es que los átomos o iones sustituyentes sean de mayor tamaño a los normales en la estructura cristalina, en este caso se reducen los espacios interatómicos. El otro caso es cuando estos átomos o iones sustituyentes son de menor tamaño a los normales en la red, esto ocasiona que los átomos vecinos tengan distancias interatómicas

mayores. <sup>[3]</sup> En los incisos c) y d) de la **Fig. 9**, se muestran ambos casos, cuando el átomo o ion sustitucional es de menor tamaño y cuando es de mayor tamaño que los normales en la red cristalina.

**Defecto Frenkel.** Es un par vacancia-intersticio que es formado cuando un ion salta de un punto normal de la red a un sitio intersticial, dejando atrás una vacancia. En el inciso e) de la **Fig. 9** se muestra el efecto Frenkel. Aunque es descrito para materiales iónicos, en los metales y en los materiales con enlaces covalentes también puede presentarse el efecto Frenkel.

**Defecto Schottky.** En este defecto las vacancias se presentan en materiales con enlaces iónicos, en el que debe haber un número estequiométrico de aniones y cationes en el cristal para que se conserve en él la neutralidad eléctrica. Un defecto sustitucional importante se presenta cuando un ion de valencia +2 reemplaza a otro de valencia +1. En este caso, se introduce una carga positiva adicional en la estructura. Para mantener el equilibrio de cargas, se podría crear una vacancia de un catión +1. Un caso que ejemplifica este suceso de compensación de cargas se muestra en la **Fig. 11**. Esta imperfección se observa en materiales con un enlace iónico fuerte. <sup>[3]</sup>

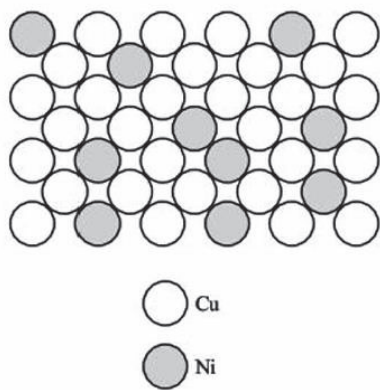
En los sólidos cristalinos, cuando se introducen defectos puntuales debe observarse que se cumplan las siguientes reglas:

- 1) Debe mantenerse el equilibrio de cargas para que el material cristalino en su totalidad sea eléctricamente neutro.
- 2) Se debe mantener un balance de masa.
- 3) Se debe conservar la cantidad de sitios cristalográficos.

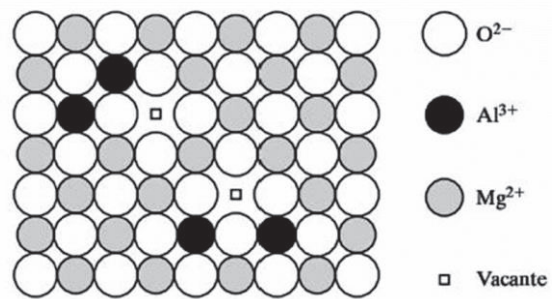
Un concepto importante es la solución sólida, el como ocurre esta brinda información para un mejor entendimiento de como los átomos o iones externos ocupan un lugar en un arreglo cristalino, ya sea de manera controlada (como un dopante) o como una impureza. Una solución sólida es equivalente a una solución líquida, en ambas se tiene un soluto y un solvente. La diferencia es que en la solución sólida se tiene un arreglo cristalino que sirve de solvente y un soluto, que

son los átomos que por un proceso de difusión se incorporan en la red del material solvente. En la **Fig. 10** se muestra un ejemplo simple de solución sólida, en el que átomos de níquel son introducidos como átomos sustitucionales en una red de átomo de cobre.

Para que tenga lugar una miscibilidad total en las soluciones sólidas metálicas, los dos metales deben ser similares y cumplir con ciertas condiciones: 1) la diferencia de sus radios atómicos debe ser inferior al 15 por ciento, 2) los dos metales deben tener la misma estructura cristalina, 3) deben tener electronegatividades similares y 4) su valencia debe ser la misma. <sup>[4]</sup> Estas condiciones son conocidas como las reglas de Hume-Rothery.



**Figura 10.** Ejemplo esquemático de una solución sólida sustitucional de níquel en cobre, vista a lo largo de un plano (100). Se muestra como los átomos de cobre han sido sustituidos por átomos de níquel en sus posiciones en la red. <sup>[4]</sup>



**Figura 11.** Ejemplo esquemático de una solución sólida sustitucional de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en  $\text{MgO}$ . El requisito de neutralidad de carga en el compuesto sólo permite que se sitúen dos iones  $\text{Al}^{3+}$  por cada tres vacantes de iones  $\text{Mg}^{2+}$  quedando así una vacante de  $\text{Mg}^{2+}$ . <sup>[4]</sup>

### 3.1. Defectos y luminiscencia en semiconductores

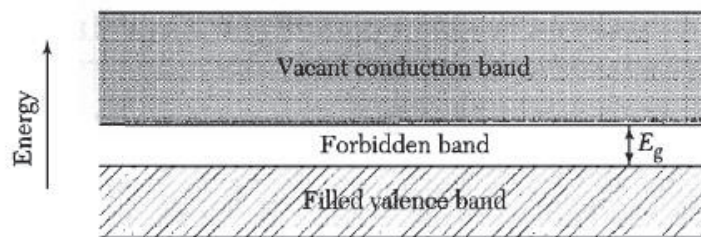
En el año de 1930 A. Jablonski define en su tesis doctoral un esquema donde explica el proceso luminiscente basado en niveles de energía que pueden representarse en forma de diagramas de niveles, en los cuales cada electrón ocupa un nivel (en estado fundamental o estado excitado). Actualmente, a ese esquema se le conoce como bandas de Jablonski.

Las transiciones de energía de un estado más alto a uno más bajo pueden inducir a una recombinación radiativa, como emisión fotónica (luminiscencia o fosforescencia) o a la liberación de energía en forma de calor. La solución a la ecuación de Schrödinger brinda una forma de expresar matemáticamente el movimiento de los electrones, lo hace determinando una serie de bandas o intervalos de energía.

En el modelo de bandas de Jablonski se definen la banda de valencia (B.V.) que está ocupada por los electrones de valencia de los átomos, es decir de los electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético fundamental de los átomos. Los electrones de valencia se encargan de formar enlaces entre los átomos, sin embargo, no puede atribírseles un aporte en la conducción eléctrica. La banda de conducción, por otra parte, está ocupada por electrones libres que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente en estado excitado. A estos electrones se les atribuye el que exista una conducción de corriente eléctrica. Por lo tanto, para que un material sea buen conductor debe tener electrones en la banda de conducción. Cuando la banda de conducción esté vacía, el material se comportará como un sólido aislante, en el que la energía requerida para realizar una transición electrónica desde la banda de valencia hasta la de conducción es tan alta, que hay una probabilidad muy baja de que ocurra este proceso.

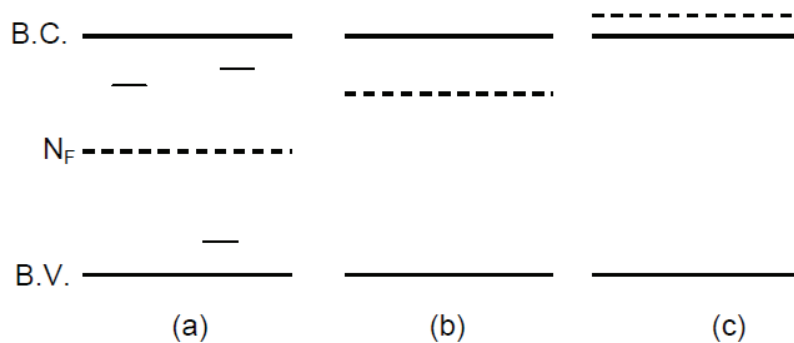
Al disminuir la energía entre la banda de conducción y la banda de valencia, el material se acerca más a ser un semiconductor o un conductor. La distancia entre las bandas es diferente para cada material. En un cristal ideal no debería ser posible

que existan electrones entre la banda de conducción y la banda de valencia, a esta zona entre bandas se le conoce como “gap” o banda prohibida. En el cero absoluto de temperatura todos los electrones se sitúan en los niveles permitidos de menor energía, denominándose nivel de Fermi ( $N_F$ ) al máximo valor de energía posible para un electrón, por lo tanto, a 0K todos los niveles de energía por debajo de  $N_F$  estarán llenos, mientras que los niveles de energía superior estarán vacíos. <sup>[16]</sup> En la **Fig. 12** se muestra esquemáticamente ambas bandas. La banda de mayor energía que aparece total o parcialmente llena es la banda de valencia (B.V.), la banda de conducción (B.C.) es la inmediatamente superior y según como se sitúe el  $N_F$  respecto a estas bandas, se tendrán distintos tipos de sustancias: aislantes conductores o semiconductores (ver **Fig. 13**).



**Figura 12.** En la imagen se muestran esquemáticamente la conductividad intrínseca en un semiconductor. A 0K la conductividad es cero debido a que todos los estados en la B.V. están llenos y todos los estados en la B.C. se encuentran vacantes. Conforme aumenta la temperatura, los electrones son térmicamente excitados desde la B.V. a la B.C. donde se vuelven móviles. Tales portadores son llamados “intrínsecos”. <sup>[17]</sup>

Los semiconductores que no contienen concentraciones apreciables de impurezas o dopantes se conocen como semiconductores intrínsecos. Un semiconductor tipo n es aquel que contiene elementos que ceden electrones, por otro lado, un semiconductor que contiene elementos que aceptan electrones se conocen como semiconductores tipo p. Los semiconductores que contienen impurezas o dopantes son los llamados semiconductores extrínsecos.



**Figura 13. Disposición del nivel de Fermi ( $N_F$ ), respecto a las bandas de valencia y de conducción en (a) aislantes, (b) semiconductores y (c) conductores. <sup>[16]</sup>**

La **Fig. 13** muestra el caso de un cristal ideal, sin embargo, en un cristal real existen defectos (vacantes, dislocaciones, impurezas, etc.) que inducen a la aparición de valores energéticos posibles para el electrón en la banda prohibida de energía. Los semiconductores que no contienen concentraciones apreciables de impurezas o dopantes se conocen como semiconductores intrínsecos. Un semiconductor tipo n es aquel que contiene elementos que ceden electrones, por otro lado, un semiconductor que contiene elementos que aceptan electrones se conocen como semiconductores tipo p. Los semiconductores que contienen impurezas o dopantes son los llamados semiconductores extrínsecos.

Los fenómenos luminiscentes tienen lugar debido a que el material absorbe una cierta energía que da lugar a la creación de pares electrón-hueco. Los electrones excitados efectúan la transición a la banda de conducción y dejando sus respectivos huecos en la banda de valencia. El sistema tiende a volver a su estado fundamental y es en ese momento cuando se produce la liberación de energía que puede ser radiativa (que implica la emisión de fotones) o no radiativa. El paso al



estado fundamental puede ser a través de los estados localizados en el *gap* del material debido a las trampas o defectos presentes en el mismo. <sup>[16]</sup>

La excitación externa, ya sea lámpara o láser, induce a una agitación de los electrones atrapados, lo que favorece su transición hacia niveles de mayor energía. Las transiciones electrónicas se producen por: variaciones de la temperatura, por la incidencia de radiaciones de alta energía, tanto electromagnética (rayos-X, rayos gamma) como corpuscular (electrones, protones, neutrones, partículas alfa o beta, etc.), presión, electricidad, etc. <sup>[16]</sup> Una ionización atómica es producida en el cristal, lo que provoca un intercambio energético entre la radiación incidente y los electrones del sólido, los cuales aumentan su energía y realizan una transición hacia la banda de conducción (ionización por irradiación). Debido a que la radiación aumenta el número de electrones deslocalizados por la banda de conducción, la probabilidad de que sean atrapados en estados interbanda incrementa, por consiguiente, si la irradiación es más intensa y duradera mayor será el número de trampas ocupadas.

Las trampas se relacionan con defectos cristalinos, de manera genérica, el defecto de un cristal que es debido a la falta de un ion negativo de su posición provoca en su entorno un aumento de densidad de carga positiva y se convierte en un nivel de electrón, ya que un electrón deslocalizado por el cristal a través de la banda de conducción puede ser atraído y retenido en él, es lo que se conoce como centro F. Por el contrario, una vacante de un ion positivo produce un exceso de carga negativa y favorece la aparición de un hueco asociado al defecto, ya que disminuye la energía necesaria para liberar un electrón de uno de los iones negativos que rodean la vacante (centro V). <sup>[16]</sup>

### **3.2. Luminiscencia de matrices dopadas con tierras raras**

Las tierras raras, también conocidas como lantánidos, comprenden la serie de elementos del periodo seis de la tabla periódica que se extiende desde el lantano hasta el iterbio. Se caracterizan por tener una capa superficial 4f parcialmente llena

que está protegida de campos externos por electrones  $5s^2$  y  $5p^6$ . Los niveles de energía de los elementos en esta serie son muy insensibles al entorno en el que están ubicados. Cuando se incorporan en huéspedes cristalinos o amorfos, las tierras raras existen como iones  $3+$  u ocasionalmente  $2+$ . Los iones  $3+$  muestran una intensa banda estrecha de luminiscencia debido a los electrones intra- $4f$  en una amplia variedad de huéspedes y la protección proporcionado por los electrones  $5s^2$  y  $5p^6$  significa que las transiciones radiactivas de tierras raras en huéspedes sólidos son similares a las de los iones libres y el acoplamiento electrón-fonon es débil. Aunque algunas de las especies divalentes también exhiben luminiscencia (principalmente samario y europio), son los iones trivalentes los que son de más interés. [29]

En general, se piensa que las tierras raras en los semiconductores ocupan sitios de sustitución isoelectrónicos (misma estructura y mismo número de electrones de valencia). Tales sitios constituyen centros de trampas en los que existe una fuerte interacción entre portadores libres y la capa  $4f$  parcialmente llena del ion de tierras raras. Aunque los detalles de su estructura siguen siendo poco conocidos, las trampas de tierras raras tienen secciones cruzadas relativamente grandes de captura de portadores y forman fácilmente excitones unidos a través de la interacción Coulombiana entre portadores atrapados y portadores libres (electrón y hueco).

La transferencia de energía desde los portadores vinculados a la capa superficial  $4f$  de tierras raras puede luego proceder ya sea por dispersión inelástica o por recombinación excitónica. Debido a que la excitación mediada por el portador produce iones en estados excitados altos, generalmente se requiere el acoplamiento de fonones para permitir la desexcitación rápida a niveles de radiación más bajos, en la **Fig. 14** se muestran algunos ejemplos de niveles de energía para tierras raras.

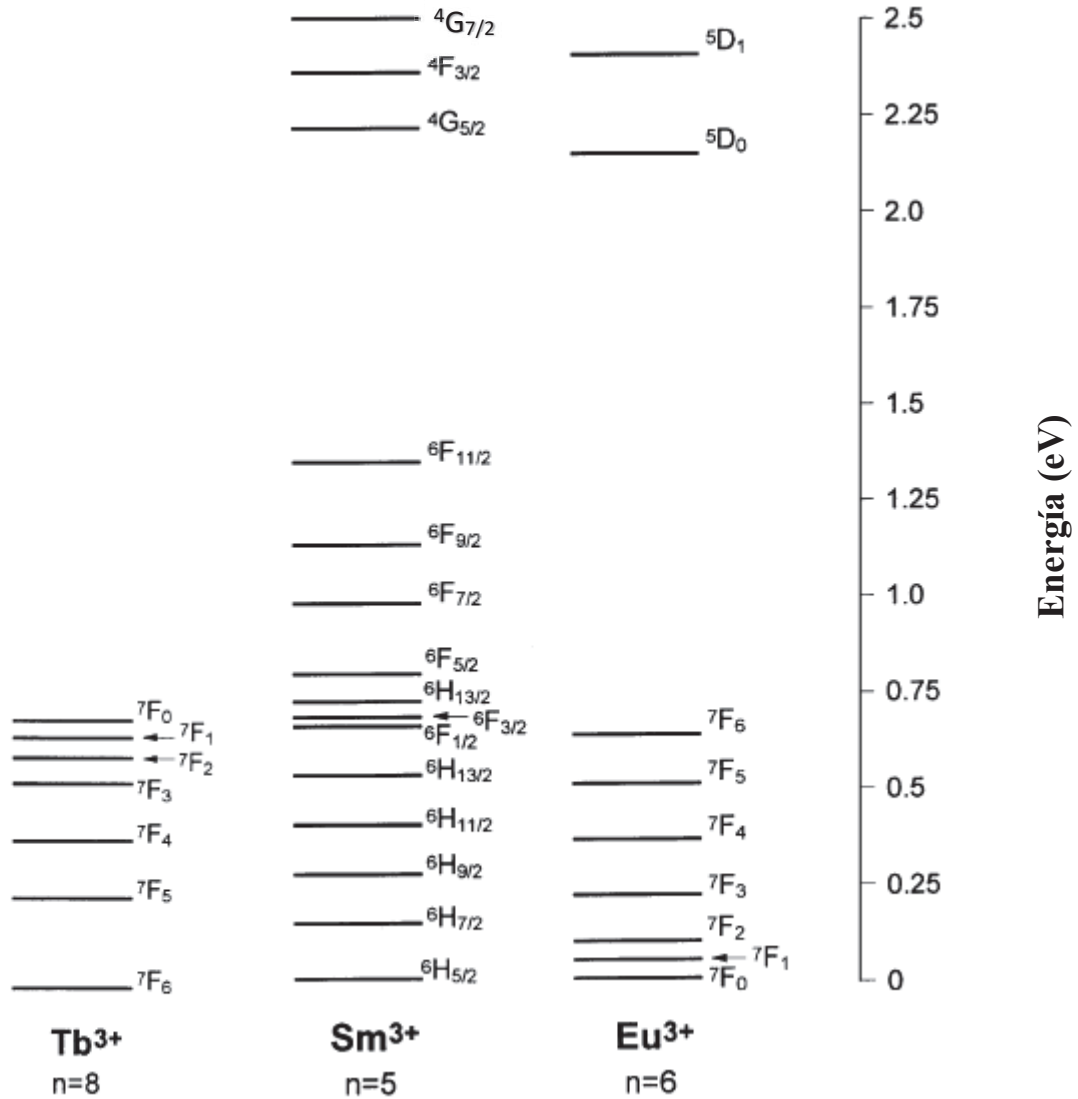


Figura 14. Niveles de energía de los iones de tierras raras triplemente cargados. [29]

## 4. Aplicaciones del óxido de estaño

Se pueden dividir las aplicaciones de SnO<sub>2</sub> en tres principales: 1) como un Óxido Conductor Transparente (TCO), 2) como un catalizador de oxidación y 3) como un material sensor de gas de estado sólido.

### 4.1. Conductores transparentes

El SnO<sub>2</sub> pertenece a una familia de materiales óxidos que combinan propiedades de baja resistencia eléctrica y con alta transparencia óptica en el rango visible del espectro electromagnético. Se buscan estas dos propiedades para un gran número de aplicaciones, para electrodos en celdas solares, como diodos emisores de luz, en pantallas planas, y otros dispositivos optoelectrónicos donde se necesita hacer un contacto eléctrico sin obstruir que los fotones entren o escapen del área óptica activa y en electrónica transparente como transistores de efecto de campo transparente.

Otra propiedad importante del SnO<sub>2</sub> y de los TCO, es que a pesar de que son transparentes en el rango visible son altamente reflectivos para la luz infrarroja. Por ejemplo, las ventanas arquitectónicas revestidas de SnO<sub>2</sub> permiten la transmisión de luz, pero manteniendo el calor fuera o en el edificio dependiendo de la región climática.

Muchos de los TCO binarios poseen una alta conductividad que es debida a defectos intrínsecos, es decir deficiencias de oxígeno. Este es también el caso para el SnO<sub>2</sub>, como semiconductor de ancho de banda prohibida, es en su forma estequiométrica un buen aislante. La no estequiometría, en particular la deficiencia de oxígeno, lo vuelven un conductor. En todas las aplicaciones de estos materiales la concentración del portador de carga y por lo tanto la conductividad, se incrementan por dopantes extrínsecos. Para el SnO<sub>2</sub> comúnmente se emplea el Sb

como un catión dopante y al F como un anión dopante. A pesar de que estos dopantes incrementan la conductividad del SnO<sub>2</sub> significativamente no alcanza los valores de baja conductividad alcanzables con ITO o con ZnO dopado.

La ventana de transmisión del TCO está entre las longitudes de onda de 0.4 μm y 1.5 μm. En las longitudes de onda cortas (altas energías) las transiciones electrónicas entre bandas desde la banda de valencia a la banda de conducción limitan la transmisión. Mientras que para longitudes de ondas largas (bajas energías) la luz es reflejada debido al borde de plasma. La ventana de transmisión para el SnO<sub>2</sub> se muestra en la **Fig. 15**. Para aumentar la conductividad del material la transmisión de longitudes de onda largas decrece debido a la disminución de la frecuencia de plasma del material que es una consecuencia directa del incremento en los portadores de carga. La frecuencia de plasma está dada por:

$$\omega_p = \left( \frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m^*} \right)^{1/2}$$

Donde  $n$  es la concentración de portadores,  $e$  es la carga del electrón,  $\epsilon_0$  es la permitividad del espacio libre,  $\epsilon_\infty$  es la permitividad de alta frecuencia y  $m^*$  es la

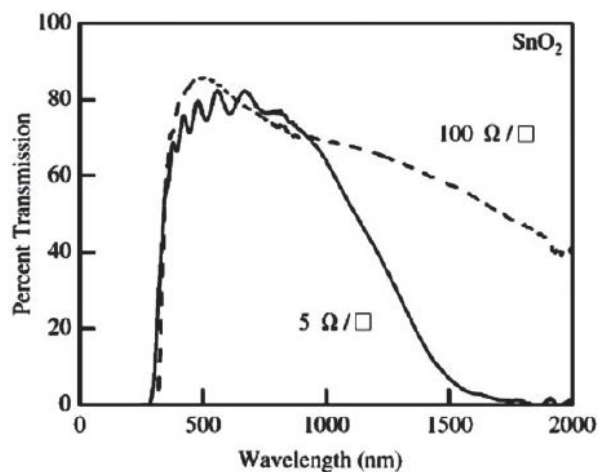


Figura 15. Transmisión óptica del SnO<sub>2</sub>. [1]

masa efectiva de conductividad. En consecuencia, existe una disyuntiva entre la conductividad del material de TCO y la transparencia en la región de infrarrojos.

La coexistencia de la alta conductividad eléctrica y la transparencia óptica de los TCO se debe a la combinación de varias propiedades de la estructura de banda de estos materiales. Estas pueden resumirse de la siguiente manera: 1) Los TCO exhiben un ancho de banda óptico amplio que prohíbe las transiciones entre bandas en el rango visible. 2) los dopantes intrínsecos (deficiencia de oxígeno) o dopantes de impurezas donan electrones a la banda de conducción. 3) La banda de conducción es una banda única de carácter tipo s que es fuertemente dispersa con un mínimo en el punto  $\Gamma$  de la zona Brillouin. <sup>[1]</sup> Esto causa un ligero efecto en la masa efectiva de los electrones de conducción (en contraste con los agujeros pesados en este material) y da como resultado una distribución uniforme de la densidad de carga de electrones y por lo tanto una dispersión relativamente baja.

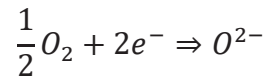
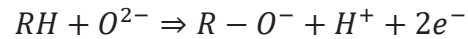
## **4.2. El SnO<sub>2</sub> como un catalizador heterogéneo**

Muchos óxidos pueden actuar como material de soporte para los catalizadores metálicos dispersados, el dióxido de estaño, sin embargo, es un óxido catalizador por su cuenta. Las catálisis basadas en óxido de estaño presentan buena actividad hacia las reacciones de CO/O<sub>2</sub> y CO/NO.

Se muestra que, para diferentes potenciales químicos de oxígeno, las superficies con Sn<sup>4+</sup> o Sn<sup>2+</sup> son estables. Esto indica que puede esperarse una fácil reducción y reoxidación de las superficies de SnO<sub>2</sub> en las reacciones catalíticas de oxidación. La actividad y la selectividad de los catalizadores de óxido de estaño se pueden mejorar mediante la incorporación de heteroelementos. Por ejemplo, la adición de cobre, paladio, cromo y antimonio incrementa la oxidación total del monóxido de carbono e hidrocarburos. El antimonio, bismuto, molibdeno y vanadio son añadidos al óxido de estaño para la oxidación parcial y la amoxidación de

hidrocarburos. El fósforo y el bismuto son aditivos usados para el acoplamiento oxidativo y reacciones de deshidrogenación oxidativa.

La oxidación de moléculas orgánicas sobre catalizadores de óxido usualmente procede por el consumo de oxígeno en la reacción de oxidación seguida de la oxidación del catalizadores. Este ciclo de oxidación involucra dos parejas redox absorbidas:



En el primer paso de este ciclo de oxidación, los electrones de la pareja redox se inyectan en el óxido. Esto solo puede ocurrir si la pareja redox de la molécula absorbida está situada sobre el nivel de Fermi y sobre el fondo de la banda de conducción. Para el segundo paso, la reoxidación del catalizador, los electrones necesitan ser extraídos del óxido para activar el oxígeno absorbido.<sup>[1]</sup>

El ajuste de los niveles de energía en el catalizador se puede lograr por varios medios, algunos de los cuales pueden ser relevantes para catalizadores basados en SnO<sub>2</sub>. Mencionando algunos medios de ajuste:

- La alineación de bandas en la interfaz de un óxido monocapa sobre un soporte de óxido provoca un desplazamiento de banda en la monocapa en comparación con un material a granel respectivo.
- El dopar semiconductores por iones cambia su actividad catalítica debido a un cambio en el nivel de Fermi. El antimonio es uno de los dopantes de tipo n más comunes para el SnO<sub>2</sub>, la adición de Sb desplazará el nivel de Fermi hacia arriba en la banda de conducción.
- Un potencial externo cambiará el nivel de Fermi debido al efecto del campo. Este es el origen de la capacidad de ser un sensor de gases del SnO<sub>2</sub>.

- Los defectos superficiales (intrínsecos y extrínsecos) pueden causar estados de aceptor o de donador dentro del intervalo de banda que media el intercambio de electrones entre la molécula adsorbida y el catalizador.
- La variación en la composición de la superficie del catalizador puede cambiar su función de trabajo, o que influye en la alineación relativa de los niveles redox de las moléculas absorbidas con respecto a la estructura de la banda del sólido. [1]

### 4.3. Como un sensor de gas de estado sólido

Los materiales que pueden cambiar sus propiedades dependiendo del gas en el ambiente donde se encuentran, pueden ser utilizados como materiales empleados como sensor de gases. Usualmente se monitorean los cambios en la conductividad eléctrica en respuesta a los gases del entorno. Muchos óxidos metálicos son adecuados para detectar combustible, reduciendo u oxidando gases. Por ejemplo, todos los siguientes óxidos muestran respuesta a gases en su conductividad:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  [1]. Sin embargo, los más comúnmente empleados son el  $\text{ZnO}$  y el  $\text{SnO}_2$ . [2]

El mecanismo fundamental exacto que causa la respuesta al gas de este material sigue siendo controversial, pero esencialmente el atrapamiento de electrones en las moléculas adsorbidas y la flexión de banda inducida por estas moléculas cargadas son responsables de un cambio en la conductividad. Cuando una molécula se adsorbe en la superficie, los electrones pueden transferirse a esta molécula si los orbitales moleculares desocupados más bajos del complejo adsorbido se encuentran debajo del nivel de Fermi (niveles aceptor) del sólido y viceversa, los electrones se donan al sólido si el más alto ocupado de los orbitales se encuentra por encima del nivel de Fermi del sólido (niveles de donantes). [1] Por



lo tanto, la adsorción molecular puede dar como resultado una carga neta en la superficie que causa un campo eléctrico.

Este campo electrostático causa una flexión de las bandas de energía en el sólido. Una carga superficial negativa dobla las bandas hacia arriba, es decir, empuja el nivel de Fermi dentro del espacio de banda del sólido, reduciendo efectivamente la concentración de portador de carga y resultando en una zona de agotamiento de electrones.

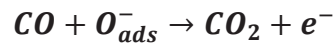
El agotamiento de los electrones causa una región de carga espacial positiva que compensa la carga superficial negativa. Como consecuencia de la zona de agotamiento del portador de carga en presencia de cargas superficiales, la conductividad de la capa superficial se altera. Este cambio en la conductividad se usa comúnmente como la señal en los dispositivos de detección de gas. <sup>[1]</sup>

#### **4.3.1. Mecanismo del sensor de gas de SnO<sub>2</sub> puro**

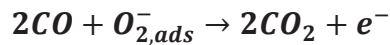
El óxido de estaño es un semiconductor tipo-n, en el cual la conductividad del sensor incrementa en presencia de gases reductores, como lo es el CO, y decrece en presencia de gases oxidantes, como el O<sub>2</sub>. La respuesta del SnO<sub>2</sub> como sensor es debida a interacciones entre el óxido de estaño y los gases que lo rodean. En la **Fig. 17** puede observarse el proceso de respuesta del material en presencia de aire y de un gas reductor, R. En este el oxígeno del aire es adsorbido en la superficie del SnO<sub>2</sub>, como se muestra en la parte izquierda de la **Fig. 16**. A continuación, los electrones de la región superficial del SnO<sub>2</sub> son transferidos a los oxígenos absorbidos, llevando a la formación de una región agotada por electrones cerca de la superficie de la partícula de SnO<sub>2</sub>. La región agotada por electrones, también llamada capa de carga espacial es un área de alta resistencia y la región central de la partícula donde las densidades electrónicas son altas, es un área de relativamente baja resistencia.

La forma del oxígeno absorbido ya sea molecular o atómico, depende de la temperatura del sensor, donde especies de  $O_2^-$  han sido observadas a bajas temperaturas (debajo de  $175^\circ\text{C}$ ) y las especies  $O^-$  y  $O^{2-}$  se han observado a altas temperaturas (sobre  $175^\circ\text{C}$ ).

Cuando es expuesta a un gas reductor como el CO, la superficie reacciona como:



Y



El lanzamiento de electrones hacia el  $\text{SnO}_2$  y se dirige a una disminución de la resistencia de la capa de carga espacial. Debe considerarse que los materiales semiconductores de tipo n como el  $\text{SnO}_2$  tienen relativamente pocos sitios disponibles para absorción de oxígeno debido al desarrollo de las barreras de potencial en la superficie de las partículas. <sup>[11]</sup> Además, la fracción de sitios superficiales ocupados de los disponibles en la superficie del  $\text{SnO}_2$  es baja (<1%) <sup>[12]</sup>. Como consecuencia, la incorporación de especies que tienen un número comparativamente mayor de sitios de adsorción con alta ocupación fraccional en el material de detección de  $\text{SnO}_2$  puede tener un impacto significativo en el rendimiento del sensor.

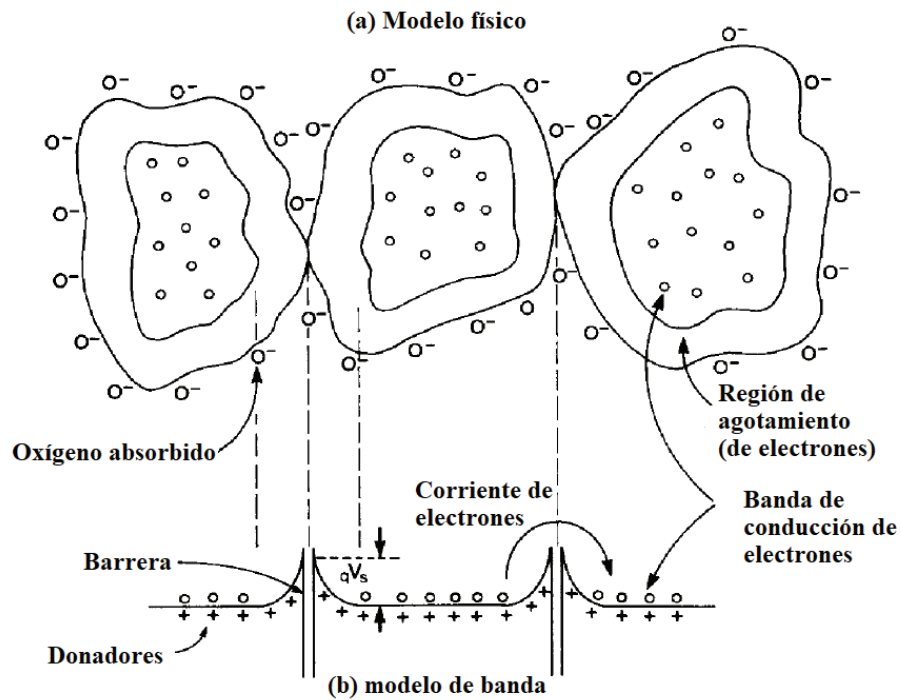


Figura 16. Modelo de absorbido de semiconductor tipo-n en sensor de gas (a) modelo físico tres granos de polvo en contacto muestran como la región de agotamiento domina el contacto intergrano (b) modelo de banda correspondiente al inciso (a). <sup>[11]</sup>

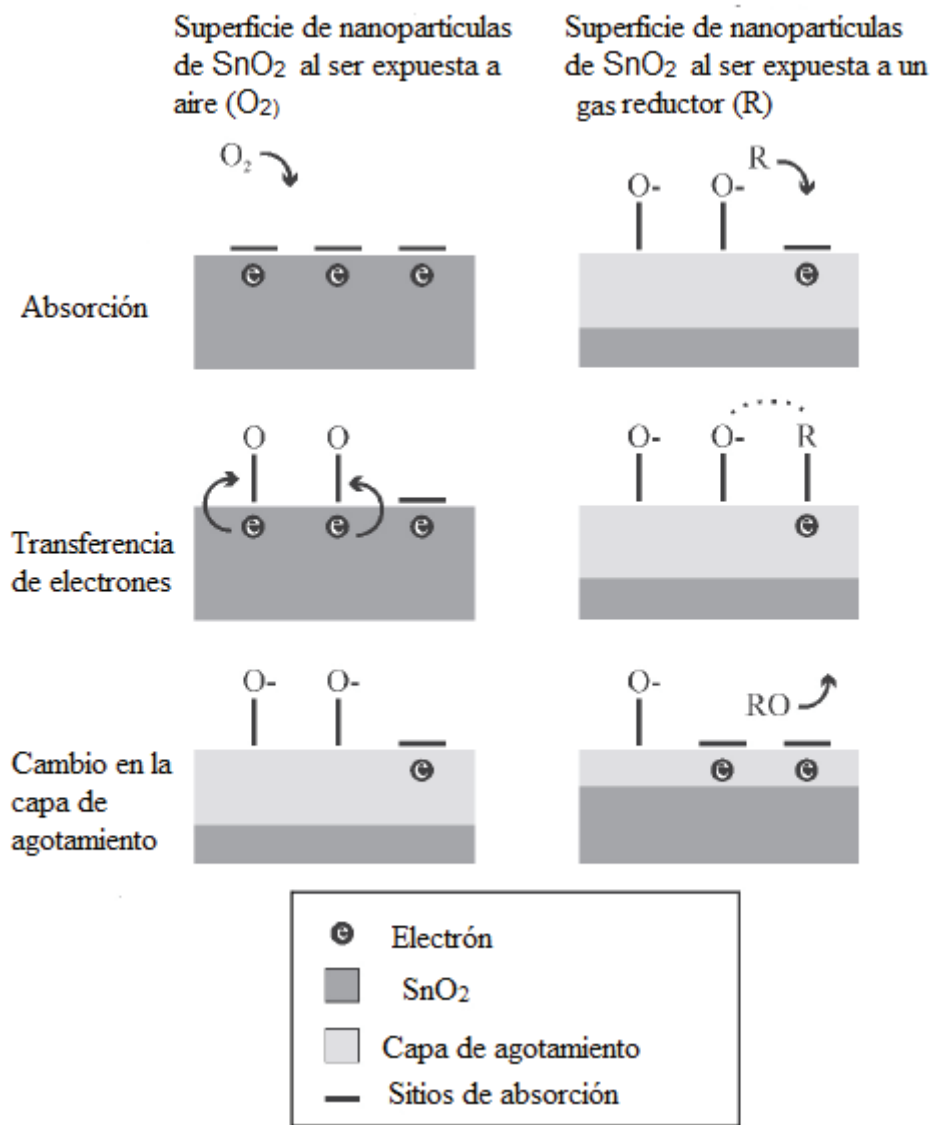


Figura 17. Representación esquemática del mecanismo del sensor de SnO<sub>2</sub> en respuesta a gases oxidantes y reductores. <sup>[10]</sup>

## 5. Técnicas de caracterización

### 5.1. Espectroscopía Raman

Las técnicas de espectroscopia IR y Raman tienen un gran potencial en la resolución de una amplia variedad de problemas complejos. Ambas técnicas son enteramente complementarias proporcionando vibraciones fundamentales características que se emplean para la determinación e identificación de la estructura molecular. La espectroscopía vibracional se utiliza para estudiar una amplia gama de tipos de muestras y se puede llevar a cabo desde una simple prueba de identificación hasta un análisis profundo, completo, cualitativo y cuantitativo. Las muestras se pueden examinar a granel o en cantidades microscópicas en un amplio rango de temperaturas y estados físicos. Raman y la espectroscopía infrarroja media son técnicas complementarias y, por lo general, se requieren ambas para medir por completo los modos de vibración de una molécula.

[8]

Aunque algunas vibraciones pueden ser activas tanto en Raman como en IR, estos dos métodos de espectroscopia surgen de diferentes procesos y diferentes reglas de selección. En general, la espectroscopía Raman es mejor a vibraciones simétricas de grupos no polares, mientras que la espectroscopía IR es mejor a vibraciones asimétricas de grupos polares. Las espectroscopias IR y Raman involucran el estudio de las interacciones de la radiación con vibraciones moleculares, pero difieren en la forma en la que la energía del fotón es transferida a la molécula cambiando su estado vibracional. La espectroscopia Raman es un evento de dispersión de luz inelástica de dos fotones. En este, la energía del fotón incidente es mucho mayor que la energía cuántica vibratoria y pierde parte de su energía en la vibración molecular, con la energía restante dispersa como un fotón con frecuencia reducida. [8]

En el caso de la espectroscopia Raman, la interacción entre luz y materia es una condición de no resonancia que implica la polarizabilidad Raman de la molécula. Las bandas vibracionales para IR y Raman se caracterizan por su frecuencia (energía), intensidad (carácter polar o polarizabilidad), y forma de banda (entorno del enlace). Ambos espectros brindan una “huella dactilar” de una molécula en particular. La frecuencia de estas vibraciones moleculares depende de la masa de los átomos, su arreglo geométrico, y de la fuerza de sus enlaces químicos. El espectro que resulta de la medición brinda información acerca de la estructura molecular, dinámica y entorno.

### 5.1.1. Origen del espectro Raman

De acuerdo con la teoría clásica, la dispersión Raman puede ser explicada de la siguiente manera:

La fuerza del campo eléctrico ( $E$ ) de la onda electromagnética (el láser) fluctúa con un tiempo ( $t$ ), esto es:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

donde  $E_0$  es la amplitud vibracional y  $\nu_0$  es la frecuencia del láser. Si una molécula diatómica es irradiada por esta luz, entonces se induce un momento dipolar  $P$ :

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

aquí  $\alpha$  es una constante de proporcionalidad y es llamada polarizabilidad. Si la molécula se encuentra vibrando con una frecuencia  $\nu_m$ , es desplazamiento nuclear  $q$  se escribe como:

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_m t$$

donde  $q_0$  es una amplitud vibracional. Para pequeñas amplitudes de vibración,  $\alpha$  es una función lineal de  $q$ . Por lo que puede ser escrita como

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q + \dots$$

donde  $\alpha_0$  es la polarizabilidad en la posición de equilibrio y  $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0$  es el promedio de carga de  $\alpha$  con respecto al cambio en  $q$ , evaluado en la posición de equilibrio. Combinando las ecuaciones anteriores, se obtiene:

$$\begin{aligned} P &= \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cos 2\pi\nu_m t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 [\cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} + \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}] \end{aligned}$$

De acuerdo con la teoría clásica, el primer término representa un dipolo oscilante que irradia luz a una frecuencia  $\nu_0$  (Dispersión de Rayleigh), mientras el segundo término corresponde a la dispersión Raman de frecuencia  $\nu_0 + \nu_m$  (anti-Stokes) y  $\nu_0 - \nu_m$  (Stokes). Si  $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0$  es cero, la vibración es no activa a Raman. Para que sea activo a Raman el cambio en la polarizabilidad con la vibración debe ser distinto de cero.

En la **Fig. 18** se muestra como son representados cada uno de los casos de dispersión en los picos de desplazamiento Raman en un espectro de emisión.

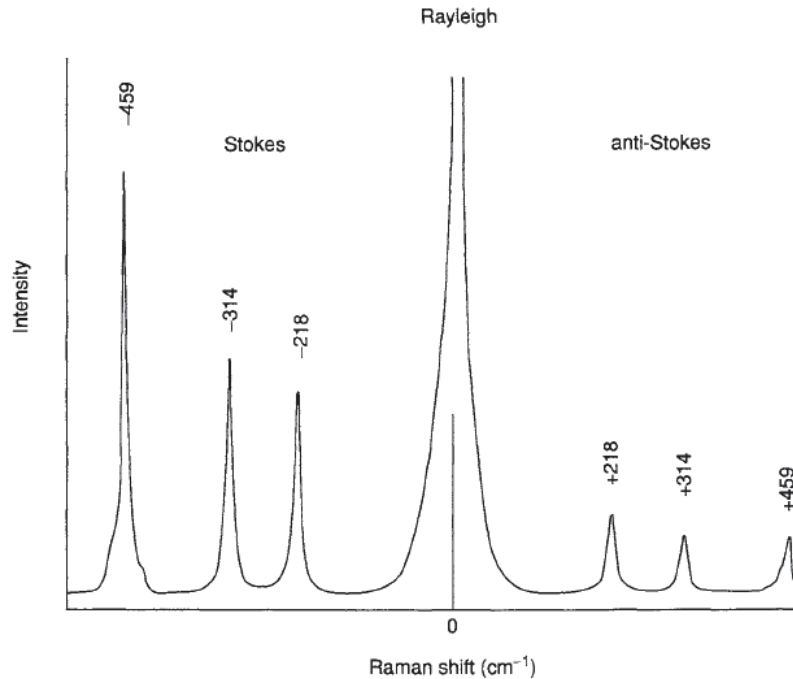


Figura 18. Espectro Raman de CCl<sub>4</sub> (excitación de 488nm). [9]

## 5.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En microscopia electrónica de barrido (SEM) se hace incidir un haz angosto de electrones acelerados con energía desde los cientos de V (volts) hasta decenas de kV sobre una muestra gruesa que opaca a los electrones, para ello primero se coloca la muestra en una cámara de vacío. Posteriormente se enciende el cañón de electrones para bombardear la muestra. Los electrones viajan a través del arreglo de lentes diseñado para obtener un haz convergente de electrones. Las bobinas colocadas bajo el arreglo de lentes se encargan de dirigir el haz, este focaliza sobre la muestra y hace un barrido siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Para facilitar esta emisión de electrones se metaliza la muestra que es recubrirla de una pequeña capa de un metal conductor como el Au. El haz de electrones se puede concentrar en una zona diminuta (~20 Å) que puede barrer la superficie del espécimen.



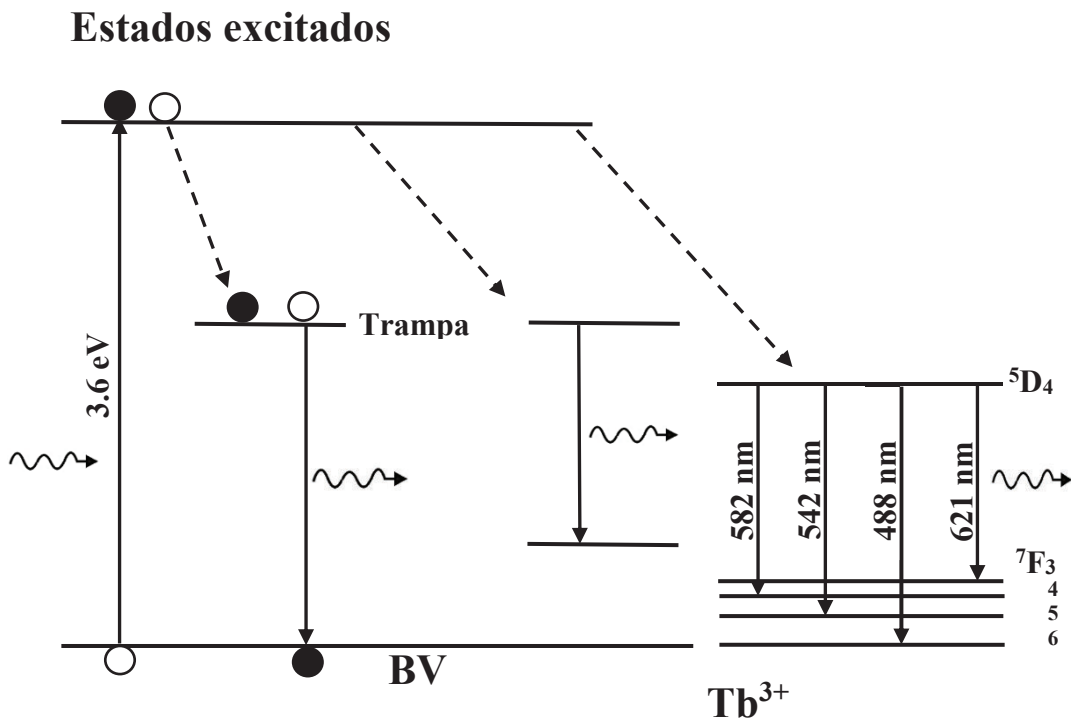
Microscopia Electrónica de barrido presenta dos modos de operación:

- Electrones secundarios: emergen de la superficie de la muestra con energía  $< 50$  eV. Estos pierden energía debido a las interacciones (ver **Fig. 2**). En este modo de operación es posible obtener una imagen de la muestra.
- Electrones retrodispersados: portan energía de zonas más profundas, dicha energía es  $>50$  eV. En este modo se pueden obtener imágenes con distinto contraste, en las que a mayor número atómico se tendrá un mejor contraste. Esta diferencia de contraste permite distinguir fases de un material de distinta composición química, así como del número atómico medio de la muestra.

### 5.3. Fotoluminiscencia

Las transiciones electrónicas se pueden producir tanto por variaciones de la temperatura como por la incidencia de radiaciones de alta energía; tanto electromagnéticas (rayos x, rayos gamma, luz visible, ultravioleta) como corpuscular (electrones, protones, neutrones, partículas alfa o beta). <sup>[16]</sup>

En PL un haz de luz de alta energía excita a un electrón en la banda de valencia hacia la banda de conducción, decayendo a manera de relajación no radiativa interna hasta un centro de recombinación radiativo o estados trampa dentro de la banda prohibida (ver **Fig. 19**). Después de un periodo de tiempo los electrones comienzan a acumularse y posteriormente decaen radiativamente, emitiendo un fotón. Los fotones que incidan en la muestra deben tener la energía suficiente (mayor al ancho de banda prohibida) para causar una excitación en el material.



**Figura 19. Diagrama de bandas de fotoluminiscencia.**

El camino más probable hacia el estado fundamental es aquel que minimiza el tiempo de vida media del estado excitado. Las bandas de fluorescencia molecular están formadas principalmente por bandas que tienen longitudes de onda más largas y, por tanto, energías menores que la radiación responsable de su excitación. Una de las ventajas de emplear PL es que permite realizar mediciones de gran precisión empleando tan solo unos miligramos de la muestra a medir.

Las principales partes que componen a un equipo de fotoluminiscencia son: una fuente (láser o lámpara), un arreglo óptico, un porta muestra que se crea 90° entre el láser y el detector, un detector (fotomultiplicador o CCD) y un equipo de análisis de datos. Las fuentes luminosas más utilizadas son las lámparas de deuterio (115-400 nm), xenón, mercurio, halógeno (cuyo rango espectral abarca desde el rojo-infrarrojo al ultravioleta). Más recientemente se están empleando

láseres, que nos proporcionan una luz coherente, monocromática y de muy alta potencia. <sup>[16]</sup>

Los detectores que emplean los equipos de PL son los fotomultiplicadores y los CCD (Charge-Coupled Device), que permiten medir la corriente generada por la luz que proviene de la muestra que reciben. Los fotomultiplicadores se encuentran en forma de tubo que está al vacío y constan de un cátodo que emite electrones cuando los fotones inciden sobre él. La energía de los electrones incidentes provoca la emisión de un número mayor de electrones secundarios, con lo cual es posible detectar una señal amplificada de la luz emitida por la muestra. Un CCD es un circuito integrado que contiene un número determinado de condensadores enlazados o acoplados, o sea, es un detector de semiconductor que funciona como una célula fotovoltaica (inciden los fotones y éstos generan pares electrón-hueco). <sup>[16]</sup>

## 6. Desarrollo experimental

### 6.1. Método sonoquímico

La técnica sonoquímica resulta un método eficaz para la síntesis de nanoestructuras de óxidos metálicos. Los efectos del ultrasonido sobre las reacciones químicas son debido a la cavitación acústica, un proceso físico de creación, crecimiento e implosión de cavidades gaseosas (burbujas) en el líquido irradiado. La cavitación induce temperaturas y presiones locales muy altas, condiciones que favorecen los cambios químicos. En este sentido la sonoquímica se ha constituido en una alternativa a los métodos tradicionales, en cuanto se mejoran los tiempos de reacción y el rendimiento de los productos en condiciones más simples. Otras características que posee este campo emergente son el uso de menores cantidades de disolventes peligrosos, el menor consumo de energía y el incremento de la selectividad de los productos. <sup>[25]</sup>

El ultrasonido se define como sonido de una frecuencia que está por encima del límite en el cual el oído humano puede responder. El rango normal de audición está entre 16 Hz y 18 kHz, generalmente se considera que el ultrasonido se encuentra en frecuencias que van desde los 20 kHz a 100 MHz. La sonoquímica emplea frecuencias entre 20 y 40 kHz, que es el rango que usan los equipos comunes de laboratorio.

El campo acústico que experimenta la burbuja no es estable debido a la interferencia de otras burbujas que se forman y resuenan (se encuentran en la misma frecuencia) a su alrededor. <sup>[25]</sup> Bajo las condiciones adecuadas una burbuja puede crecer demasiado y posteriormente colapsar, liberando la energía concentrada almacenada en la burbuja en un tiempo corto. Este colapso de cavitación es muy localizado y transitorio a altas temperaturas (5000 K) y presión

(1800 atm). [26] El producto de estas cavidades que colapsan es lo que genera energía para efectos mecánicos y químicos.

Para generar alta intensidad de ultrasonido, se emplea una barra ultrasónica. La barra ultrasónica tiene una punta pequeña desde la cual se envía el ultrasonido de alta intensidad. La intensidad acústica es definida como la energía que pasa a través de una unidad de área normal a la dirección de la propagación del sonido por unidad de tiempo. Sus unidades son watts por metro cuadrado ( $W/m^2$ ) y tiene una relación con la amplitud de presión acústica ( $P$ ) para una onda plana que viaja está dada como sigue:

$$I = \frac{P^2}{2\rho c}$$

donde  $I$  es la intensidad acústica,  $\rho$  es la densidad del líquido y  $c$  es la velocidad del sonido en el líquido. De la ecuación se observa que conforme aumenta la intensidad acústica aumenta la presión acústica.

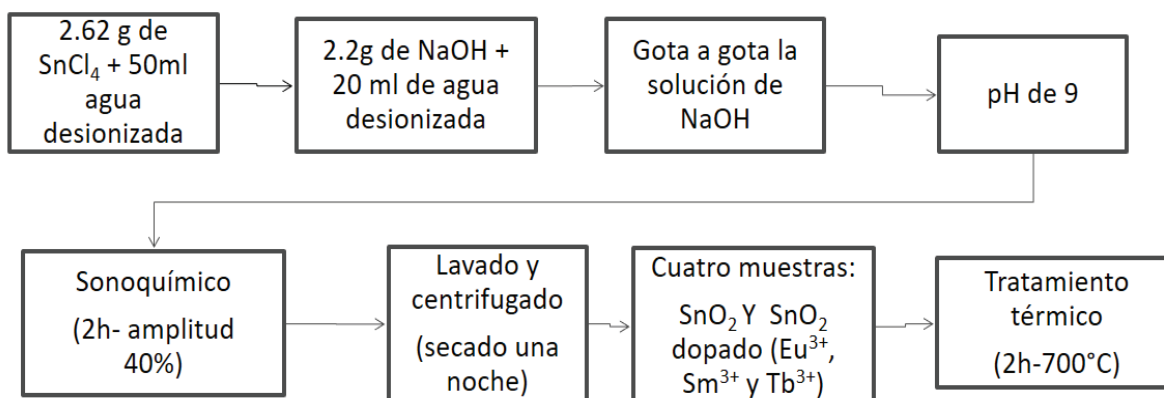
## 6.2. Método de síntesis

Se realizó una síntesis por el método sonoquímico. El primer paso fue pesar 2.62 g de cloruro de estaño pentahidratado ( $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ , Sigma Aldrich, 98%), que fueron agregados a 50 ml de agua desionizada manteniendo la solución en agitación magnética hasta ser disueltos. Posteriormente se realizó otra solución con 2.2 g de hidróxido de sodio ( $NaOH$ , Sigma Aldrich,  $\geq 97\%$ ) en 20 ml de agua desionizada. Esta última también con agitación magnética. La solución de  $NaOH$  fue agregada gota a gota a la solución de  $SnCl_4$ , (mientras esta última se encontraba en agitación) hasta alcanzar un pH de 9. Después de un tiempo de agitación se colocó la solución en el equipo ultrasónico durante dos horas con una amplitud del 40%. Una vez terminado el proceso ultrasónico se prosiguió a hacer un lavado con agua y etanol

mediante centrifugación (al menos 4 veces) y finalmente se dejó secar toda la noche a temperatura ambiente.

El material resultante se dividió en cuatro muestras, una de SnO<sub>2</sub> sin dopar y las otras tres que fueron dopadas (4% molar) con nitratos de Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup>, a las cuales se les denotó como SnO<sub>2</sub>: Eu, SnO<sub>2</sub>: Sm y SnO<sub>2</sub>: Tb, respectivamente.

El dopaje de las muestras se realizó por medio de molienda mecánica empleando un mortero de ágata. Una vez obtenidos los nanopolvos de SnO<sub>2</sub> mezclados con las tierras raras (una muestra por tierra rara), las muestras se dividieron en dos nuevamente, a la mitad de estas se le aplicó tratamiento térmico durante 2 horas a 700°C (ver **Tabla 3**). El método de síntesis se resume en la **Fig. 20**. El equipo ultrasónico utilizado en la síntesis fue un equipo Qsonica sonicator (modelo Q500) de 500 Watts de potencia, frecuencia de 20 kHz y un voltaje de 120 VAC.



**Figura 20.** Representación esquemática del método de síntesis realizado.

**Tabla 3: Tabla de muestras realizadas**

<b>Muestras</b>	<b>Sin tratamiento térmico</b>	<b>Con tratamiento térmico a 700 °C</b>
	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> -T
SnO <sub>2</sub> : Tb	SnO <sub>2</sub> : Tb-T	
SnO <sub>2</sub> : Sm	SnO <sub>2</sub> : Sm-T	
SnO <sub>2</sub> : Eu	SnO <sub>2</sub> : Eu-T	

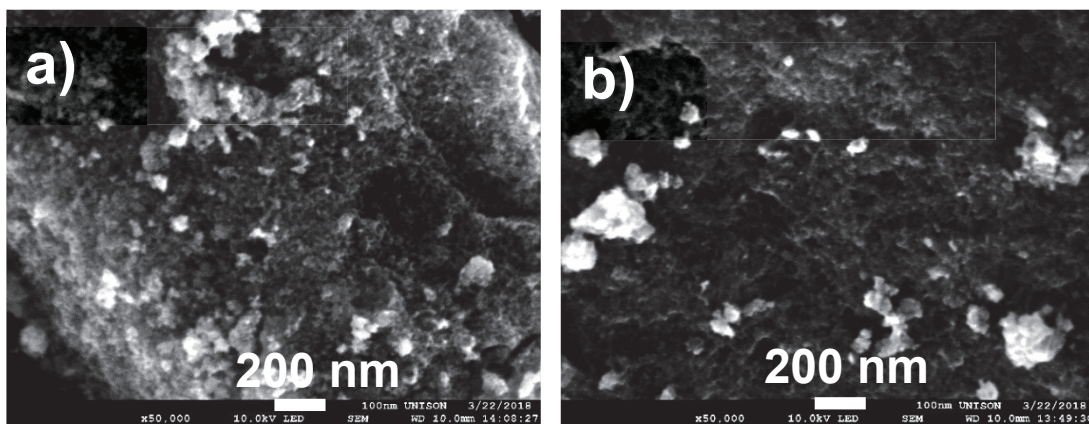
## **7. Resultados y discusión**

Los equipos empleados para la caracterización de las muestras fueron: un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), modelo JSM-7800F. Para espectroscopia Raman se usó un láser con una longitud de onda de 632 nm, una rejilla de 600 líneas/mm, acopladas a un equipo Raman modelo LabRAMHR HORIBA. En fotoluminiscencia se utilizó un láser de He-Cd marca Kimmon con una longitud de onda de excitación de 325 nm y un monocromador HORIBA iHR320.

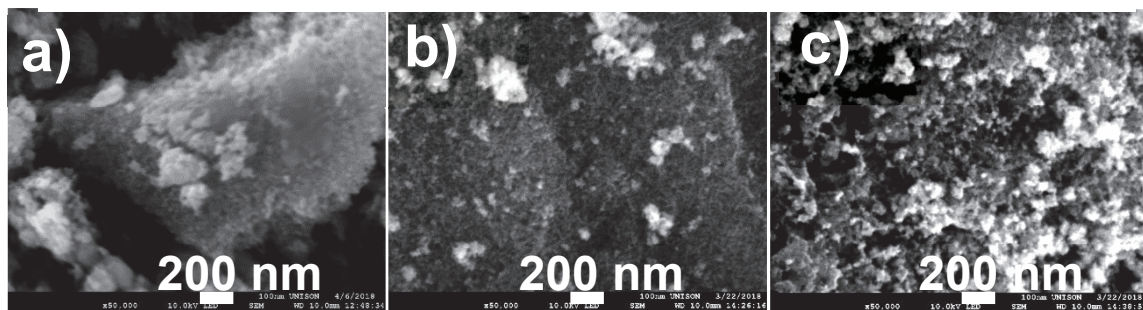
### **7.1. Propiedades morfológicas**

La **Fig. 21** muestra las imágenes SEM de la muestra de SnO<sub>2</sub> sin dopar. En la **Fig. 21a)** se observa la superficie de la muestra con tratamiento térmico y en la **Fig. 21b)** se muestra la superficie de la muestra sin tratamiento térmico. En ambas imágenes

se aprecia la formación de aglomerados, que están constituidos por partículas de morfología esférica con un tamaño promedio de 20-30 nm. En reacciones típicas de estado sólido a temperaturas mayores a 500 °C y largos tiempos de reacción (> 6 h) provocan un aumento de tamaño de grano generado por la unión entre partículas debido al proceso de sinterizado. Sin embargo, en este trabajo se emplearon tiempos cortos (2 h) por lo que no se produjo un cambio drástico del tamaño de partícula.



**Figura 21.** Imágenes SEM (x50,000 aumentos) de las muestras: a) SnO<sub>2</sub> con tratamiento térmico de 700°C durante dos horas (SnO<sub>2</sub>-T) y b) SnO<sub>2</sub> sin tratamiento térmico.



**Figura 22.** Imágenes SEM (x50,000 aumentos) de las muestras con tratamiento térmico a 700°C durante dos horas de: a) SnO<sub>2</sub>: Eu, b) SnO<sub>2</sub>: Tb y c) SnO<sub>2</sub>: Sm.

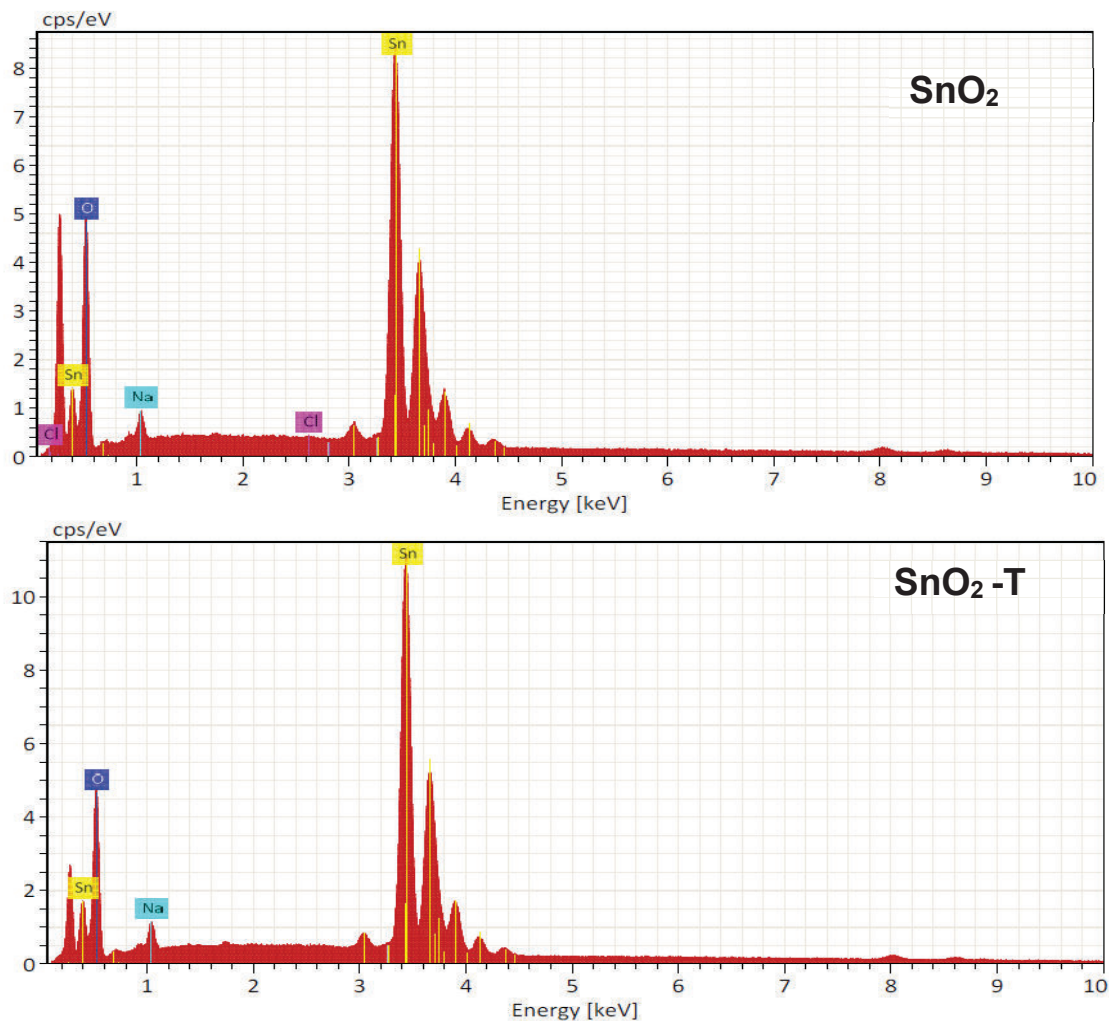


En la **Fig. 22** se muestran las imágenes SEM de las muestras de SnO<sub>2</sub> dopadas con tierras raras después del tratamiento térmico. Para los tres casos se muestran aglomerados de partículas semiesféricas con tamaños de 20 a 30 nm de diámetro. Las morfologías encontradas en las muestras de SnO<sub>2</sub> dopadas con tierras raras es similar a la morfología de la muestra sin dopar. Se han reportado cambios en la morfología y tamaño de partícula de matrices en donde el dopante funge como catalizador de la reacción. Además, de que en varios estudios de materiales dopados con tierras raras se ha reportado morfologías esféricas compuestas por agujas debido a la formación de óxidos de tierras raras, en la mayoría de los casos resulta cuando la concentración de dopante es elevada y esta segrega en la superficie del material matriz. En este estudio para todas las muestras con tratamiento térmico presentan la formación de partículas de tamaño homogéneo, no presentándose singularidades en ninguna de ellas, lo cual da un indicio que los iones de tierras raras dopantes se distribuyeron homogéneamente en la estructura del SnO<sub>2</sub>.

## **7.2. Composición elemental de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> dopadas**

Para analizar la composición elemental de las muestras sintetizadas se realizó un estudio mediante espectroscopia de dispersión de energía de Rayos x (EDS). En la **Fig. 23** se presentan espectros de EDS representativos de las muestras de SnO<sub>2</sub> sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico. En ambos espectros se observan picos asignados a los elementos estaño y oxígeno que son los elementos que constituyen al material sintetizado. Por otra parte, también se aprecian señales de menor intensidad relacionadas a Na y Cl, que son elementos contenidos en los precursores de la síntesis. En la **Tabla 4** se presenta un análisis detallado de la

composición encontrada en cada muestra de SnO<sub>2</sub>, así como su cuantificación en porcentaje atómico.



**Figura 23. Espectros de EDS obtenidos de la muestra de SnO<sub>2</sub> sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico.**

Según la fórmula del material se espera una relación atómica 1:2 de Sn y O, lo que representaría un 33.3% atómico de estaño y un 66.6% atómico de O. Como puede observarse en la tabla 4, la muestra de SnO<sub>2</sub> sin tratamiento térmico muestra un 71 % atómico de O y un 25.8 % de Sn, lo que conlleva a un exceso de oxígeno

y una deficiencia de estaño en la muestra, esto presupone defectos estructurales generados durante la síntesis para esta muestra.

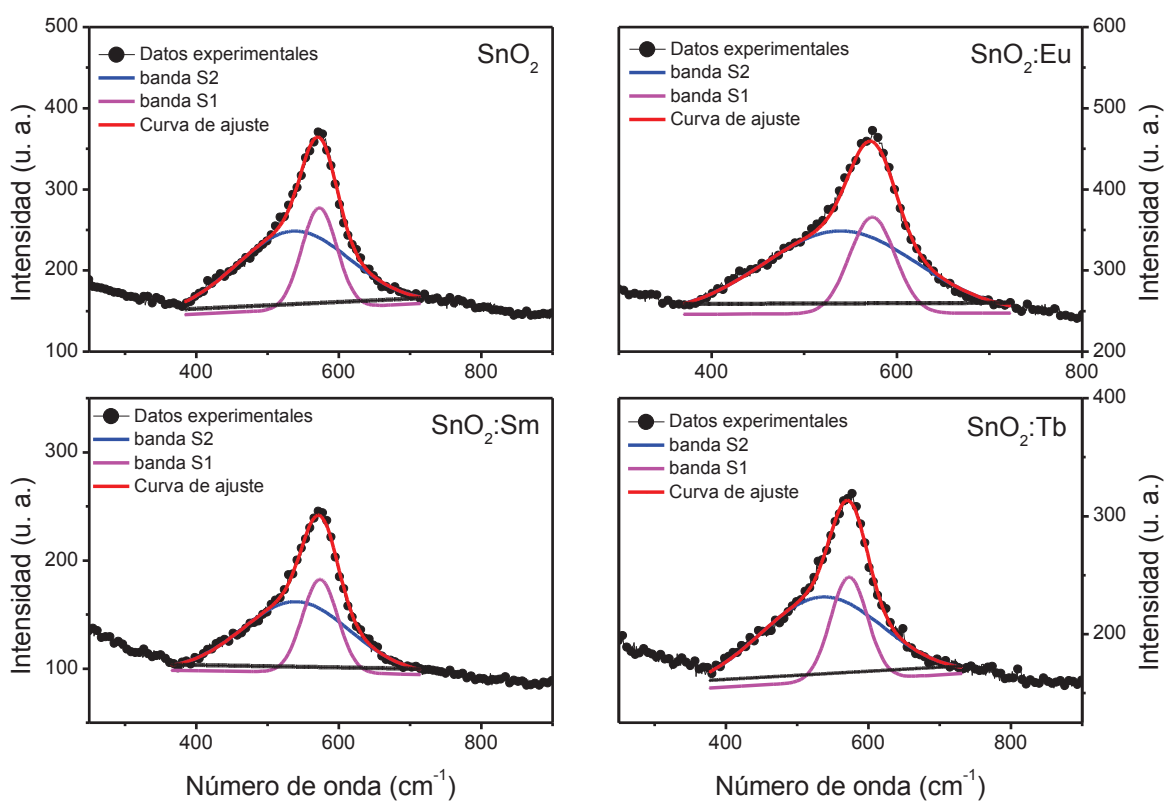
Sin embargo, para todas las muestras con tratamiento térmico los valores de porcentaje atómico de estaño y oxígeno se encuentran menos alejados de la estequiometría esperada, esto puede ser debido a una recristalización de las muestras durante el proceso de sinterizado. En el caso de las muestras dopadas con tierras raras (Eu, Tb, Sm) se encontró un 1 % atómico en promedio de cada una de ellas. Se observa que para todas las muestras existió un porcentaje de contaminación de sodio, con un rango de 2.43-3.92 %. Esto pudo ocurrir debido a que no se realizó de manera adecuada el proceso de lavado en las muestras.

**Tabla 4: Composición elemental de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> dopadas con tierras raras.**

Muestra	O [%]Atom om	Na [%]Atom	Sn [%]Atom	Eu [%]Atom	Tb [%]Atom	Sm [%]Atom
SnO <sub>2</sub>	71.02	3.12	25.85			
SnO <sub>2</sub> -T	66.46	3.92	29.63			
SnO <sub>2</sub> : Tb-T	65.83	2.51	30.57		1.09	
SnO <sub>2</sub> : Sm-T	67.34	2.33	29.21			1.12
SnO <sub>2</sub> : Eu-T	67.02	2.43	29.49	1.05		

### 7.3. Espectroscopia Raman

En la **Fig. 24** se muestran los espectros Raman de las nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{SnO}_2$  dopadas y sus respectivas componentes encontradas mediante un proceso de deconvolución realizado. Se usó una función Gaussiana para deconvolución de los espectros Raman debido a que estas se presentan como bandas anchas, mostrando un mejor ajuste para una función Gaussiana que Lorentziana.



**Figura 24. Espectro Raman de las muestras sin tratamiento térmico.**

Los espectros Raman de todas las muestras sin tratamiento térmico presentan dos bandas localizadas a 573 (S1) y 536  $\text{cm}^{-1}$  (S2) aproximadamente, que son asociadas como modos vibracionales superficiales en  $\text{SnO}_2$ . Estos modos son encontrados cuando el tamaño de partícula de  $\text{SnO}_2$  es menor a 5 nm. La tendencia de las bandas  $S_1$  y  $S_2$  es siempre disminuir en intensidad y posición conforme aumenta el tamaño de la nanopartícula.<sup>[12]</sup>

Como es conocido, que los átomos superficiales en nanopartículas semiconductoras con tamaños menores a 5 nm juegan un papel importante en las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales. Tomando como referencia los espectros Raman de las muestras de  $\text{SnO}_2$  sintetizadas por el método ultrasónico es evidente que presentan efectos en las superficies de la muestra debido al tamaño de partícula. Por lo que la superficie activa en las muestras sintetizadas sin tratamiento térmico puede ser adecuada para su interacción con diferentes gases.

En los espectros Raman para las muestras de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{SnO}_2$  dopadas en la región estudiada no se encontraron bandas asociados a los dopantes (óxidos de tierras raras) o contaminantes. Los resultados de espectroscopia Raman para las muestras sin tratamiento térmico concuerdan con los reportados en la literatura.<sup>[13]</sup>

En la **Tabla 5** se dan detalles de la posición, el ancho a media altura (FMHM) y tipo de ajuste de las bandas encontradas en el proceso de deconvolución. Cabe mencionar que no se encontraron corrimientos significativos en las posiciones de las bandas Raman.

**Tabla 5: Modos superficiales S1 y S2 para las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> dopadas**

Gráfica	Modo superficial	Función de ajuste	Posición [cm <sup>-1</sup> ]	FWHM [cm <sup>-1</sup> ]
SnO <sub>2</sub>	1	Gaussiano	573	58
	2	Gaussiano	536	188
SnO <sub>2</sub> : Tb	1	Gaussiano	573	61
	2	Gaussiano	535	202
SnO <sub>2</sub> : Eu	1	Gaussiano	574	57
	2	Gaussiano	539	195
SnO <sub>2</sub> : Sm	1	Gaussiano	574	58
	2	Gaussiano	540	177

Por otra parte, los modos vibracionales de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> con tratamiento térmico se muestran en la **Fig. 25**. El proceso de deconvolución arroja 4 bandas Raman localizadas a 477, 547, 575 y 629 cm<sup>-1</sup>. Las componentes localizadas a 575 y 547 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a los modos superficiales S1 y S2 respectivamente, debido a que a la presencia de partículas en el rango nanométrico. Sin embargo, las bandas Raman alrededor de 477 y 629 cm<sup>-1</sup> son asignadas a los modos vibracionales fundamentales E<sub>g</sub> y A<sub>1g</sub> respectivamente, las cuales son características del SnO<sub>2</sub> en fase tetragonal.

Los modos superficiales (S1y S2) en las muestras de SnO<sub>2</sub> con tratamiento térmico tienen una menor intensidad relativa respecto al modo A<sub>1g</sub>, lo cual indica un aumento en el tamaño de las nanopartículas después del tratamiento térmico a 700 °C.

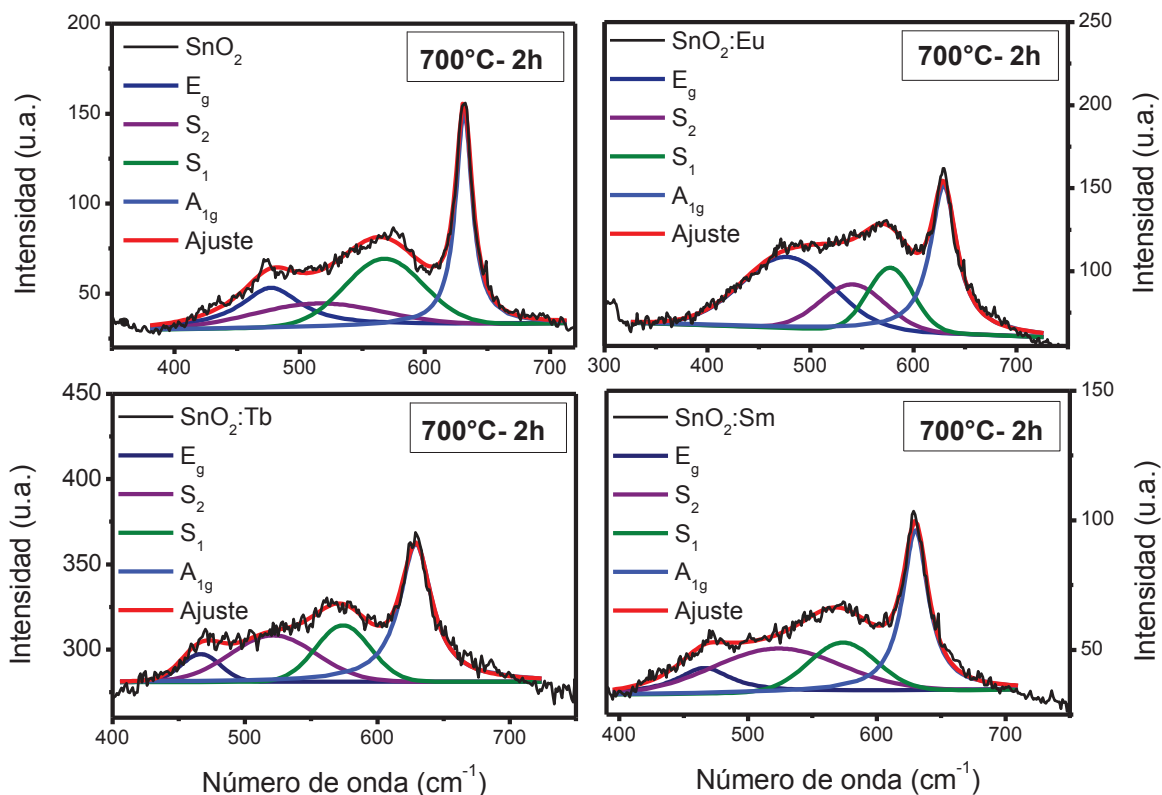


Figura 25. Espectro Raman de las muestras con tratamiento térmico.

En la **Tabla 6** se dan los valores de las posiciones, ancho y función de ajuste de los de las bandas Raman encontradas mediante un ajuste gaussiano o lorentziano para las muestras de SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> dopadas con tierras raras. Para los modos superficiales se eligió una función gaussiana y para los modos fundamentales se ajustaron a una función lorentziana, excepto para la muestra SnO<sub>2</sub>: Eu-T, donde el modo E<sub>g</sub> se ajustó a una función gaussiana. La posición de las 4 bandas Raman se encuentran dentro de error normal para este tipo de espectroscopia ( $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ), tomando en cuenta el ruido de fondo y que los máximos de intensidad de bandas Raman se encuentran cercanas entre si lo que difunta el proceso de deconvolución.

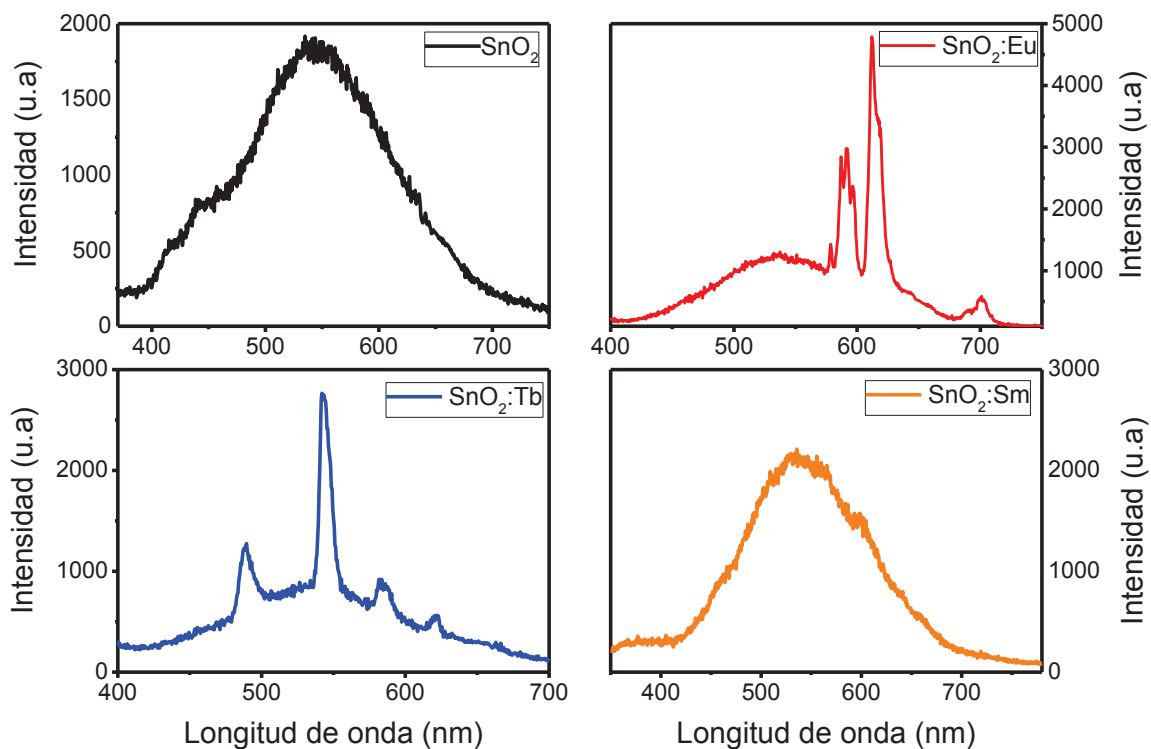
**Tabla 6: Modos vibracionales superficiales y fundamentales para las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> dopadas con tratamiento térmico.**

<b>Gráfica</b>	<b>Modos vibracionales</b>	<b>Función de ajuste</b>	<b>Posición [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>FWHM [cm<sup>-1</sup>]</b>
<b>SnO<sub>2</sub> -T</b>	E <sub>g</sub>	Lorentziano	477	62
	S2	Gaussiano	515	115
	S1	Gaussiano	569	69
	A <sub>1g</sub>	Lorentziano	631	16
<b>SnO<sub>2</sub>: Tb-T</b>	E <sub>g</sub>	Gaussiano	468	35
	S2	Gaussiano	520	69
	S1	Gaussiano	574	48
	A <sub>1g</sub>	Lorentziano	629	29
<b>SnO<sub>2</sub>: Eu-T</b>	E <sub>g</sub>	Gaussiano	479	107
	S2	Gaussiano	545	71
	S1	Gaussiano	578	50
	A <sub>1g</sub>	Lorentziano	629	31
<b>SnO<sub>2</sub>: Sm-T</b>	E <sub>g</sub>	Lorentziano	467	46
	S2	Gaussiano	528	132
	S1	Gaussiano	573	58
	A <sub>1g</sub>	Lorentziano	630	24



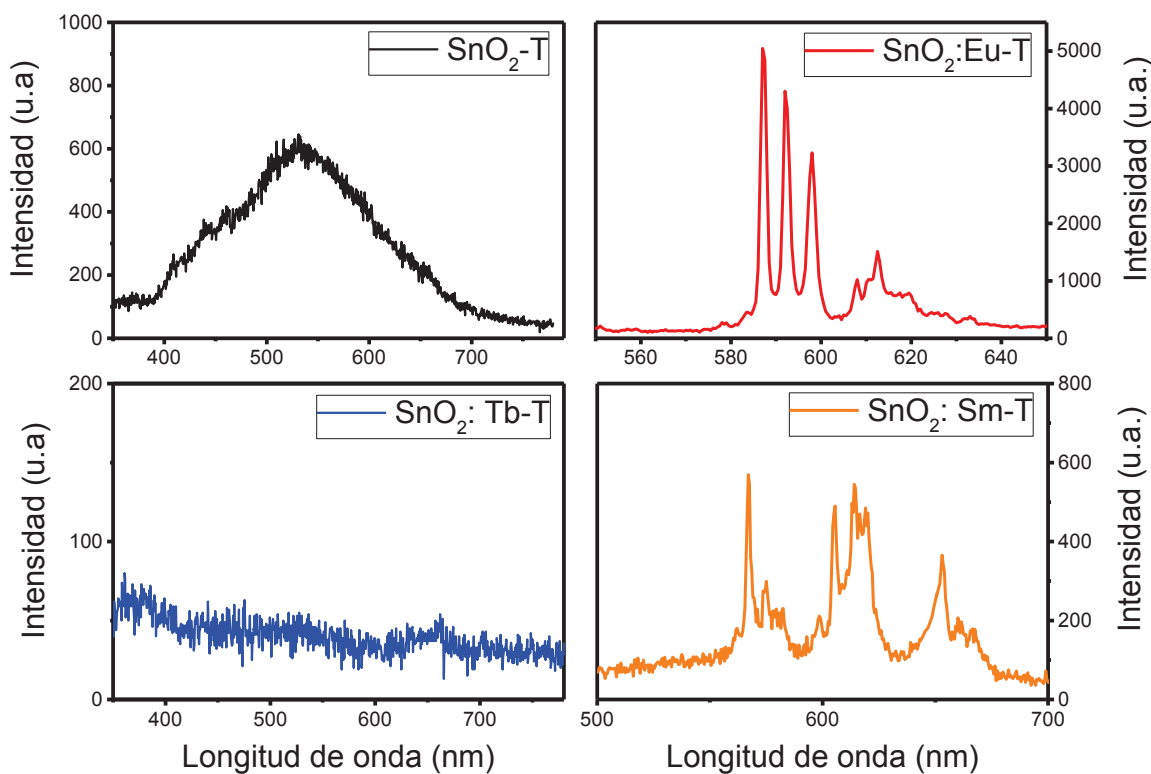
## 7.4. Propiedades luminiscentes de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> dopadas con tierras raras.

En la **Fig. 26** puede observarse los espectros de PL de las muestras sin tratamiento térmico. Para la muestra de SnO<sub>2</sub> sin dopar se observa una banda ancha en el rango de 400-700 nm con un máximo de intensidad cerca de 543 nm (emisión amarilla, 2.2 eV). La luminiscencia se genera principalmente por defectos estructurales en las nanopartículas como vacancias de oxígeno (V<sub>o</sub>), estaño intersticial (Sn<sub>i</sub>), oxígeno intersticial (O<sub>i</sub>), etc. Estos defectos crean niveles superficiales o profundos dentro de la banda prohibida del semiconductor. En el caso de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> los defectos mas comunes son las vacancias de oxígeno superficial.



**Figura 26.** La imagen muestra el espectro de emisión de fotoluminiscencia de las muestras sin tratamiento térmico.

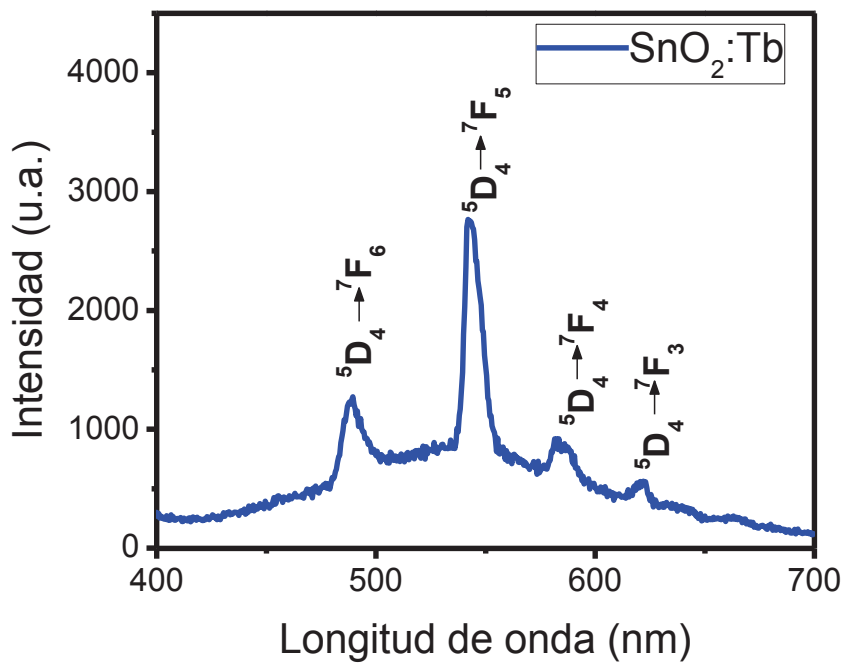
Las vacancias de oxígeno superficial influyen las propiedades luminiscentes y en este caso se asocia a la emisión amarilla encontrada en las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> sin dopar. Para el caso de las muestras dopadas con iones de europio, terbio y samario los espectros de PL además de la luminiscencia amarilla intrínseca de la matriz se observaron líneas de emisión correspondiente a cada una de las tierras raras, siendo menos evidentes las líneas de emisión del samario. Con estos resultados se resume que el método de molienda mecánica usado para el dopaje de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> es muy eficiente, ya que induce a la difusión de los iones de tierras rara en el SnO<sub>2</sub>, observándose líneas de emisión para las muestras sin tratamiento térmico. En párrafos posteriores se definen las transiciones para cada tierra rara.



**Figura 27.** La imagen muestra el espectro de emisión de fotoluminiscencia de las muestras con tratamiento térmico.

En la **Fig. 27** se muestran los espectros de PL para las muestras con tratamiento térmico a 700°C durante dos horas, el espectro de PL de la muestra de SnO<sub>2</sub> sin dopar con tratamiento térmico presenta una disminución en la intensidad de la banda de emisión además de un corrimiento de 10 nm hacia menores longitudes onda. La disminución en intensidad de la banda de emisión amarilla se asocia a una recristalización debido al tratamiento térmico, que es congruente con los resultados reportados en EDS, donde las muestras con tratamiento térmico presentaban una desviación de la estequiometría menor a la muestra sin tratamiento térmico y por consiguiente un grado de cristalinidad mayor.

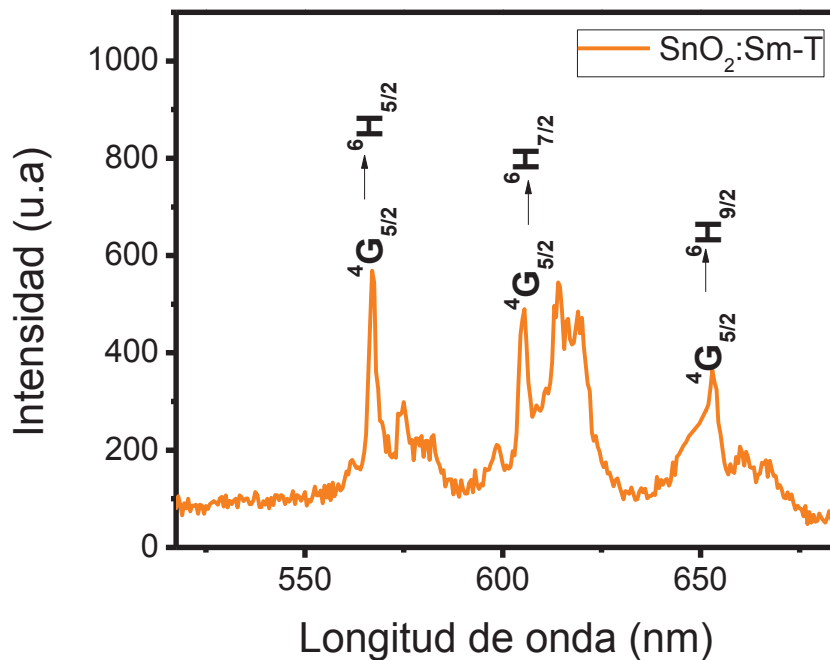
En los espectros de PL de las muestras dopadas con europio y samario llevadas a tratamiento térmico, presentan líneas de emisión intensas asociadas a sus respectivas tierras raras, las cuales son más evidentes que las encontradas en los espectros de PL de las mismas muestras sin tratamiento térmico. Una posibilidad del aumento en intensidad de PL en las líneas asociadas a las tierras raras es que, debido al tratamiento térmico, los iones de Eu y Sm se difundieron en la estructura del SnO<sub>2</sub> en sitios adecuadas para la transferencia de energía y posterior emisión radiativa. En el caso específico de la muestra dopada con terbio, un apagamiento de la PL es observado en todas las longitudes de onda, posiblemente debido a un exceso de dopante en la estructura del SnO<sub>2</sub>.



**Figura 28.** Espectro de emisión de SnO<sub>2</sub> dopado con terbio sin tratamiento térmico.

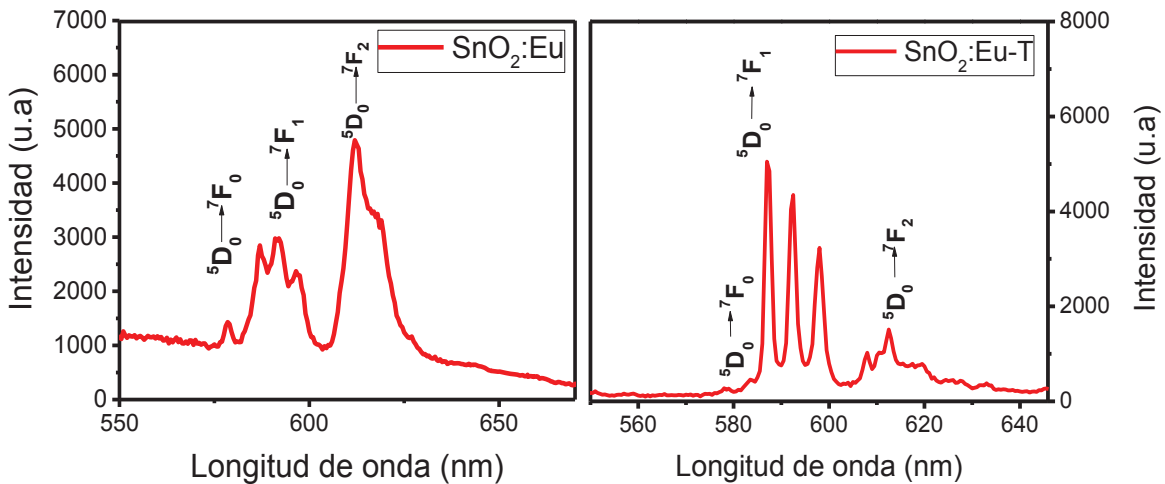
Analizando los espectros de PL de las líneas de emisión atribuidas a los iones de tierra raras usadas como dopante para las muestras con y sin tratamiento térmico. En la **Fig. 28** se puede observar el espectro de PL de la muestra de SnO<sub>2</sub>: Tb, donde sobresalen 4 líneas de emisión localizadas a 488, 542, 582 y 621 nm que corresponden a las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  y  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  respectivamente, de los iones Sm<sup>3+</sup>. [14]

Los espectros de PL de la muestra SnO<sub>2</sub>: Sm- T son presentados en la **Fig. 30**, se obtuvieron picos intensos de luminiscencia alrededor de 566 nm, 605-613 nm y 652 nm, que son debidos a las transiciones de Sm<sup>3+</sup>,  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ ,  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  y  $^6G_{5/2} \rightarrow ^4H_{9/2}$ . De estas, la transición  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$  se debe principalmente a un dipolo magnético (DM), [13] la transición  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  presenta una naturaleza mixta de dipolo magnético y eléctrico [3] y  $^6G_{5/2} \rightarrow ^4H_{9/2}$  es principalmente debida a dipolo eléctrico (DE). [14]



**Figura 29. Espectro de emisión de SnO<sub>2</sub> dopado con samario con tratamiento térmico.**

Los espectros de emisión de PL para las muestras de SnO<sub>2</sub>: Eu con y sin tratamiento térmico se muestran en la **Fig. 30**. En ambos espectros de PL se encontraron bandas de emisión alrededor de 578 nm asociada a la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , 586, 592 y 597 nm se les atribuye la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  y a 612 nm que es debida a la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Todas las transiciones corresponden con emisiones del Eu<sup>3+</sup>. Para el espectro de PL parte derecha de la **Fig. 30** se obtuvieron las mismas transiciones, solamente que ahora con picos más definidos.



**Figura 30.** Espectro de emisión de SnO<sub>2</sub> dopado con Eu, sin tratamiento (imagen de la izquierda) y con tratamiento térmico (imagen de la derecha).

La transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  (dipolo eléctrico), es observada solamente para simetrías  $C_n, C_{nv}$  y  $C_s$ , para el caso del SnO<sub>2</sub> se presenta por que la estructura tetragonal presenta una simetría  $C_{4v}$ . La transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (dipolo magnético) es una transición cuya intensidad es independiente del entorno y por otra parte la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (dipolo eléctrico), que es altamente dependiente del entorno, por lo que al realizar tratamiento térmico y difundir los iones de  $Eu^{3+}$  en la estructura del SnO<sub>2</sub> cambia la intensidad de los picos que la distinguen. En la **Fig. 31** se muestran las posibles transiciones de iones de  $Eu^{3+}$ . La transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  encontrada en los espectros de PL de las muestras de SnO<sub>2</sub>: Eu puede ser utilizada como sensor gases sobre las superficies de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> debido a que esta línea de emisión es sensible al entorno que la rodea. Esto daría la posibilidad de monitorear cambios en la intensidad de PL de esta transición. Las ventajas de este sensor a base de SnO<sub>2</sub>: Eu sería la posibilidad de medir una línea de emisión bien localizada y la gran razón superficie volumen que se encuentra en las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, ofreciendo una superficie activa inmensa para la captura de gases.

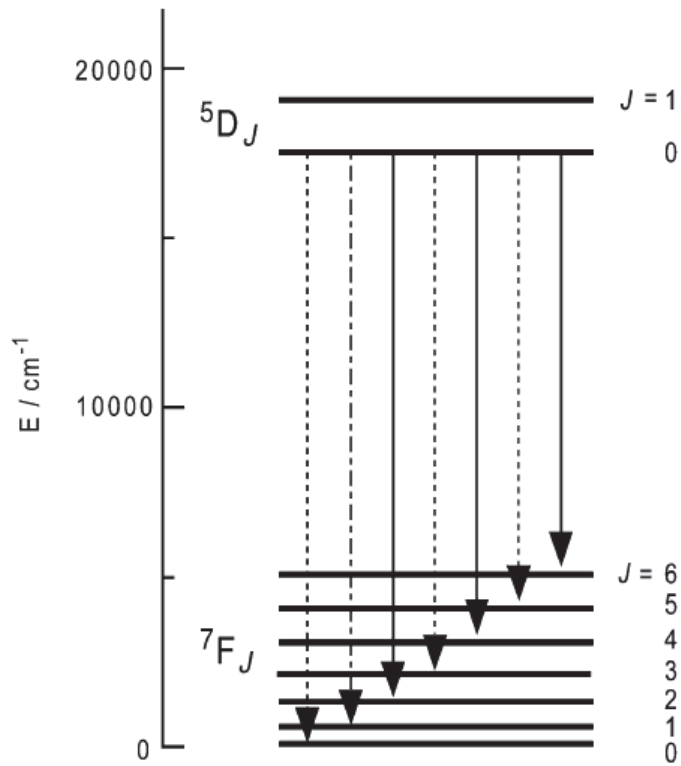


Figura 31. Esquema de  $\text{Eu}^{3+}$  de transiciones de banda importantes entre el estado  ${}^5D_0$  y el  ${}^7F_J$ . Las líneas sólidas indican transiciones dipolo eléctrico (DE) inducido, las líneas de puntos y líneas muestran transiciones dipolo magnético (DM), y las líneas punteadas son las transiciones que están prohibidas en los esquemas ED y MD. <sup>[19]</sup>

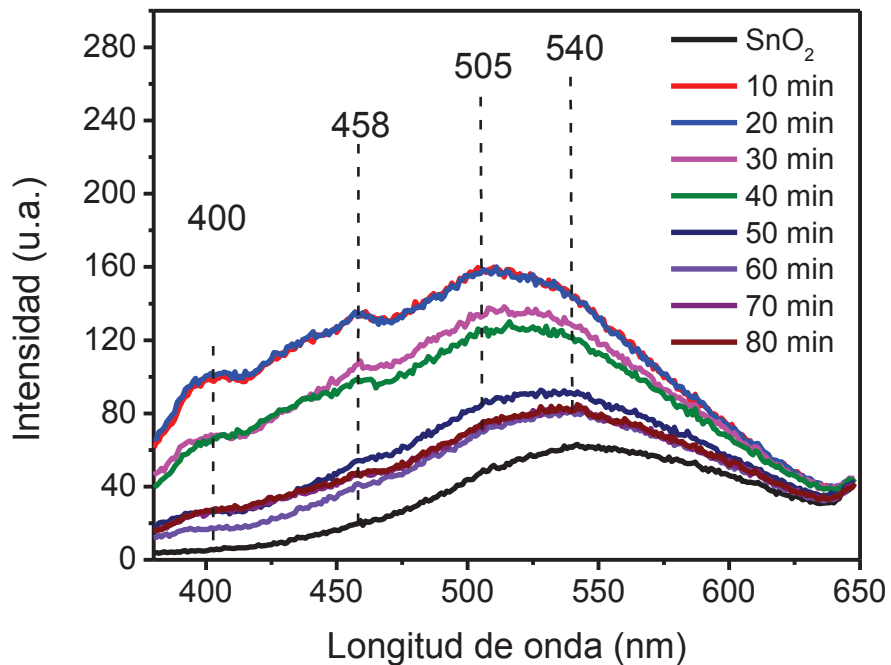
## 8. Pruebas preliminares de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> sin dopar como un sensor de gas

Se realizaron pruebas preliminares empleando la muestra de SnO<sub>2</sub> sin dopar como un sensor de gases emitidos por un cigarro. Para conocer si el humo emitido por el cigarro estaba teniendo algún cambio en la PL del material, se realizó un experimento colocando aproximadamente 5 mg de la muestra en contacto durante 1 min con humo de cigarro. Posteriormente se realizaron mediciones de PL cada 10 minutos hasta llegar a los 80 minutos.

### 8.1. Fotoluminiscencia

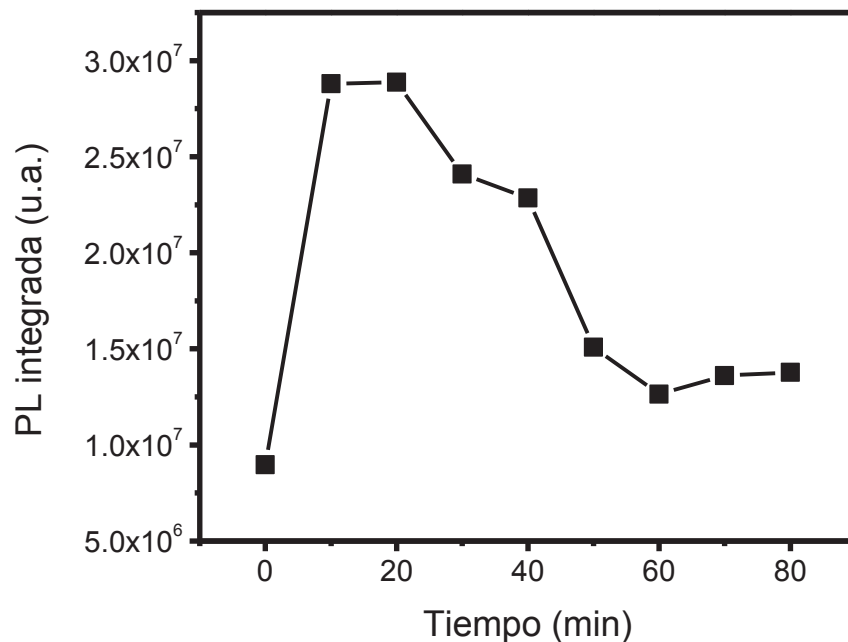
La **Fig. 32** muestra las emisiones de luminiscencia obtenidas para la muestra de SnO<sub>2</sub> en presencia del gas, los datos fueron tomados en intervalos de 10 minutos. El espectro de PL de SnO<sub>2</sub> graficado con la línea negra fue tomado antes de la interacción con el humo de cigarro. Como fue discutido en la sección de propiedades luminiscentes, la banda de emisión de SnO<sub>2</sub> corresponde a defectos estructurales en la superficie de las nanopartículas, sin embargo, es interesante notar que después de interaccionar el humo de cigarro a los 10 y 20 min, se observa como el máximo de intensidad se desplaza a 505 nm. Además de que las contribuciones a 400 y 458 nm aumentan de intensidad, sugiriendo la formación y/o interacción con los defectos superficiales de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.





**Figura 32. Espectro de emisión de la muestra de SnO<sub>2</sub> sin tratamiento térmico en presencia de humo de cigarro durante distintos periodos de tiempo.**

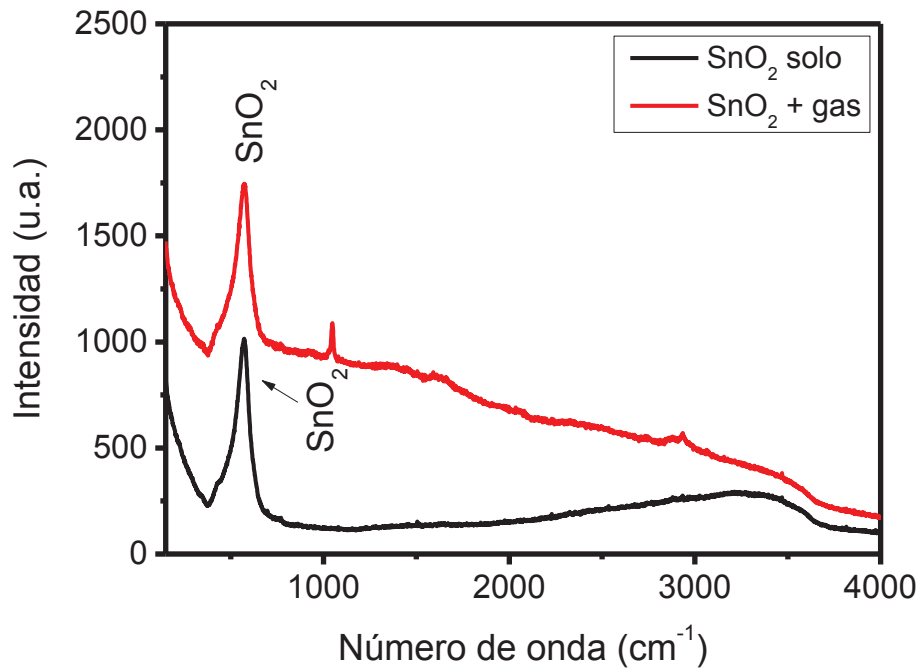
La fotoluminiscencia integrada en función del tiempo de la adquisición de estas mediciones se presenta en la Fig 33. Se aprecia que en un rango de tiempo de 10-20 min, las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> absorben la mayor cantidad de gases emanados del cigarro mostrándose un máximo de intensidad de los espectros de PL. Después de los 20 min comienza la desorción de los gases, sin embargo, a los 60 min la diferencia de la PL entregada es significativa respecto a PL de la muestra que no estuvo en contacto con el humo de cigarro. A los 80 min, el espectro de PL se mantiene constante por lo que se espera que una cierta cantidad de gases quedaron absorbidos en la superficie de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.



**Figura 33.** PL integrada de SnO<sub>2</sub> en función de tiempo posterior a la interacción con el humo de cigarro.

## 8.2. Espectroscopia Raman

En el espectro Raman (línea negra) de la **Fig. 34** se observan la banda asociada a los modos vibracionales superficiales S1 y S2 estudiados anteriormente, que se atribuye directamente con SnO<sub>2</sub> con tamaño nanométrico. Para la muestra de SnO<sub>2</sub> después de la interacción con humo de cigarro, en el espectro Raman se observaron bandas a 1050 y 2890 cm<sup>-1</sup> asociados a grupos carboxilos, además de los modos superficiales S1 y S2. Los grupos carboxilos son debidos a las moléculas de gas (CO, CO<sub>2</sub>) absorbidas en la superficie de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.



**Figura 34. Espectros Raman de la muestra de SnO<sub>2</sub> antes y después de la interacción con humo de cigarro.**

## Conclusiones

- Se realizó con éxito la síntesis de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> dopado con tierras raras mediante el método sonoquímico.
- Efectos de confinamiento cuántico debido al pequeño tamaño de partícula (< 10 nm) de las muestras preparadas dieron origen a modos superficiales que dominaron la contribución de frecuencias vibracionales en las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> dopadas con tierras raras sin tratamiento térmico.
- Los defectos superficiales generados en el proceso de síntesis, crea una intensa luminiscencia en las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, que disminuye debido a la recristalización de las nanopartículas después del tratamiento térmico.
- Una eficiente difusión de los iones Eu y Sm en la estructura del SnO<sub>2</sub> se obtuvo con el tratamiento térmico a estas muestras, sin embargo, para la muestra dopada con terbio apareció un efecto de apagamiento de la luminiscencia.
- La superficie activa de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> es adecuada para la absorción de gases como el CO<sub>2</sub>.
- El aumento significativo de la luminiscencia de las nanopartículas después de la absorción de gases puede monitorearse hasta después de 1h de interacción con el gas. Debido a esto es posible la aplicación de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> como sensor de gases a través de sus propiedades luminiscentes.

## Bibliografía

- [1] Batzill, M. and Diebold, U. (2005). The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 79(2-4), pp.47-154.
- [2] Chemical sensors, in: T. Seiyama, K. Fueki, J. Shiokawa, S. Suzuki (Jpn Eds.), *Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors*, held in Fukuoka, Published by Kodansha, Tokyo and Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [3] Askeland, D. (2003). *Ciencia e ingeniería de los materiales*. 4ta ed. México: Grupo Editorial Iberoamérica, p.130.
- [4] Shackelford, J. and Güemes, A. (2005). *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*. 6ta ed. Madrid: Prentice Hall Iberia, p.115.
- [5] Grundmann, M. (2016). *The Physics of Semiconductors*. 3ra ed. Cham: Springer International Publishing.
- [6] Yang, L. (2008). *Synthesis and optical properties of ZnO nanostructures*.
- [7] Morkoç, H. and Özgür, U. (2009). *Zinc oxide*. Weinheim: Wiley-VCH, pp.151-153.
- [8] Larkin, P. (2011). *Infrared and Raman spectroscopy*. Elsevier.
- [9] Ferraro, J., Nakamoto, K. and Brown, C. (2003). *Introductory Raman spectroscopy*. 2nd ed. Amsterdam: Academic Press, pp.14-17.
- [10] Geckeler, K. and Rosenberg, E. (2006). *Functional nanomaterials*. Stevenson Ranch, California: American Scientific, pp.2-7.
- [11] Morrison, S. (1987). Selectivity in semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators*, 12(4), pp.425-440.
- [12] Park, C.O. Akbar, S.A. (2003) *Journal of Materials Science*

- [13] Cojocaru, B., Avram, D., Kessler, V., Parvulescu, V., Seisenbaeva, G. and Tiseanu, C. (2017). Nanoscale insights into doping behavior, particle size and surface effects in trivalent metal doped SnO<sub>2</sub>. *Scientific Reports*, 7(1).
- [14] Singh, L., Singh, N. and Srivastava, S. (2015). Terbium doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles as white emitters and SnO<sub>2</sub>:5Tb/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic luminescent nanohybrids for hyperthermia application and biocompatibility with HeLa cancer cells. *Dalton Transactions*, 44(14), pp.6457-6465.
- [15] Singh, N., Singh, S. and Meetei, S. (2014). Structural and photoluminescence properties of terbium-doped zinc oxide nanoparticles. *Chinese Physics B*, 23(5), p.058104.
- [16] Correcher, V., Garcia, G. (2015). Técnicas luminiscentes. p. 433-465.
- [17] Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed. p.188.
- [18] Binnemans, K. (2015). Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 295, pp.1-45.
- [19] Werts, M., Jukes, R. and Verhoeven, J. (2002). The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu<sup>3+</sup> in luminescent lanthanide complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(9), pp.1542-1548.
- [20] Diéguez, A., Romano-Rodríguez, A., Vilà, A. and Morante, J. (2001). The complete Raman spectrum of nanometric SnO<sub>2</sub> particles. *Journal of Applied Physics*, 90(3), pp.1550-1557.
- [21] Mishra, M., Singh, N. and Pandey, V. (2015). Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles and Its Application in Sensing Ammonia Gas Through Photoluminescence. *Journal of Advanced Physics*, 5, pp.1-5.
- [22] Singh, L., Luwang, M. and Srivastava, S. (2014). Luminescence and photocatalytic studies of Sm<sup>3+</sup> ion doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *New J. Chem.*, 38(1), pp.115-121.

- [23] Gurpreet, Singh. Anita, Hastir. Ravi Chand, Singh. (2016). Hydrogen sensor based on Sm-doped SnO<sub>2</sub> nanostructures. 1731. 050117. 10.1063/1.4947771.
- [24] Qiu, L., Li, Z., Wu, Y., Wang, W., Xu, T. and Jiang, X. (2008). Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal–organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines. *Chemical Communications*, (31), p.3642.
- [25] Alfaro, E. C. (2006) 'Ejemplos selectos de sonoquímica: una alternativa ecoamigable', (1), pp. 26–44.
- [26] V. Kumar, H.C.Swart, M. Gohain, V. Kumar, S. Som, B. C. B. Beezuindenhoudt, and O. M. Ntwaeaborwa, *Influence of ultrasonication times on the tunable colour emission of ZnO nanophosphors fir lighting applications*, *Ultrason,-Sonochemistry*, Vol. 21, no2, pp.1549-1556,2014.
- [27] Díaz del Castillo Rodríguez, F. (2012). *Introducción a los nanomateriales*. [ebook] Cuautitlan Izcalli, p.4. Disponible en:  
[http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina\\_ingenieria/mecanica/mat/mat\\_mec/m6/introduccion%20a%20los%20nanomateriales.pdf](http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/introduccion%20a%20los%20nanomateriales.pdf).
- [28] Brundle, C., Evans, C. and Wilson, S. (1992). *Encyclopedia of materials characterization*. Boston: Butterworth-Heinemann, pp.373-375.
- [29] Kenyon, A. (2002). Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. *Progress in Quantum Electronics*, 26(4-5), p.231.