



CENTRO DE INVESTIGACIONES EN OPTICA A. C.

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACION
DE LA CONVERSION HACIA ARRIBA
EN NANOCRISTALES DE
 ZnO:Er^{3+}**

Tesis

Que para obtener el grado de Maestro en Ciencias (Optica)

Presenta

Ing. Fis. Saul Ruiz Berbena

Asesor: Dr. Elder De la Rosa Cruz (CIO)

Coasesor: Dr. Pedro Salas Castillo (CFATA-UNAM)

León, Gto., México.

Mayo 2008

AGRADECIMIENTOS

Quiero darles las gracias a todas las personas e instituciones que hicieron posible el desarrollo y la culminación de este trabajo.

A mis asesores el Dr. Elder De la Rosa Cruz (CIO) y el Dr. Pedro Salas Castillo (CFATA-UNAM), por la paciencia y las constantes orientaciones para el buen desarrollo del presente trabajo. Así como a mi sinodales, la Dra. Ma. Alejandrina Martínez Gamez y al Dr. Rubén Arturo Rodríguez Rojas por sus sugerencias y comentarios que me hicieron sobre el presente trabajo

Agradezco enormemente al Centro de Investigaciones en Óptica que gracias al uso de sus instalaciones y laboratorios pude realizar todo el trabajo experimental. Agradezco el apoyo del CONACYT, que gracias a la beca me permitió dedicarme de tiempo completo para poder concluir satisfactoriamente el presente trabajo.

Además de agradecer a mis compañeros de Maestría David Solís Santana por su colaboración durante el desarrollo teórico como experimental de la tesis y a Víctor Hugo Romero Arellano por su cooperación.

A mis Padres y Hermanos que en todo momento me apoyaron para culminar el presente trabajo, a demás de sus consejos que me infundieron confianza para seguir adelante en los momentos más difíciles en mi estancia en la Maestría y por la confianza que pusieron en mí.

Gracias

Saúl Ruiz Berbena

PROLOGO

INTRODUCCION

En el presente trabajo se describe la síntesis así como la caracterización estructural y de las propiedades luminiscentes de nanocristales de óxido de zinc dopado con iones de Er (ZnO:Er). Este nanomaterial es de gran importancia debido a sus propiedades ópticas y electrónicas que los hacen viable en diferentes aplicaciones, entre las que podemos mencionar, diseño de sensores, transistores, celdas solares, lasers en el UV, nanofosforos con emisión en la región visible del espectro, etc.

Tanto las propiedades ópticas como electrónicas dependen de la estructura cristalina, de la presencia o ausencia de defectos estructurales. Para tener un buen control de la estructura obtenida es de vital importancia conocer e implementar en forma adecuada el método y medio de preparación. Los métodos de síntesis permiten obtener el crecimiento cristalino y esto a su vez generan los nanomateriales deseados como se describe en el presente trabajo. Existen varios métodos de síntesis en la actualidad que nos ofrecen una gran variedad de resultados. De hecho la morfología del ZnO es muy

variada y depende drásticamente del método de preparación. En el presente trabajo solo se estudiarán tres métodos de síntesis, uno de ellos es el método de glicolato y el segundo el método por precipitación química y un tercero conocido como hidrotermal o solvotermal. Este último servirá como parte de la ruta de síntesis en el segundo método.

Es importante la comprensión de estos procesos ya que controlando los parámetros físicos y químicos es posible controlar el tamaño y la forma de la nanopartícula. Además, el control de la estequiometría del proceso químico permitirá actuar sobre las propiedades estructurales de los cristales de ZnO. En este sentido, también se sometieron los cristales a diferentes tratamientos térmicos posteriores a la síntesis. El proceso térmico permitió mejorar la calidad de los nanocristales tanto en su estructura como en el tamaño del nanocristal de ZnO.

El estudio de la estructura cristalina y el tamaño del cristal, se realizó mediante diferentes técnicas de caracterización, como difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las propiedades ópticas de una nanopartícula depende en particular del tamaño, tipo, y del medio dieléctrico local.

El presente trabajo se ha distribuido en cinco capítulos para su mejor comprensión. El primer capítulo trata sobre una breve introducción a los nanomateriales, las propiedades del Zn y el ZnO y sobre el proceso de conversión hacia arriba. El capítulo II habla sobre la descripción de los métodos de síntesis utilizados para producir nanomateriales. Es decir, sobre el método por glicolato y el método por precipitación química, además de las técnicas de microscopía utilizadas. El capítulo III es sobre el proceso experimental llevada a cabo para cada uno de los métodos de síntesis utilizados. Se describe el proceso experimental realizado en el laboratorio con cada uno de los métodos, se da una descripción de las principales etapas de calcinado utilizadas y las características de cada una de las muestras fabricadas. El capítulo IV analiza la caracterización de las muestras, es cuando a la fluorescencia, la fase cristalina, tamaño, etc. y finalmente en el último capítulo se tienen las conclusiones generales sobre los resultados obtenidos en el trabajo.

INDICE GENERAL

<u>CAPITULO I: CONCEPTOS BÁSICOS</u>	1
1. 1 Introducción	2
1.2 Propiedades del zinc	2
1.3 Propiedades del ZnO.	3
1.4 Aplicaciones del Zn y ZnO	4
1.5 Conversión hacia arriba en el Er³⁺ y ZnO:Er³⁺	4
1.6 Procesos de conversión hacia arriba	5
1.6.1 Absorción estado-excitado (ESA)	6
1.6.2 Transferencia de energía (ET)	6
1.6.3 Avalancha de fotones.	7
1.7 Bibliografía	8
<u>CAPITULO II: MÉTODOS DE SINTESIS Y CARACTERIZACION</u>	
ESTRUCTURAL	10
2.1 Introducción	11
2.2 Introducción a los nanomateriales	11
2.3 Nanopartículas de dimensión cero	13
2.3.1 Nucleación y crecimiento de partículas.	14
2.3.2 Nucleación homogénea	14
2.4 Métodos de síntesis de materiales	16
2.4.1 Glicolato	16
2.4.2 Precipitación química	16
2.4.3 Síntesis hidrotermal de nanomateriales.	17
2.4.3.1 Síntesis hidrotermal de alta presión (HPHS)	18
2.5 Caracterización de la nanoestructura	19

2.5.1 Difracción de rayos x	19
2.5.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos x	20
2.5.3 Microscopia electrónica	20
2.5.4 Microscopia electrónica de escaneo (SEM)	21
2.5.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	21
2.5.6 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	22
2.6 Conclusiones	22
2.7 Bibliografía	23
<u>CAPITULO III: SINTESIS DE NANOCRISTALES DE ZnO:Er³⁺</u>	26
3.1 Introducción	27
3.2 Fabricación del acetato zinc	27
3.3 Método de síntesis por glicolato: Proceso experimental	27
3.4 Método de síntesis por glicolato: Datos experimentales	28
3.5 Método por precipitación química: Proceso experimental	30
3.6 Método por precipitación química: Datos experimentales	32
3.7 Conclusiones	33
3.8 Bibliografía	33
<u>CAPITULO IV: CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y DE LA CONVERSIÓN HACIA ARRIBA DE NANOCRISTALES DE ZnO:Er³⁺</u>	35
4.1 Introducción	36
4.2 Difracción de rayos X de nanocristales de ZnO:Er ³⁺	36
4.3 Caracterización morfológica de los nanocristales (SEM y TEM)	38
4.4 Propiedades luminiscentes de los nanocristales de ZnO:Er ³⁺	42
4.4.1 Fluorescencia de nanocristales de ZnO:Er ³⁺	42
4.6 Conclusiones	50
4.7 Bibliografía	51
<u>CAPITULO V: CONCLUSIONES GENERALES</u>	55

CAPITULO I

Conceptos básicos

- 1.1. INTRODUCCIÓN.
- 1.2. PROPIEDADES DEL ZINC
- 1.3. PROPIEDADES DEL ZnO
- 1.4. APLICACIONES DEL Zn y ZnO
- 1.5. CONVERSION HACIA ARRIBA EN EL Er³⁺ y ZnO:Er³⁺
- 1.6. PROCESOS DE CONVERSION HACIA ARRIBA
 - 1.6.1 Absorción de estados excitados (ESA).
 - 1.6.2 Transferencia de energía (ET).
 - 1.6.3 Avalancha de fotones.
- 1.7. BIBLIOGRAFIA

1. 1 INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo, se utiliza como material de investigación al Oxido de Zinc (ZnO) para fabricar nanomateriales, siendo esto ultimo un campo de investigación muy importante en la actualidad, conocido como nanotecnología. La nanotecnología involucra los fenómenos físicos y las dimensiones de los materiales en escala de nanómetros.

En el presente trabajo se puede manejar el concepto de nanofotónica, el cual puede ser definido como la fusión de la nanotecnología y la fotónica. La nanofotónica se puede clasificar como el estudio de la interacción con la materia a nanoescala, el confinamiento de la materia y el proceso de luminiscencia en nanoescala. La primera confina la luz a dimensiones de nanoescala (más pequeñas que la longitud de onda de la luz). La segunda aprovecha los limites de interacción entre luz y materia a dimensiones nanoscópicas. El efecto de confinamiento en un nanocristal consiste en la discretización y/o corrimiento hacia mayores energías de la banda de conducción y su interacción con la luz puede producir la emisión de luz donde normalmente no hay emisión.

La luminiscencia se define como un fenómeno en el cual una sustancia se excita con energía externa y la energía de excitación es dada como luz. Aquí la palabra luz no incluye únicamente a las ondas electromagnéticas en la región visible, sino también a la región UV-cercano e IR-cercano. La emisión de luz en una sustancia durante el tiempo que esta expuesta a una radiación de excitación se llama fluorescencia. Cuando el tiempo de decaimiento o de excitación este por debajo de los milisegundos el proceso se llama fluorescencia por tiempos mayores se llama fosforescencia.

1.2 PROPIEDADES DEL ZINC

Aunque en este trabajo no se utilizo como tal el Zinc puro, es importante considerar algunos datos de este material. El zinc es un metal cristalino, insoluble en agua caliente o fría, y soluble en alcohol, ácidos y en los álcalis. Es maleable entre los 120 y 150 °C, y se lamina fácilmente al pasarlo entre rodillos calientes. No es atacado por el aire seco, pero en aire húmedo se oxida, su punto de fusión es de 420 °C, su punto de ebullición de 907 °C, su masa atómica es 65.38 uma y ocupa el lugar 24 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre.

Este material no se encuentra puro en la naturaleza, sino que se encuentra como óxido de zinc (ZnO) en el mineral cincita, como silicato de zinc (2ZnO·SiO₂·H₂O) en la hemimorfita, como carbonato de zinc (ZnCO₃) en el mineral esmitsonita, como óxido mixto de hierro y zinc (Zn (FeO₂) O₂) en la franklinita, y como sulfuro de zinc (ZnS) en la esfalerita, o blenda de zinc.

La aplicación del zinc, al igual que la mayoría de los metales, está íntimamente ligada al aprovechamiento de sus propiedades. El 75% del zinc se consume bajo su forma metálica y el 25% restante como óxido o sulfuro, el compuesto mas utilizado es el ZnO. El zinc también es un elemento esencial y vital en el cuerpo humano por que actúa en una gran variedad de procesos metabólicos, además es esencial en el tejido del cuerpo.

1.3 PROPIEDADES DEL ZnO.

El ZnO es el único material que tiene múltiples propiedades como semiconductividad, piezoeléctrico y piroeléctrico, además de tener una gran variedad en morfologías¹, como nanoanillos, nanoalambres, nanolazos, nanobarras, nanodiscos, etc.

El ZnO es el único semiconductor oxido que a temperatura ambiente tiene una banda de energía prohibida de 3.37 eV (350 nm), una energía fonónica del ZnO es de 437 cm⁻¹ ² y una gran energía de amarre del excitón (hueco-electrón) de 60 meV. La característica de la banda de emisión es que esta centrada en 390 nm y esta asociada a la recombinación de excitones³. En algunos casos se han reportado bandas de emisión verde (520 nm) y naranja (620 nm) tanto en nanocristales como en cristales en bulto. La explicación más aceptada de esta emisión es que la banda verde esta asociada a las deficiencias del oxígeno, mientras que la banda naranja esta asociada al exceso de oxígeno dentro de la partícula⁴. Ambas bandas visibles son muy atractivas para hacer imágenes donde la excitación UV es usada y para bio-aplicaciones en etiquetado de células. Sin embargo, en este último caso la utilización luz UV en la excitación produce también luminiscencia de los tejidos por la calidad de las imágenes de las células de interés se reduce. La alta temperatura de fusión del ZnO hace que sea difícil abordar el crecimiento de cristales masivos de este material a partir de la fase líquida. Por tanto, el método hidrotermal ha sido habitualmente utilizado para abordar el crecimiento de cristales de ZnO. Los cristales obtenidos mediante el método hidrotermal presentan una

buena calidad estructural. Sin embargo, estos cristales contienen impurezas, procedentes de los disolventes utilizados, que pueden afectar a las propiedades ópticas del ZnO.

1.4 APLICACIONES DEL Zn y ZnO

El óxido de zinc es un material que tiene aplicaciones en diversas áreas tanto en el campo industrial como el área científica. En el área industrial tiene usos en la fabricación de pinturas, en la industria del caucho como acelerador-activador de la vulcanización, en plásticos, productos textiles, cosmética y en la industria farmacéutica. Mientras tanto, en el área científica, son aprovechadas sus propiedades físicas, como su semiconductividad, que lo convierte en un candidato para aplicaciones en optoelectrónica, sensores, transductores, fotoelectrónica, electrónica y ciencia biomédica¹.

Con relación al tamaño de los dispositivos que se construyen usando ZnO, se tiene tanto de tamaño macro como nano, en los primeros tenemos los varistores, sensores de gas, electrodos transparentes, mientras que en los segundos se tienen ventanas ópticas, celdas solares, láseres que emiten en UV, diodos emisores de luz (LED's) y otros dispositivos de emisión de luz UV. Es importante mencionar que existen otros materiales que están compuestos de zinc como es el caso del ZnS y también tienen útiles aplicaciones relacionadas con la electroluminiscencia, la fotoconductividad, la semiconductividad y otros usos electrónicos; se utiliza en los tubos de las pantallas de televisión y en los recubrimientos fluorescentes.

1.5 CONVERSION HACIA ARRIBA EN EL Er³⁺ y ZnO:Er³⁺

El dopante utilizado en la investigación fue el Erblio (Er³⁺), este ión es una tierra rara que da al material propiedades ópticas de luminiscencia muy importantes en el campo de la óptica. Estas propiedades de emisión tienen aplicaciones en el campo de las guías de onda, los amplificadores ópticos, entre otros. El proceso de emisión por conversión hacia arriba consiste en la absorción de dos o más fotones de menor energía para finalmente emitir un foton de mayor energía.

La figura 1.1⁴ muestra las transiciones electrónicas del ión Er³⁺ que dan origen a la luminiscencia, se determina por medio de los niveles de energía de este ión. El ión de

Er³⁺ es muy importante por que tiene una emisión en 1.5 μm que es la banda donde ocurre la comunicación óptica, donde este hace las veces de amplificador. La emisión visible producida por este ión es un proceso "parasito" que no favorece a la emisión de 1.5 μm. Sin embargo se busca la manera de eliminar esta emisión o por el contrario mejorarla para darle una aplicación como puede ser en láseres en emisión visible.

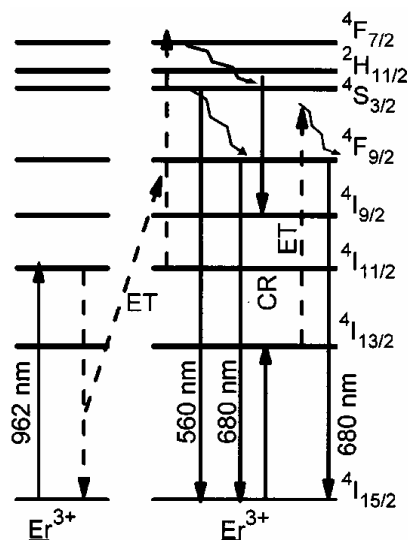


Figura 1.1 Diagrama de niveles de energía del proceso de emisión.

El ión Er³⁺, es un excelente candidato para el proceso de conversión hacia arriba suministrado por los niveles intermedios ($4I_{11/2}$ y $4I_{13/2}$) con un gran tiempo de vida, cuando es excitado con radiación infrarroja cercana (NIR). Sin embargo también se pueden excitar con 800 nm para un proceso de conversión hacia arriba al nivel $4I_{9/2}$ donde las excitaciones son mucho mejores que en 970 nm.

1.6 PROCESOS DE CONVERSION HACIA ARRIBA

Hay varios procesos que conducen a la emisión visible por conversión hacia arriba, los más eficientes son la transferencia de energía de un ión donante a un ión aceptor (ET) y la absorción de estados excitado (ESA)^{5,6}. En ambos casos los niveles de energía involucrados en el proceso deben ser resonantes al bombeo o al nivel de energía relajado. Si existe un exceso de energía de relajación no radiativa en el nivel dos o excitado esta empieza a disiparse por la creación de fonones, por lo que se dice es un proceso de transferencia de energía ayudado por fonones. Si se tiene la creación de solo un fonón, es llamado de fonón único. Si son necesarios muchos fotones para acoplar la

energía al nivel 2, este se llama proceso multifonónico. Otro tipo de proceso es un proceso raman, que es una interacción de fonones con una excitación electrónica para aceptar el exceso de energía y crear fotones de alta frecuencia. Este proceso es dependiente de la temperatura, además de que requiere tener una población de fonones.

1.6.1 Absorción de estados-excitados (ESA).

La figura 1.2⁷ muestra el proceso de absorción de estados excitados, ESA por sus siglas en ingles, es un mecanismo que ocurre en materiales con una concentración alta de dopante. Es un proceso en el que un ión en estado excitado (en cualquier nivel) absorbe un fotón de bombeo que manda al ión a un nivel de excitación mayor o nivel de energía de mayor, desde donde se relaja y emite un fotón de mayor energía que el de bombeo⁸. La intensidad de la luminiscencia de conversión hacia arriba varía cuadráticamente con respecto al haz de bombeo pero linealmente con la concentración del dopante⁹. Este proceso minimiza la relajación no radiativa (perdida de población) de los niveles intermedios.



Figura 1.2. Proceso de emisión hacia arriba ESA

1.6.2 Transferencia de energía (ET)

La figura 1.3⁷ muestra el proceso de conversión hacia arriba por transferencia de energía (ET) es un proceso cooperativo de dos iones que están separados dentro de unos cuantos nanometros. Cuando se excitan por un haz de bombeo aun nivel intermedio, los dos iones son acoplados por un proceso no radiativo. Uno de estos iones (donante) se relaja al estado base liberando la energía que es transferida al ión excitado mas cercano a el, en un estado similar o de menor energía. El otro ión (aceptor) es promovido a un nivel

de emisión superior que al relajarse al estado base produce un fotón de mayor energía que el bombeo. En este caso la señal convertida hacia arriba depende en forma cuadrática tanto con la señal de bombeo como la concentración de iones.

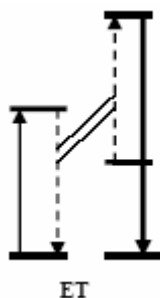


Figura 1.3. Proceso de emisión hacia arriba ET

1.6.3 Avalancha de fotones.

Este proceso se produce por encima de un umbral de potencia de excitación¹⁰. Bajo este valor la fluorescencia que se produce es mínima y el medio es transparente para el haz de bombeo (en el IR para los iones de tierra rara). En este proceso el haz de bombeo no tiene suficiente energía para dirigir la población al nivel 3 por absorción de estado base, sin embargo, hay una fuerte absorción del estado de excitación (ESA) desde el nivel 2 al nivel 3 a la longitud de onda de bombeo. De esta manera, si de algún modo el nivel 2 es metaestable empieza a poblarse, esto facilita la absorción de fotones de bombeo al nivel 3, cuando produce una emisión de conversión hacia arriba.

La población del nivel 2 se crea por dos mecanismos. Inicialmente, se crea por una excitación débil del nivel 1 involucrando la ayuda del fotón. Tan pronto como el nivel dos es poblado, este absorbe otro fotón del haz de bombeo debido a la absorción de un estado excitado y alcanza al nivel 3. En algunos iones excitados en el nivel 3 pueden relajarse produciendo emisión visible. Algunos iones excitados en el nivel 3 transfieren parte de esta energía a otro ión por un mecanismo de transferencia de energía no radiativa llamado relajación cruzada (CR) mostrado en la figura 1.4⁷. En este caso un ión se relaja en forma no radiativa al nivel 2 y transfiere esa energía a otro ión excitado lo del estado base al nivel 2. Esto es, ahora ambos iones están en el nivel 2 como un resultado de un fotón de absorción y una transferencia de energía. Bajo las condiciones justas de bombeo dos iones pueden producir 4 en el nivel intermedio, 4 producen 8, etc. y así sucesivamente. La alta población en el nivel 2 y mediante el proceso ESA se

- [7] Santana Solis David, *Luminescence Properties of ZrO₂:Yb³⁺-Er³⁺ Nanocrystals*, September 2006., CIO, Mex. (20)
- [8] Basado en la tabla 6.1 de [10]
- [9] Vetrone, Fiorenzo, Boyer, J.C.; Capobianco, J. A.; Speghini, A.; Bettinelli, M., *Luminescence Spectroscopy and Near-Infrared to Visible Upconversion of Nanocrystalline Gd₃Ga₅O₁₂: Er³⁺*, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10747-10752 (2003)
- [10] Vetrone, Fiorenzo, Boyer, J.C.; Capobianco, J. A.; Speghini, A.; Bettinelli, M., *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5622-5628 (2002)
- [11] Joubert, M. F., *Photon Avalanche Upconversion in Rare-Earth Lasers Materials*, *Opt. Matter.* **11**, 181-203 (1999)
- [12] Gamelin, D. R., and Gödel, H. V., *Upconversion Processes in Transition Metal And Rare Earth Metal Systems*, *Top. Cur. Chem.* **214**, 1-56 (2001)
- [13] Shigeo Shiónoya, chapter one of *Phosphor Handbook*, CRC Press, 1999
- [14] Feng Li, Yong Ding, Puxian Gao, Xinquan Xin and Zhong L. Wang, *Single-Crystal Hexagonal disk and Rings of ZnO: Low-Temperature Large-scale Synthesis and growth Mechanism*. *Angew. Chem.* 2004, 116, 5350-5354.
- [15] Nick S. Norberg and Daniel R. Gamelin, *Influence of colloidal ZnO nanocrystals*, *J. Phys. Chem. B.* (2005).
- [16] F. Abeles, *Optical properties of solid*, Ed. North Holland.
- [17] Knauth Philippe, Joopschoonman, *Nanostructured Materials selected Synthesis Method, Properties and Applications*; Series Editor: Harry L. Tuller; Kluwer Academic Publishers.
- [18] U. Ozgur, Ya. I. Alivoc, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dugan, V. Avrutin, S. J. Cho, and Morkoc, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, *J. Of Appl. Phy.* 98. 041301 (2005).
- [19] Speghini Adolfo, *980 nm excited up conversion in an Er-Doped ZnO-TeO₂ glass*, *Appl. Phy. Lett.* Vol. 80, num. 10 (2002).
- [20] Nick S. Norberg and Daniel R. Gamelin, *Influence of surface modification on the luminescence of colloidal ZnO nanocrystals*, *J. Phys Chem.* (2005).
- [21] Xun Wang, Jing Zhuang, Qing Peng and Yadong Li, *A general Strategy for nanocrystal synthesis*, Nature Publishing group, Vol 437, 121-124 (2005).
- [22] Paras N. Prasad, *Nanophotonics*, John Wiley & Sons, Inc., 2004

CAPITULO II

Métodos de síntesis y caracterización estructural

- 2.1 INTRODUCCIÓN.
- 2.2 INTRODUCCIÓN A LOS NANOMATERIALES.
- 2.3 NANOPARTÍCULAS DE DIMENSIÓN CERO.
 - 2.3.1 Nucleación y crecimiento de partículas.
 - 2.3.2 Nucleación homogénea.
- 2.4 MÉTODO DE SÍNTESIS EN MATERIALES.
 - 2.4.1 Glicolato.
 - 2.4.2. Precipitación química.
 - 2.4.3. Síntesis hidrotermal de nanomateriales.
 - 2.4.3.1 Síntesis hidrotermal de alta presión (HPHS).
- 2.5 CARACTERIZACION DE LA NANOESTRUCTURA.
 - 2.5.1 Difracción de rayos x.
 - 2.5.2 Espectroscopia fotoelectrón de rayos x.
 - 2.5.3 Microscopia electrónica.
 - 2.5.4 Microscopia electrónica de escaneo.
 - 2.5.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).
 - 2.5.6 Microscopia electrónica de transición de alta resolución (HRTEM).
- 2.6 CONCLUSIONES.
- 2.7 BIBLIOGRAFIA.

2.1 INTRODUCCIÓN

Este capítulo discute las características de los métodos de síntesis empleados para fabricar los nanocristales de ZnO:Er³⁺ en el presente trabajo. En este caso se refiere al método por glicolato, el método por precipitación química, y el método por proceso hidrotérmal o también conocido como solvotérmal. Este último solo fue utilizado como parte de la ruta en la síntesis por precipitación. Además de tratar a los diferentes métodos de síntesis de fabricación de materiales, también se discuten los métodos que se utilizan para la caracterización estructural de las muestras que se obtienen.

2.2 INTRODUCCIÓN A LOS NANOMATERIALES

La investigación y el desarrollo de materiales nanoestructurados se ha vuelto atractivo tanto académica como industrialmente siendo los métodos de síntesis requisito para el desarrollo de este campo. Durante la última década, ha surgido una nueva generación de nanomateriales de alta tecnología, que son aplicados en varias áreas como la química, electrónica, sensores y biotecnología. Para el estudio de los nanomateriales, el primer paso es conocer las propiedades físicas de los materiales y por consecuencia los métodos físicos y químicos para producirlos y que permitan controlar el tamaño, tipo de nanoestructura y nanopartículas. Se involucran las interacciones electrostáticas y la solubilidad del reactante, además la variación de la solubilidad del producto reactante con la temperatura¹, esto controla el tamaño de partícula, simultáneamente la síntesis de nanopartícula se desarrollan en una solución acuosa en presencia de un reactante^{2,3}.

En la actualidad, la exploración de los diversos métodos de síntesis permite tener la capacidad de fabricar y procesar diversos nanomateriales, y tipos de nanopartículas y nanoestructura como nanotubos, nanoalambres, puntos cuánticos, etc. Es importante mencionar que los materiales nanoestructurados son aquellos con una dimensión o escala del orden de nanómetros. Aunque se ha observado que solo aquellos menores o iguales a 100 nm presentan cambios en sus propiedades físicas como consecuencia del tamaño, también se ha encontrado que dimensiones mayores producen propiedades interesantes y son importantes para muchas aplicaciones. Existe una diversidad de técnicas para obtener nanoestructuras y nanomateriales, algunos ejemplos son:

1. Crecimiento de fase vapor y pirolisis de reacción láser para síntesis de nanopartículas y depósito de película delgada (ALD).
2. Crecimiento de fase líquido y proceso coloidal para la formación de nanopartículas y nanosustratos
3. Formación de fase sólida y segregación de fase para hacer partículas metálicas en una matriz de vidrio.
4. Crecimiento híbrido y vapor-líquido-sólido (VLS) para el crecimiento de nanoalambres.
5. Proceso coloidal, combustión de flama y segregación de fase para la formación de nanopartículas
6. Crecimiento solución-líquido-sólido (SLS), y crecimiento anisotrópico espontáneo para la formación de nanotubos o nanoalambres.

La figura 2.1 muestra una gráfica panorámica de las principales técnicas que se usan para obtener y procesar nanomateriales y nanoestructuras, mientras la figura 2.2 presenta los métodos empleados para sintetizar nanopartículas de dimensión-cero, especialmente en nucleación homogénea.

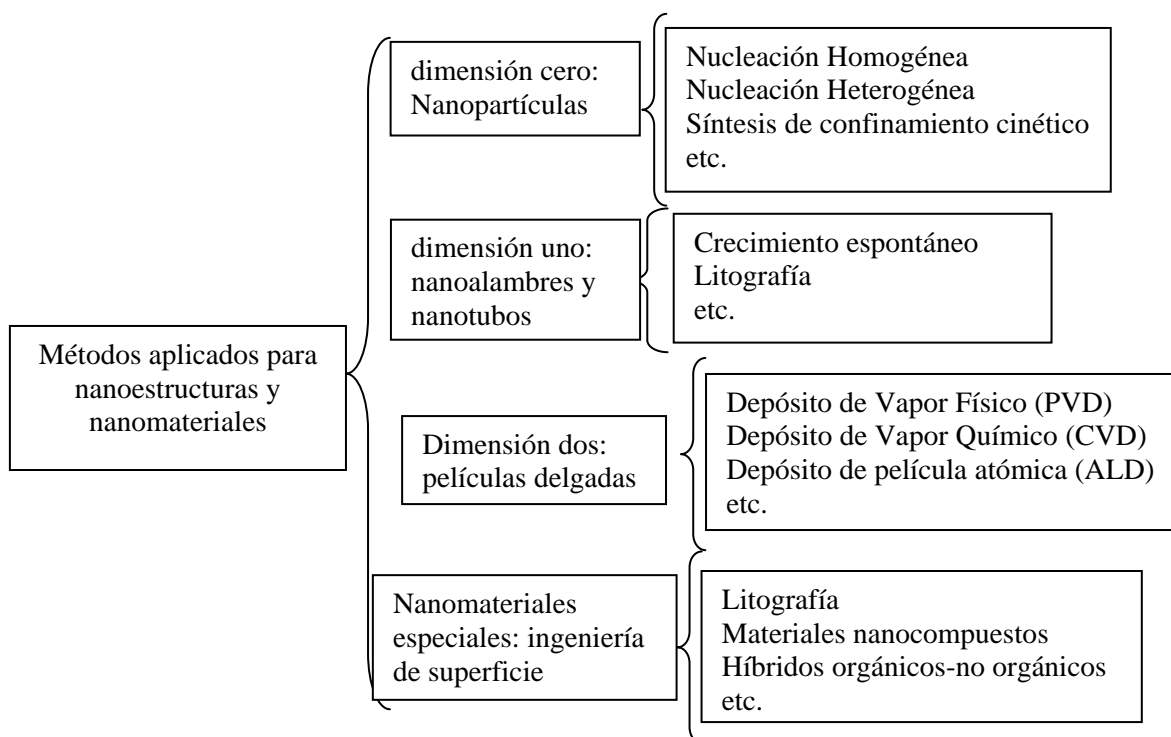


Figura 2.1. Métodos empleados para la fabricación de nanoestructuras y nanomateriales.

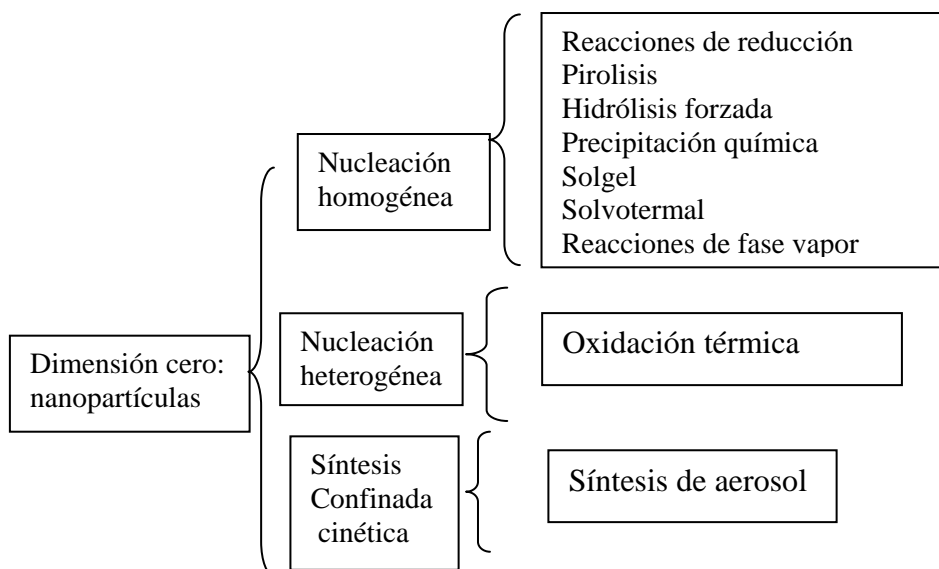


Figura 2.2. Métodos aplicados para la fabricación de partículas de dimensión cero.

2.3 NANOPARTÍCULAS DE DIMENSIÓN CERO

Cada uno de los métodos de síntesis se desarrollan de acuerdo a lo que se desea obtener, por ejemplo las nanopartículas o quantum dots se pueden sintetizar por nucleación homogénea de líquido o vapor o por nucleación heterogénea. Los diversos métodos de síntesis se agrupan en dos categorías, aproximación de equilibrio termodinámico y aproximación cinética, la primera consiste en:

- i. generación de supersaturación
- ii. nucleación
- iii. crecimiento subsecuente

En la aproximación cinética, la formación de nanopartículas se lleva a cabo limitando la cantidad del precursor para el crecimiento⁴. En la síntesis de nanopartículas es importante tomar en cuenta:

- i. El tamaño de todas las partículas (distribución de tamaño uniforme).
- ii. morfología.
- iii. composición química y estructura cristalina.
- iv. Dispersión individual o monodispersada (no aglomeración).

2.3.1 Nucleación y crecimiento de partículas.

Uno de los procesos de nucleación es la nucleación homogénea, esta ocurre por combinación de moléculas de soluto para producir un núcleo. Esto pasa debido a las condiciones termodinámicas, ya que la solución supersaturada no es estable en energía. En el caso particular para partículas esféricas se tiene:

$$\Delta G = -\frac{4}{V} \pi r^3 K_B T \ln(S) + 4\pi r^2 \gamma \quad [1]$$

En donde V = volumen molecular del precipitado.

r = radio del núcleo

K_B = constante de Boltzmann

S = La razón de la saturación.

γ = Energía libre de superficie por unidad de área.

ΔG = suma de las energías libres.

Si $S > 1$, ΔG tiene un máximo de energía libre que sirve para la activación de la nucleación. Un núcleo grande es el tamaño crítico y al decrecer su energía libre para el crecimiento forma núcleos estables que crecen para formar partículas. El tamaño del núcleo crítico r^* puede ser obtenido por $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$

$$r^* = \frac{2V\gamma}{3K_B T \ln(S)} \quad [2]$$

Si $r > r^*$ es una partícula pueda crecer y si $r < r^*$ es una partícula es disuelta

Las partículas pueden crecer por agregación con otras partículas, y esto es llamado crecimiento secundario.

2.3.2 Nucleación homogénea

A causa de la formación de nanopartículas se crea una supersaturación, lo mismo que con la reducción de la temperatura de una mezcla en equilibrio. Otro método para

generar supersaturación es a través de una serie de reacciones químicas *in situ* al convertir la alta solubilidad química a una menor solución química. Las nanopartículas pueden sintetizarse a través de nucleación homogénea en tres medios: líquido, gas, y sólido; sin embargo, la nucleación y el proceso de crecimiento son esencialmente lo mismo. La nucleación ocurre hasta que la concentración del crecimiento incrementa hasta el mínimo de saturación requerido para superar la energía crítica del barrido para la formación del núcleo. Entonces la razón de la nucleación incrementa rápidamente en una manera propia a la concentración, después la nucleación o supersaturación decrece y el cambio de la energía libre de Gibbs se reduce. Cuando la concentración decrece los núcleos no se pueden formar debido a que la energía de crecimiento no logra un equilibrio⁵. Cuando el núcleo se forma, el crecimiento ocurre simultáneamente arriba del mínimo de la nucleación, la concentración del núcleo y el crecimiento son procesos inseparables. Sin embargo estos dos procesos se producen a diferentes velocidades. Para la síntesis de nanopartículas obtener una distribución de un tamaño uniforme se produce cuando los núcleos se forman al mismo tiempo.

Para obtener una buena nucleación, la concentración se incrementa abruptamente hasta tener una alta saturación provocando una baja en el mínimo de la concentración para la nucleación. La uniformidad del tipo de nanopartícula puede mejorarse si el crecimiento es controlado en forma adecuada. Es decir cuando el crecimiento del núcleo se determina por la generación y difusión de las partículas en crecimiento. La figura 2.3 muestra los diferentes métodos de nucleación homogénea y el producto final de cada técnica, que puede ser metálico, semiconductor o ambos. Es importante mencionar que la fabricación de óxidos de nanopartículas son menos elaboradas y hay menos estrategias definidas que en cualquier otro tipo de producto.

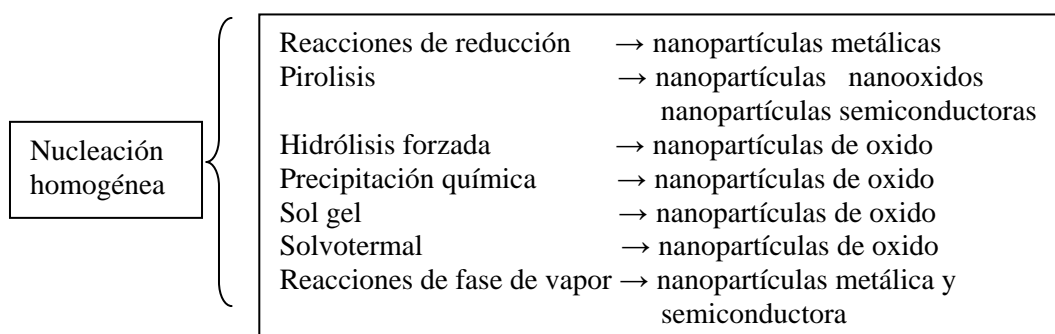


Figura 2.3. Métodos de síntesis por nucleación homogénea y su producto resultante.

2.4 MÉTODOS DE SINTESIS DE NANOMATERIALES

2.4.1 Glicolato

Este es un método no muy común, debido a que es relativamente nuevo para la síntesis del ZnO y el nombre de glicolato se debe al hecho de uno de los componentes principales, este es el etilenglicol. En este método como en cualquier otro se puede modificar cada uno de sus compuestos químicos como la cantidad del etilenglicol, del disolutor, así como también modificar cada uno de sus parámetros como es el tiempo de reacción, la temperatura de secado, etc. este último es importante ya que a elevadas temperaturas permite un buen proceso de nucleación y cristalización.

La formación de una estructura cristalina de alta calidad permite obtener una buena emisión. Es importante manejar de una manera adecuada la cantidad de etilenglicol ya que este compuesto permite que el ión se introduzca en la molécula del material matriz ya que hace que el oxígeno se separe del zinc y de esta manera se incruste el ión de Er³⁺. Finalmente, con una adecuada temperatura de secado el proceso de nucleación se completa adecuadamente. En este método los tiempos en que se llevan las reacciones químicas son breves, lo más importante es la cantidad de los componentes y la temperatura, para tener una buena cristalización así como un tamaño de partícula adecuado de acuerdo a lo que se busca.

2.4.2 Precipitación química

Para una partícula, se tiene una cierta solubilidad, un exceso de soluto da como resultado una precipitación y por lo tanto la formación de nanocristales. Sin embargo, en el caso de la formación de nanopartículas por nucleación, la solución puede ser supersaturada por disolución directa, es decir el soluto a alta presión es enfriado a baja temperatura para producir una solución supersaturada durante la reacción^{5,6}. El proceso de precipitación consiste básicamente en una etapa de nucleación seguida por una etapa de crecimiento de partículas^{7,8}.

En este método se tiene que la cinética de la nucleación y el crecimiento de las partículas en soluciones homogéneas se ajustan bajo el control de los aniones y

caciones. Un control estricto de la cinética del precipitado puede dar como resultado nanopartículas monodispersadas, lo cual es esencial para controlar el factor que determina el proceso de precipitación, tal como el PH y la concentración de los iones y reactantes. Este método puede tener diversas rutas en la síntesis, pero independientemente de esto, los parámetros principales que influyen tanto en el tamaño de partícula, como en la estructura cristalina son el PH, la concentración del reactante, la temperatura y el tiempo de reacción.

En los diversos métodos de síntesis pueden llegar a combinarse con otros métodos para convertirlos en parte de la síntesis. En este caso se hizo uso de la síntesis hidrotermal, la cual permite darle una estructura cristalina al nanomaterial, en la siguiente sección se menciona sobre este método. A través del método de precipitación, preparar nanopartículas es muy directo y simple, aunque puede ser un poco extenso, ya que los tiempos de reacción son muy largos y requieren un tiempo de estabilidad química. Sin embargo, es uno de los métodos de síntesis más importantes y de mayor aplicación en la fabricación de nanomateriales, sobre todo para el ZnO.

2.4.3 Síntesis hidrotermal de nanomateriales.

Es un método común para sintetizar nanocristales. Este método explota la solubilidad de algunas sustancias inorgánicas en agua a elevadas temperaturas y altas presiones y consecuentemente se produce la cristalización de los materiales disueltos en el fluido. El agua a elevadas temperaturas juega un esencial papel en la transformación del material precursor debido a la presión de vapor. Las propiedades de los reactantes, incluyendo solubilidad y reactividad, también cambian a alta temperatura. El cambio mencionado arriba provee más parámetros para producir diferentes nanopartículas y nanotubos de alta calidad. Durante la síntesis de nanocristales, la temperatura, presión y el tiempo de reacción son los tres principales parámetros físicos en el proceso hidrotermal, y estos pueden ser armonizados para mantener una alta razón de nucleación simultáneamente y una distribución de partículas. La temperatura juega un importante papel en la cinética para la formación del producto, como también en la estabilidad termodinámica de la fase de este. Generalmente el método es conocido como solvotermal^{9,10}.

2.4.3.1 Síntesis hidrotermal de alta presión (HPHS)

Algunas veces los procesos térmicos son cortos y de fases estables, termodinámicamente se forman por los cambios del régimen presión-temperatura (por ejemplo solución de precipitación coloidal). Las condiciones de alta presión hidrotermal no únicamente incrementan la solubilidad en el medio acuoso si no que también hay un incremento continuo de cristales bajo una presión determinada por $p_2 > p_1$. La figura 2.4 muestra el proceso hidrotermal isothermal-isobarico, en el punto I se tiene únicamente agua y material precursor. Entre los puntos I y II se tiene una dependencia temporal con la disolución del material precursor. En el punto III ocurre el proceso de nucleación espontáneamente. Una consecuencia del proceso de crecimiento del nanocrystal es que puede tomar parte en el campo de una solución supersaturada.

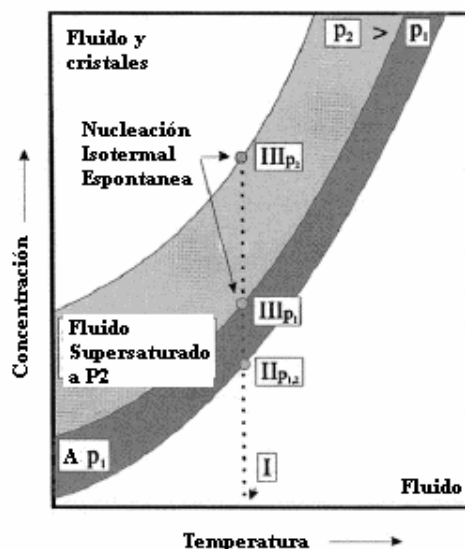


Figura 2.4 Proceso hidrotermal isothermal-isobarico

La nucleación y el crecimiento del nanocrystal son dependientes de la cinética del sistema precursor bajo investigación¹¹. El crecimiento del núcleo es siempre activo porque todo el material transportado a la superficie es compatible con sus propiedades físicas y químicas. El proceso de crecimiento del núcleo es únicamente posible en la región de supersaturación. La nucleación y la fase de crecimiento en la región de la solución supersaturada esta por encima de los límites de nucleación y el crecimiento del cristal, que son dependientes con el grado de supersaturación. Sin embargo, la síntesis del nanocrystal con un límite critico termodinámico estable es en principio un proceso difícil de mantener

2.5 CARACTERIZACION DE LA NANOESTRUCTURA

Las propiedades de los nanomateriales son fuertemente dependientes de su composición, tipo, estructura de la superficie e interacción de interpartícula. Para conocer esto se requiere el uso de diferentes métodos microscópicos y espectroscópicos utilizados para investigación de nanoestructura que en el presente trabajo son brevemente descritos¹².

2.5.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD), es utilizado para caracterizar estructuras cristalinas de nanopartículas, el tipo cristalino¹³ y determinar el tamaño de cristal promedio. Este método microscópico utiliza la difracción de rayos X, sobre las nanopartículas en forma de polvo, por lo que es llamado difracción de polvo¹⁴. La difracción de polvo es analizada por longford y Lover (1996). Esta se basa en el principio de dispersión elástica de rayos x. Cuando un haz de rayos x cromático golpea sobre la muestra, el rayo la penetra y se obtiene difracción por el periodo de la estructura de un material cristalino, de acuerdo a la ecuación de Bragg, expresado por

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad [3]$$

Donde: n es un entero.
 λ es la longitud de onda de los rayos x
 d es el espacio entre los planos cristográficos.
 θ es el ángulo de incidencia.

El patrón de difracción generado por la interferencia constructiva de la dispersión de rayos x provee información cristográfica de los materiales. En el caso de los nanomateriales, la muestra puede ser en forma de polvo o como una película delgada que es expuesta a un haz de rayos x, donde el ángulo de incidencia es variable. Los difractogramas de rayos x son una serie de picos conformados de manera que sus valores son dados por la ley de Bragg. Las nanopartículas, menores a 100 nm muestran un apreciable ancho de sus líneas de difracción de rayos x.

El ancho de las líneas observadas es usado para estimar el tamaño promedio de los nanocristales. En el caso de partículas, el tamaño puede ser estimado de un simple pico de difracción. El tamaño de partícula/grano, D , es relacionado al ancho de línea de rayos x por la formula de Scherrer's

$$D = 0.9 \frac{\lambda}{\beta} \cos \theta \quad [4]$$

Donde: λ es la longitud de onda.
 θ es el ángulo de difracción.
 β es el ancho de (en radianes) la intensidad del máximo medio.

La distribución del tamaño de la partícula (si hay polidispersión y/o la presencia de fuerzas) proveen resultados para el tamaño de cristal (valor promedio) que son diferentes a los obtenidos por TEM.

2.5.2 Espectroscopia fotoelectrón de rayos X

La espectroscopia de fotoelectrón de rayos X (XPS), también conocida como espectroscopia de electrón para análisis químico (ESCA). Se basa en el efecto fotoeléctrico, en cuanto un fotón (rayos x en este caso) choca con la superficie de un material libera electrones que salen de la superficie con diferentes energías, esta técnica es capaz de proveer información del estado de oxidación, del ambiente químico próximo, de los contaminantes y las concentraciones atómicas¹⁵. El XPS de un espécimen es representado por un espectro que exhibe el flujo de emisión de electrones como una función de la energía vinculada (determinada por la energía cinética del electrón eyectado).

2.5.3 Microscopia electrónica

La microscopia electrónica surge como una herramienta muy poderosa para caracterizar el tamaño y morfología de materiales nanoestructurados¹⁶. Esta provee una imagen de los materiales en espacio directo. Sin embargo, la resolución de escala nanométrica provista por microscopia electrónica es altamente estable para imágenes de

nanomateriales. La microscopía electrónica utiliza electrones de energía de unos pocos miles de eV, (mil veces mas grande que la energía de un fotón visible de aproximadamente 2 a 3 eV).

Los dos principales métodos de microscopía electrónica descritos aquí son microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de escaneo (SEM). TEM es la microscopía electrónica análoga a la microscopía óptica de transmisión en cuanto al uso de un haz de electrones, en este caso se monitorean los electrones esparcidos a través de la muestra. Mientras que SEM se basa en un escaneo mediante un haz de electrones enfocado a través de la muestra.

2.5.4 Microscopía electrónica de escaneo (SEM)

Opera por escaneo magnético, un haz de electrones varia desde 1 kV a 40 kv de energía y cruza la superficie de la muestra en alto vacío. Los electrones inciden con una interacción inelástica en el material muestra, produciendo electrones secundarios. Se coloca cerca de la muestra un detector que rastrea y mide algunos de los electrones secundarios, así de esta de manera se construye una imagen de la muestra. La fuente del haz de electrones es de emisión térmica de calor o filamento.

Para obtener una muestra SEM es necesario que la muestra posea propiedades conductoras. El limite de resolución esta definido por el tamaño de la mancha del haz de electrones (puede ser tan pequeña como 1 nm), la sensibilidad de haz, y el campo de separación de los electrones secundarios.

2.5.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

TEM es una técnica poderosa que da muy buenas imágenes de resolución atómica. Este es similar al SEM pero trabaja por disparo de haz de energía (entre 100 y 500 kV) de electrones a través de la muestra. La técnica de imágenes incluye imágenes de campo brillante donde muchos electrones se dispersan fuera del detector y la transmisión muestra manchas brillantes; y las imágenes de campo oscuro donde el mínimo de electrones dispersados son desviados y dispersados. Los limites de resolución de las imágenes de resolución-atómicas son posibles con TEM aunque este es un proceso

complejo. Las muestras deben de ser delgadas para reducir la transmitancia y aumentar la múltiple dispersión.

2.5.6 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Es un modo de imagen de la microscopia electrónica de transmisión (TEM) permite tener una imagen de la estructura cristalográfica de la muestra en una escala atómica. HRTEM puede proveer información estructural con una mejor resolución¹⁷. En una baja resolución, las imágenes de contraste de amplitud puede ser usadas para observar la característica del material en un rango de 1 μm – 0.5nm¹⁸. Esta alta resolución es una herramienta invaluable para estudiar las propiedades a nanoescala en más materiales inorgánicos cristalinos, incluyendo cerámicas, semiconductores y metales, donde la posición de las columnas atómicas puede ser resuelta en zonas de bajo-índice¹⁹. Este tipo de microscopia es opuesta a la microscopia convencional, HRTEM no usa amplitudes para la formación de imágenes en su lugar se mide la interferencia en el plano imagen de los electrones. El requerimiento de la muestra para obtener una alta resolución, es que los espaciamientos pueden ser menores a 10 nm. Las imágenes de alta amplificación requieren una alta cantidad de electrones. La técnica, por si misma provee una muy limitada información química. Una manera de mejorar el experimento es calentándolo para tener una mínima cantidad de contaminantes que generen ruido y destruyan la imagen. Las dificultades con HRTEM es la formación de relieves en la imagen de fase constante. En las imágenes de contraste de fase, esto no es intuitivamente interpretable, como la imagen es influenciada por fuertes aberraciones por las lentes del microscopio.

2.6 CONCLUSIONES

Existen diversos métodos de síntesis que nos ofrecen la posibilidad de fabricar nanomateriales obteniendo como consecuencia diferentes resultados, en este caso particular se trataron solo tres métodos (por glicolato, precipitación química y solvotermal). Este último sirvió como parte de la ruta de síntesis de uno de los métodos utilizados, en este caso para el método por precipitación química. Esto quiere decir que es posible combinar los métodos de síntesis para permitirnos obtener otros resultados o incluso mejorar los resultados ya obtenidos. Sin embargo un solo método de síntesis

puede ofrecer diversos resultados esto es por que se puede variar cada uno de los parámetros que conforman al método, esto puede ser tanto en la concentración de los solventes, el tipo de agente precipitador, la temperatura, la misma ruta, el tiempo de estabilización química, etc. Y esto dará como resultado una modificación en la fase cristalina, la morfología, el tamaño, la distribución de las nanocristales, etc.

Así como existen diversos métodos de síntesis, también existen una gran variedad de métodos para caracterizar los nanomateriales, cada uno de estos nos permiten realizar el análisis de algún parámetro de las muestras obtenidas, es decir los rayos X permiten conocer la fase cristalina del material, las imágenes de TEM permiten conocer la estructura cristalina de la muestra a nivel atómico y esto a la vez nos permite conocer la morfología, la distribución de las nanopartículas, el tamaño de cristal, aunque existen otros métodos que ofrecen un mejor resultado como el HRTEM que nos da una mejor resolución de la estructura cristalina.

Finalmente, en los siguientes dos capítulos se hará la descripción de la ruta seguida en cada uno de los métodos de síntesis, así como de las modificaciones realizadas a cada uno de los parámetros que lo componen y finalmente la caracterización de las muestras obtenidas.

2.7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Brus, L.E; J. Chem. Phys.; 1983, 79, 5566
- [2] Henglein, A.; Chem. Rev.; 1989, 89, 1861
- [3] Fendler, J.H.: Chem. Rev.; 1987, 87, 877
- [4] Guozong Cao, *Nanostructures & Nanomaterials*.
- [5] Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5343.
- [6] Murray C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. *Annu. Rev. Mater.Sci.* **2000**, 30, 545.
- [7] Pamplin, B. R. *Crystal Growth*; Pergamon Press: New York, 1975.
- [8] Jiang, Y. Forced Hydrolysis and Chemical Co-Precipitation. *In Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials*; Wang, Z. L., Liu, Y., Zhang, Z., Eds.; Kluwer Academic: New York, 2003; p 59.
- [9] F. Cansell, B. Chevalier, A. Demourgues, J. Etourneau, C. Even, Y. Garrabos, V. Pessey, S. Petit, A. Tressaud and F. Weill, *J. Mater. Chem.* 8 (1998)

- [10] G. Demazcau, C.R. Acad. Sci. Paris, t. 2, Serie IIC. 685-692 (1999)
- [11] G. Demazeau, J.M. Mollet, C. Cros, A. Largeteau, J. Alloys and Compounds 262-263, 271-274 (1997)
- [12] Wang, Z. L., ed. *Characterization of Nanophase Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2000
- [13] For more details it is suggested Cullity, B. D. and Stock, S. R., *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd edition, Prentice Hall, Upper Saddke River, NJ, 2001
- [14] J. I., and Louër, D., *A comprehensive review of powder diffraction*, Powder Diffraction, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 131-234 (1996)
- [15] A good reference source for XPS is the three-volume-set handbook by Crist, B. V., *Handbook of Monochromatic XPS Spectra*, 3-Volume Set, John Wiley & Sons, New York, 2000
- [16] Heimendahl, M. V., *Electron Microscopy of Materials: An Introduction*, Academic Press, New York, 1980
- [17] D.J. Smith. *Reports Prog. Phys.* p 1513-1580. (1997)
- [18] P. Hirsch, et al, in: *Electron Microscopy of Thin Crystals*. Krieger, Malabar FLA. 1977
- [19] P.R. Buseck, J.M. Cowley, and L. Eyring. *High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*. Eds. Oxford University Press. New York. 1988
- [20] Philippe Knauth, Joop Schoonman, *Nanostructured Materials selected Synthesis Method, Properties and Applications*; Series Editor: Harry L. Tuller; Kluwer Academic Publishers.
- [21] Clemens Burda, Xiaobo Chen, Radha Narayanan, and Mostafa A. El-Sayed; *Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes* Chem. Rev. **2005**, 105, 1025-1102
- [22] A.E. Nielsen, *Kinetic of Precipitation*, Macmillan, New York, 1964
- [23] R. Williams, P.M. Yocom, and F.S. Stofko, *J. Colloid Interf. Sci.* **106**, 388 (1985)
- [24] Figure appeared in Guozong Cao, *Nanostructures & Nanomaterials*.
- [25] A. L. Smith, *Particle Growth in Suspensions*, Academic Press, New York, 1983
- [26] Zhong Lin Wang, *Nanostructures of zinc oxide*, materials today June 2004
- [27] Zhou Huijuan, *Optical and magnetic resonance properties of II-IV quantum dots*; Justus-liebig-Universitat giessen.

- [28] Hai Yan Xu, Hao Wang, Young Cai Zhang, Shu Wang, Mankang Zhu, Hui Yan; *Asymmetric Twinning Crystals of Zinc Oxide Formed in a Hydrothermal Process*; Crys. Res. Technol. 38, N° 6, 429-432, (2003).
- [29] A. K. Pradman, Kai Zhang, G. B. Loutts, U. N. Roy, Y Cui and A. Burger; *Structural and spectroscopic Characteristics of ZnO and ZnO:Er³⁺ nanostructures*; J. Physcondens Matter 16, 7123-7129 (2004)
- [30] Fiorenzo vectrone, John-Christopher Boger, John A. Capobianco, Adolfo Speghini, and Marco Bettinelli, *980 nm excited upconversion in an Er-doped ZnO-TeO₂ glass*, applied physics letters vol 80 num 10(2002) 1752-1754.
- [31] Gamelin, D. R., and Gödel, H. V., *Upconversion Processes in Transition Metal and Rare Earth Metal Systems*, *Top. Cur. Chem.* **214**, 1-56 (2001)
- [32] Knauth Philippe, Joopschoonman, *Nanostrutured Materials selected Synthesis Method, Properties and Applications*; Series Editor: Harry L. Tuller; Kluwer Academic Publishers.
- [33] U. Ozgur, Ya. I. Alivoc, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dugan, V. Avrutin, S. J. Cho, and Morkoc, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, J. Of Appl. Phy. 98. 041301 (2005).
- [34] Lin Wang Zhong; *Nanostructures of zinc oxide*; material today June 2004.
- [35] Nick S. Norberg and Daniel R. Gamelin, *Influence of surface modification on the luminescence of colloidal ZnO nanocrystals*, J. Phys Chem. (2005).

CAPITULO III

Síntesis de nanocristales de ZnO:Er³⁺

- 3.1 INTRODUCCION.
- 3.2 FABRICACION DEL ACETATO DE ZINC.
- 3.3 MÉTODO DE SÍNTESIS POR GLICOLATO: Proceso experimental
- 3.4 MÉTODO DE SÍNTESIS POR GLICOLATO: Datos experimentales
- 3.5 MÉTODO POR PRECIPITACION QUIMICA: Proceso experimental
- 3.6 MÉTODO POR PRECIPITACION QUIMICA: Datos experimentales
- 3.7 CONCLUSIONES
- 3.8 BIBLIOGRAFIA.

3.1 INTRODUCCION

En este capítulo se analizará el proceso experimental llevado a cabo para la fabricación de nanomateriales por los métodos de síntesis utilizados, es decir el método por glicolato y por precipitación química. También se hace la descripción de la ruta llevada para cada uno de los métodos, así como las diferentes modificaciones que se hicieron para obtener el mejor material, primeramente se inicia el análisis con los resultados obtenidos con el método por glicolato y posteriormente el método por precipitación química.

3.2 FABRICACION DEL ACETATO ZINC

Primeramente se fabricó el acetato de zinc tomando como material precursor al óxido de zinc, este proceso se siguió para ambos métodos. El proceso seguido es el siguiente: Primeramente se puso el ZnO bajo agitación constante en agua destilada y se agregó ácido acético como solvente para disolver y poder separar la molécula de oxígeno del ZnO. Este proceso se siguió hasta obtener una mezcla homogénea y poder completar la reacción química y poder así finalmente obtener el acetato de Zinc, que será nuestro material precursor en los siguientes métodos de síntesis. Este proceso siguió dos rutas, la primera fue a temperatura ambiente y la segunda calentándolo, los resultados finales no mostraron ningún cambio ante esta modificación, por lo que la síntesis se realizó a temperatura ambiente.

3.3 MÉTODO DE SINTESIS POR GLICOLATO: Proceso experimental

El proceso de síntesis de nanomateriales se llevó de la siguiente forma:

- I. Se disuelve la sal de Erblio en agua destilada bajo agitación constante.
- II. El dopante disuelto se mezcla con el acetato de zinc bajo agitación constante.
- III. Se agrega etilenglicol para evitar que las partículas de ZnO se junten entre sí.
- IV. El compuesto mezclado se somete a temperatura constante para evaporar el fluido hasta obtener un polvo blanco y un poco rosa debido al ión de Er³⁺.
- V. Ahora pasa al proceso de secado aumentando la temperatura.
- VI. En un mortero se muele el polvo obtenido hasta tener un polvo más fino.

VII. Finalmente se somete al proceso de calcinado para eliminar los materiales orgánicos, como son los residuos de los ácidos y del etilenglicol, además el material pasa a un proceso de cristalización.

La figura 3.1 muestra una grafica de la ruta de síntesis para este método.

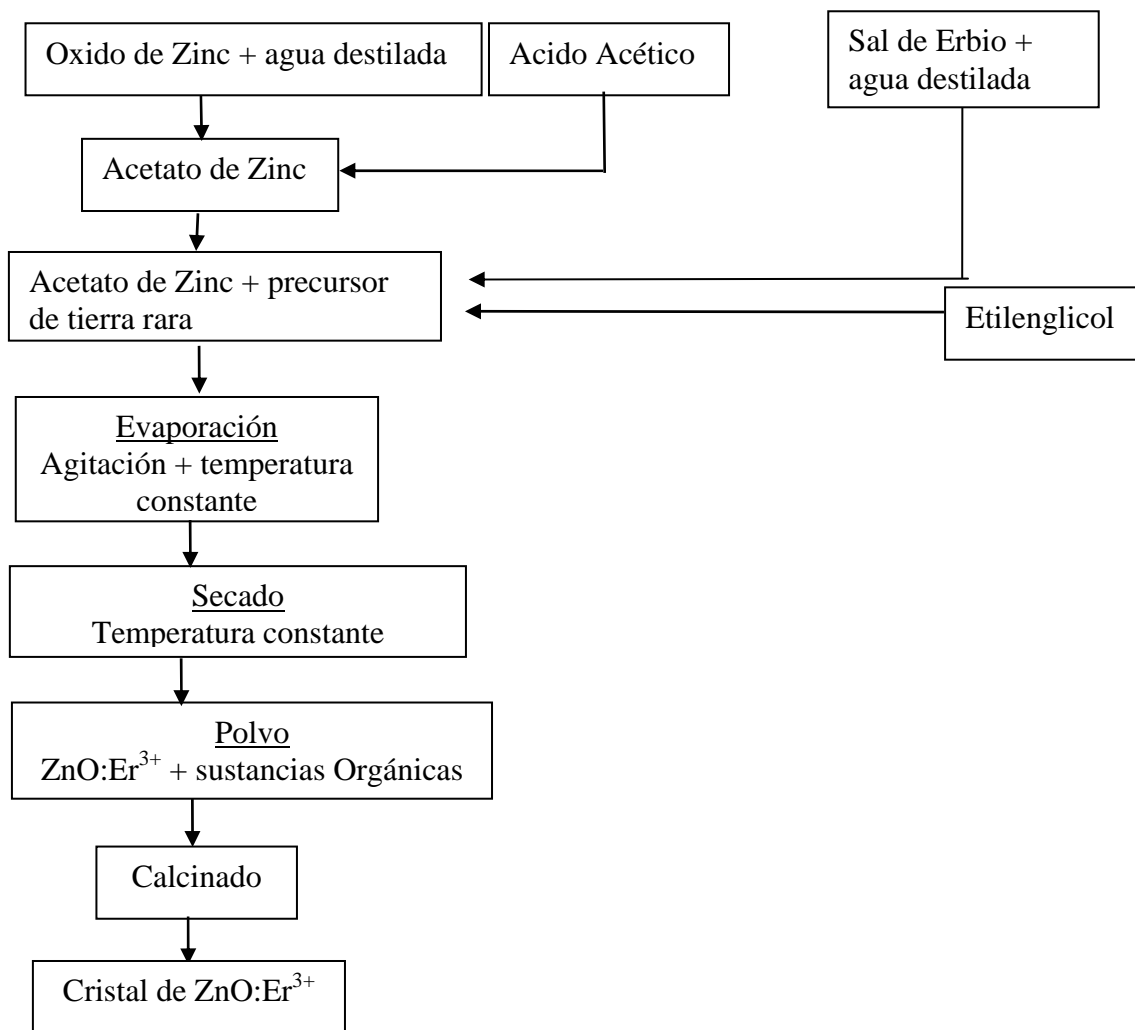


Figura 3.1. Ruta de síntesis para el método del glicolato

3.4 METODO DE SINTESIS POR GLICOLATO: Datos experimentales

La tabla 1 muestra la composición química de cada una de las muestras obtenidas, el proceso se fue refinando hasta obtener una muestra que mostrara el mejor resultado (los resultados se analizan en el capítulo IV). Las variaciones realizadas a cada una de las muestras es en cuanto a la concentración de etilenglicol, ácido acético (para la

sintetización del acetato del Zinc), agua destilada, la concentración de dopante, así como también la temperatura, las etapas de calcinado y el tiempo de total de calcinado, esto ultimo se analiza en las tablas posteriores.

	% de dopante	Agua destilada para ZnO (ml)	Agua destilada para Er ³⁺ (ml)	Acido acético (ml)	Etilenglicol (ml)
GM1	0.2	100	50	2.8	1
GM2	0.5	100	50	2.8	1
GM3	0.5	100	50	1.4	0
GM4	0.5	100	50	1.4	4
GM5	1.0	100	50	1.4	1.5
GM6	1.0	50	25	1.4	0.5
GM7	1.0	50	25	1.4	4
GM8	1.0	50	25	1.4	4
GM9	1.0	50	25	1.4	0.5
GM10	1.0	50	25	0.7	1.5
GM11	1.0	50	25	0.7	2
GM12	1.0	50	25	0.7	6
GM13	1.0	50	25	0.7	4
GM14	1.0	50	25	0.7	4

Tabla 1. Datos de las muestras preparadas bajo la síntesis por glicolato.

Después de haber sintetizado las muestras pasaban a la etapa de calcinado, después de haber experimentado con varios modelos de calcinado se resumen a los tres que mejores resultados presentaron. La tabla 2 muestra el primero, el cual esta formada por seis etapas y llegando a su ultima a una temperatura máxima de 1150 °C, esta temperatura fue la mejor ya que a temperatura menores el material no mostraba una emisión favorable. Esto debido a que los materiales orgánicos aquí utilizados requieren de altas temperaturas para su eliminación total y uno de ellos es el etilenglicol que requiere por encima de los 600 °C.

Rampas de calcinado 3				
Rampa	T. Inicial (°C)	T. Final(°C)	Tiempo-Rampa(min)	Tiempo-Reposo(hr)
1	40	300	50	3
2	300	600	60	5
3	600	800	40	3
4	800	1000	40	3
5	1000	1100	20	2
6	1100	1150	10	2
Tiempo total de calcinado				21 hr 40 min

Tabla 2. Primer modelo de calcinado.

Con el motivo de reducir el tiempo de calcinado, ya que al exponer la muestra durante muchas horas produce una aglomeración en las nanopartículas, se redujo el número de rampas manteniendo una temperatura elevada (1100 °C), esto disminuyó el tiempo de calcinado pero como consecuencia también disminuyó la amplitud de la emisión como se verá en el capítulo IV. La tabla 3 muestra el segundo modelo de calcinado, se observa la eliminación de 2 etapas reduciendo el tiempo en 5 horas algo bastante favorable.

Rampas de calcinado 5				
Rampa	T. Inicial (°C)	T. Final(°C)	Tiempo-Rampa(min)	Tiempo-Reposo(hr)
1	40	300	50	2
2	300	600	60	6
3	600	1000	80	1
4	1000	1150	30	4
Tiempo total de calcinado				16 hr 40 min

Tabla 3. Segundo modelo de calcinado.

La tabla 4 muestra el último de los modelos de calcinado que se realizaron, aquí se disminuyó a solo dos etapas, la primera corresponde a 600 °C, esta etapa es para eliminar toda la materia orgánica, y la segunda etapa (1150 °C) es para la cristalización del material. En este modelo se redujo considerablemente el tiempo de calcinado siendo solamente de solo 8 horas y 40 minutos eliminando de esta manera 13 horas de calcinado con respecto al primer modelo, sin embargo esto trajo la misma consecuencia que en el modelo anterior una disminución en la amplitud de la emisión (capítulo IV).

Rampas de calcinado 6				
Rampa	T. Inicial (°C)	T. Final(°C)	Tiempo-Rampa(min)	Tiempo-Reposo(hr)
1	40	600	110	1
4	600	1150	110	4
Tiempo total de calcinado				8 hr 40 min

Tabla 4. Tercer modelo de calcinado.

3.5 MÉTODO POR PRECIPITACION QUÍMICA: Proceso experimental

El proceso experimental para el método por precipitación química es el siguiente:

- I. Se disolvió la sal de erbio en agua destilada bajo agitación constante.
- II. Bajo agitación constante se mezcla el acetato de zinc con la sal de erbio.

- III. Inicia el proceso de precipitación química cambiando el PH de la mezcla mediante una sustancia acida, en este caso con hidróxido de amonio (NH₃). El proceso se hizo bajo goteo constante hasta la sedimentación del material.
- IV. Durante 24 horas se deja en reposo el precipitado para que el proceso químico se estabilice y se complete.
- V. Entra a la etapa por síntesis hidrotermal. Se introduce el material precipitado en un autoclave a temperatura constante durante 24 horas.
- VI. Después es lavado con alcohol etílico absoluto, para retirar las impurezas.
- VII. Se pasa a la etapa de secado para retirar los residuos del alcohol, esto por un lapso de 24 horas a temperatura constante.
- VIII. Este material se muele en el mortero para obtener un polvo mas fino.
- IX. Pasa a la etapa del calcinado para eliminar el excedente de residuos orgánicos y obtener la fase cristalina.

La figura 3.2 muestra de la ruta seguida para el proceso de precipitación química.

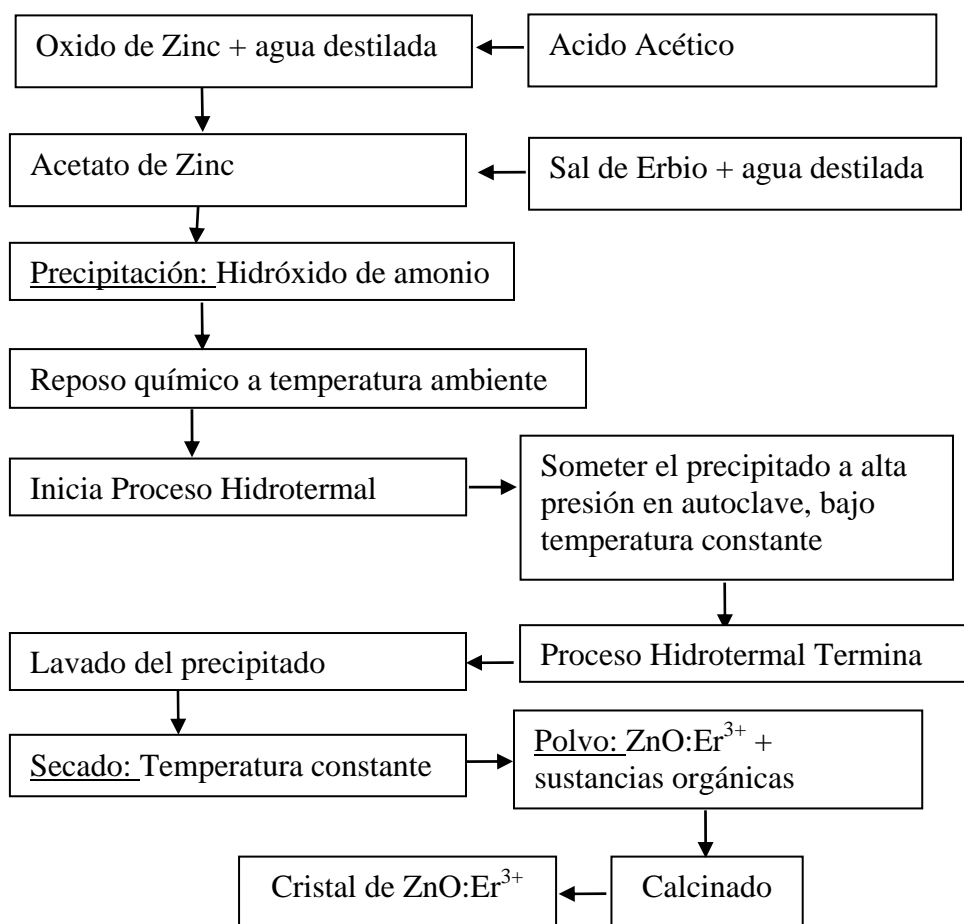


Figura 3.2. Ruta seguida para el proceso de precipitación química.

3.6 SINTESIS POR PRECIPITACION QUIMICA: Datos experimentales

La tabla 5 muestra los datos de los compuestos químicos utilizados, así como la cantidad de cada uno de estos. En este caso el proceso se fue refinando como en el caso del método por glicolato hasta obtener resultados favorables.

	% de dopante	Agua destilada para ZnO (ml)	Agua destilada para Er ³⁺ (ml)	Acido acético (ml)	P.H
PM1	1.0	200	50	2.0	9.4
PM2	1.0	100	30	1.7	9.4
PM3	1.0	100	30	1.7	9.4
PM4	0.5	200	50	2.0	9.4
PM5	1.0	200	50	2.0	9.4
PM6	0.5	100	30	1.7	9.4
PM7	0.5	100	30	1.7	9.4
PM8	1.0	100	30	1.7	7.0
PM9	1.0	100	30	1.7	10.82

Tabla 5. Datos de las muestras preparadas con la síntesis de precipitación química.

Después de obtener los nanomateriales se procedió a buscar un modelo de calcinado que permitiera tener resultados favorables, en este caso también se resumió a tres modelos que serán mostrados a continuación. El primero de ellos se muestran en la tabla 6 con una sola etapa de calcinado y con un tiempo de total de 5 horas con 42 minutos, es importante mencionar que este método muestra una gran ventaja, las temperaturas de calcinado son muy bajas lo que permite reducir el tiempo de calcinado.

Rampas de calcinado 1				
Rampa	T. Inicial (°C)	T. Final(°C)	Tiempo-Rampa(min)	Tiempo-Reposo(hr)
1	40	350	62	4
Tiempo total de calcinado				5 hr 2 min

Tabla 6. Primer modelo de calcinado para la síntesis por precipitación química.

La tabla 7 muestra el segundo modelo de calcinado que consistía en dos etapas, una primera para eliminar los materiales orgánicos y una segunda para un proceso de cristalización. En esta segunda se aumento el tiempo de calcinado a 1 hora con 10 minutos además de aumentar la temperatura a 400 °C. Con este segundo modelo se obtuvo un mejor resultado en cuanto a la emisión de la fluorescencia, mostrado en el capítulo IV.

Rampas de calcinado 2				
Rampa	T. Inicial (°C)	T. Final(°C)	Tiempo-Rampa(min)	Tiempo-Reposo(hr)
1	40	300	52	4
2	300	400	20	1
Tiempo total de calcinado				6 hr 12 min

Tabla 7. Segundo modelo de calcinado para la síntesis por precipitación química.

Por ultimo se tiene el tercer modelo mostrado en la tabla 8. Se muestra una sola etapa de calcinado con un aumento en la temperatura a 500 °C. El capitulo siguiente muestra que este fue el mejor modelo de calcinado obtenido.

Rampas de calcinado 3				
Rampa	T. Inicial (°C)	T. Final(°C)	Tiempo-Rampa(min)	Tiempo-Reposo(hr)
1	40	500	82	4
Tiempo total de calcinado				5 hr 22 min

Tabla 8. Tercer modelo de calcinado para la síntesis por precipitación química.

3.7 CONCLUSIONES

Como se menciono anteriormente un método de síntesis permite una gran variedad de resultados al modificar algún parámetro de este, como se observo a lo largo de este capitulo. Se fue refinando cada uno de los métodos, esa decir modificando la concentración de agentes precipitantes, temperatura de calcinado, tiempo de estabilización química, etc. hasta poder obtener resultados favorables. Sin embargo se verificara en el capitulo IV, cuando se analicen los resultados que no siempre todo es tan favorable. Esto fue muy claro con el método por glicolato, este método debido a sus compuestos químicos necesita temperaturas mas elevadas para eliminar todo la materia orgánica trayendo como consecuencia que las nanoparticulas se aglomeren. Al pretender disminuir el tiempo de calcinado para reducir este fenómeno ocasiono que la emisión fuera afectada ocasionando una disminución en la intensidad de la emisión.

3.8 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Eric W. Seelig, Betty Tang, Alexey Yamilov, Hui Cao, R. p. H. Chang; *Self-assembled 3D photonic crystals from ZnO colloidal spheres; Mat. Chem. And Phy.* 80, 257-263, (2003)

- [2] Jiechao Ge, Bo Tang, Linhai Zhuo, Zhiqiang Shi; *A rapid hydrothermal route to sisal-like 3D ZnO nanostructures via the assembly of CTA⁺ and Zn(OH)₄²⁻: growth mechanism and photoluminescence properties*; *Nanotechnology* 17, 1316-1322, (2006)
- [3] Hai Yan Xu, Hao Wang, Young Cai Zhang, Shu Wang, Mankang Zhu, Hui Yan; *Asymmetric Twinning Crystals of Zinc Oxide Formed in a Hydrothermal Process*; *Crys. Res. Technol.* 38, N° 6, 429-432, (2003).
- [4] Tamar Andelman, Yintan Gong, Mark Polking, Ming Yin, Igor Kuskovsky, Gertrude Neumark and Stephen O' Brien; *Morphological control and photoluminescence of zinc oxide nanocrystals*; *J. Phys. Chem. B* 109, 14314-14318, (2005)
- [5] Ana Milena Cruz, Humar Avila, Jorge Enrique Rodríguez-Paez, Miriam Susana Castro; *Síntesis de cerámicos de ZnO dopados con praseodimio y cobalto*; *Mat. Res.* Vol 6, N° 2, 211-217, 2003
- [6] Jun Zhang, Ling-Dong Sun, Xiao-Cheng Jing, Chun-Sheng Liao, and Chun-Hua Yan; *Shape evolution of one-dimensional single-crystalline ZnO nanostructures in a microemulsion system*; *Cry. Growth & Desing*, Vol 4., N° 2, 309-313, (2004).
- [7] Hui Zhang, Deren Yang, Shenz Long Li, Xiang Yang, Yujie Ji, Jin Xu, Duanlin Que; *Controllable growth of ZnO nanostructures by citric acid assisted hydrothermal process*; *Mat. Lett.* 59, 1696-1700, (2005)
- [8] Ky Kanade, B. B. Kale, R. C. Aiyer, B. K. Das; *Effect of solvents on the synthesis of nano-size zinc oxide and its properties*; *Mat. Res. Bull.* (2005).

CAPITULO IV

Caracterización estructural y de la conversión hacia arriba de nanocristales de ZnO:Er³⁺

- 4.1 INTRODUCCIÓN.
- 4.2 DIFRACCION DE RAYOS X DE NANOCRISTALES DE ZnO:Er³⁺
- 4.3 CARACTERIZACION MORFOLOGICA DE LOS NANOCRISTALES
(SEM Y TEM)
- 4.4 PROPIEDADES LUMINISCENTES DE LOS NANOCRISTALES DE
ZnO:Er³⁺
 - 4.4.1 Fluorescencia de nanocristales de ZnO:Er³⁺
- 4.5 CONCLUSIONES
- 4.6 BIBLIOGRAFIA.

4.1 INTRODUCCIÓN

Este capítulo muestra los resultados experimentales, así como el análisis de estos. El análisis que se realiza es en cuanto a la estructura cristalina y morfología mediante difracción de rayos x y las imágenes de TEM. También se analiza la fluorescencia emitida por los nanocristales, esto se realiza tanto para las muestras preparadas con el método por glicolato y con el método por precipitación química.

4.2 DIFRACCION DE RAYOS X DE NANOCRISTALES DE ZnO:Er³⁺

En esta primera sección se muestran los resultados experimentales de la difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) para las muestras preparadas con el método por glicolato, así como con el método por precipitación química. Se iniciara el análisis de los resultados experimentales con las muestras preparadas por el primer método mencionado anteriormente para finalizar con las muestras por precipitación química.

La figura 4.1 muestra difractogramas correspondientes a las muestras de ZnO:Er³⁺ preparadas con el método por glicolato, con el 1% de Er³⁺, 4 ml de etilenglicol y con diferentes tiempos de calcinado. Los XRD muestran que la fase cristalina del ZnO pertenece a la estructura de una wurtzite (forma hexagonal) en correspondencia con el estándar JCPDS 36-1451. Primeramente se puede observar como la fase cristalina no mostró cambios al variar la temperatura así como al variar el tiempo de calcinado, por lo que la temperatura no afecta a la fase cristalina del ZnO:Er³⁺, sin embargo algo que si esta ocurriendo es la aparición de algunos picos de difracción que no pertenecen a la fase cristalina del ZnO. Estos picos adicionales de difracción pertenecen a la estructura cristalina del Trióxido de Erblio (Er₂O₃) y están en correspondencia con el estándar JCPDS 70-0777. Esto significa que en algún momento del proceso se produce la cristalización del Er₂O₃ en forma separada, es decir hay una separación de las dos fases, esto es conocido como segregación. Esto se debe a que los iones de Er³⁺ son excluidos de la nucleación inicial y son cristalizados en forma separada a la estructura del ZnO durante el crecimiento.¹ Por supuesto, es probable que haya iones de Er³⁺ que se encuentren dentro de la estructura cristalina del ZnO. Si consideramos que la incorporación de los iones de Er³⁺ durante el crecimiento aparente del ZnO es isotropico, es probable que la fase separada se encuentre en la superficies del

nanocrystal. Es decir, una nanopartícula con núcleo de ZnO:Er³⁺ y un recubrimiento de Er₂O₃.^{1,2}. Sin embargo, aunque en el presente trabajo no se realizó una variación en la concentración del dopante, esta concentración de iones pueden producir una modificación en la estructura cristalina en el material matriz³. Este fenómeno se ha observado en diferentes materiales cristalinos^{3,4,5}

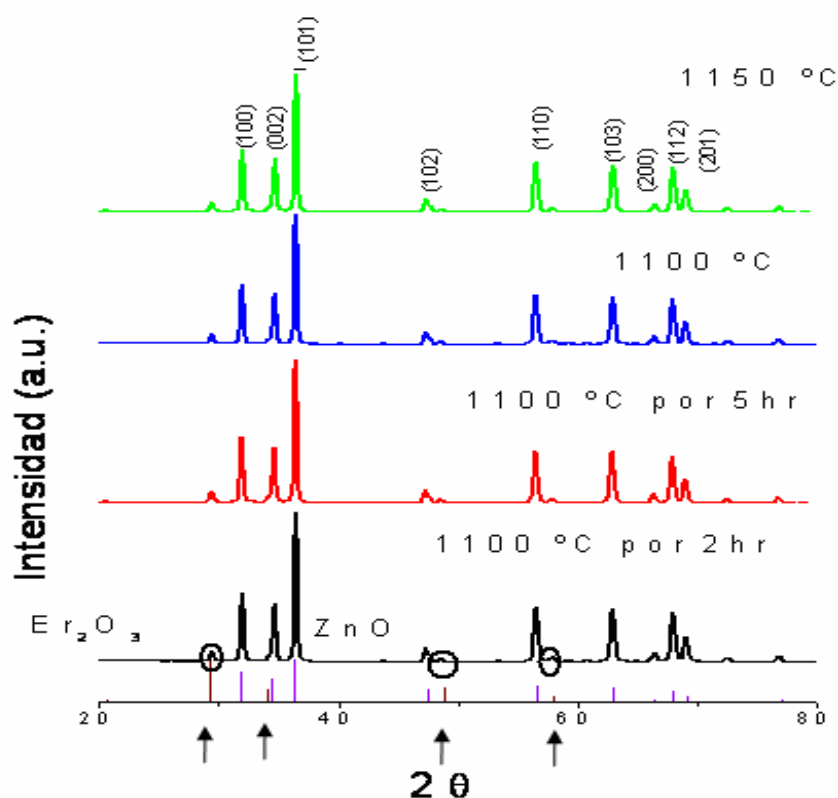


Figura 4.1 Rayos X de un cristal de ZnO:Er³⁺ obtenidos con el método por glicolato
 * Los picos de difracción señalados representan los puntos donde está segregado el Er³⁺

La figura 4.2 muestra los difractogramas de rayos X para las muestras obtenidas con el método por precipitación química. En este caso, las muestras fueron dopadas con el 1% de Er³⁺. La figura 4.2a fue calcinada a 500 °C y la figura 4.2b no fue calcinada. Se puede observar que en ambos casos la estructura cristalina es del tipo wurtzite (forma hexagonal), es decir, la fase cristalina también se conserva después del calcinado. Esto nos dice que sin importar el método por el cual sea sintetizado este material, el no calcinar o calcinar a diferentes temperaturas el material no presenta cambios en cuanto a su fase cristalina. Sin embargo, algo que es interesante observar es que este método de precipitación no permite la segregación del dopante (Er³⁺) como ocurre en el método anterior. De acuerdo a estos resultados experimentales podemos concluir que es la

temperatura de calcinado la que promueve la segregación de los iones de Er. Esto es, la segregación ocurre a 1000 °C (glicolato) pero no a 500 °C (precipitación).

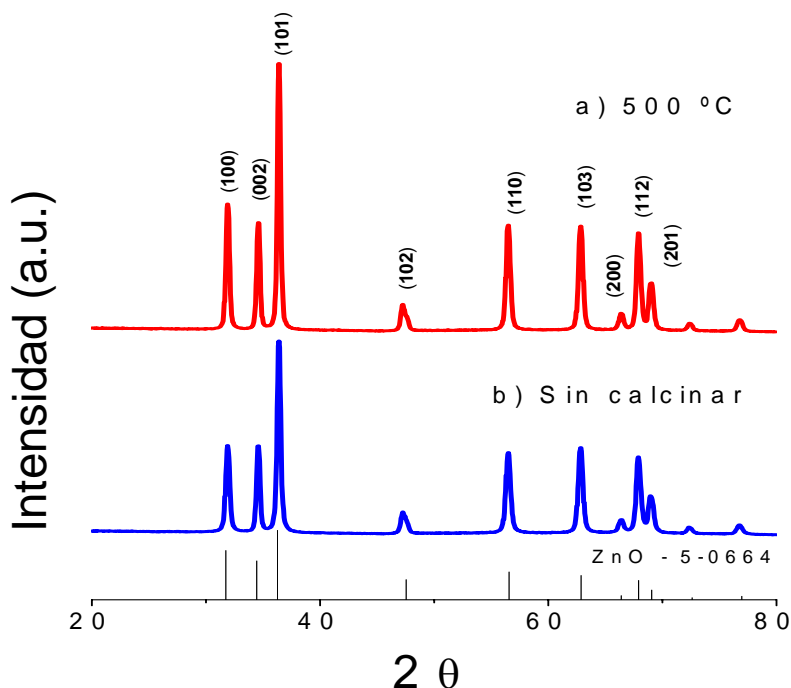


Figura 4.2 Difracción de Rayos X de nanocristales de ZnO:Er³⁺ fabricado por el método de precipitación química. a) calcinada a 500 °C. b) sin calcinar

4.3 CARACTERIZACION MORFOLOGICA DE LOS NANOCRISTALES (SEM Y TEM).

En esta sección se analizan las imágenes de TEM obtenidas de los nanocristales de ZnO:Er³⁺. Al igual que en la sección anterior se realiza primeramente el análisis de las muestras preparadas con el método por glicolato para posteriormente proseguir con las muestras preparadas por precipitación química

La figura 4.3 corresponde a un cristal fabricado con el método por glicolato. Este cristal corresponde a una muestra de ZnO con el 1% de Er³⁺, 4 ml de etilenglicol y calcinados a una temperatura 1150 °C. De las imágenes de TEM como la que se muestra en la figura 4.3 primeramente se puede estimar un tamaño promedio de los cristales el cual es de aproximadamente de 100 nm de diámetro. En cuanto a su morfología, se puede decir que el cristal tiene forma cuasi-nanoesferica aunque la definición de esta es algo irregular. Además de que se puede observar como estas partículas forman un fuerte

aglomeramiento entre ellas como se muestra en la imagen de TEM de la figura 4.4. Esto es causado por la elevada temperatura de calcinado.

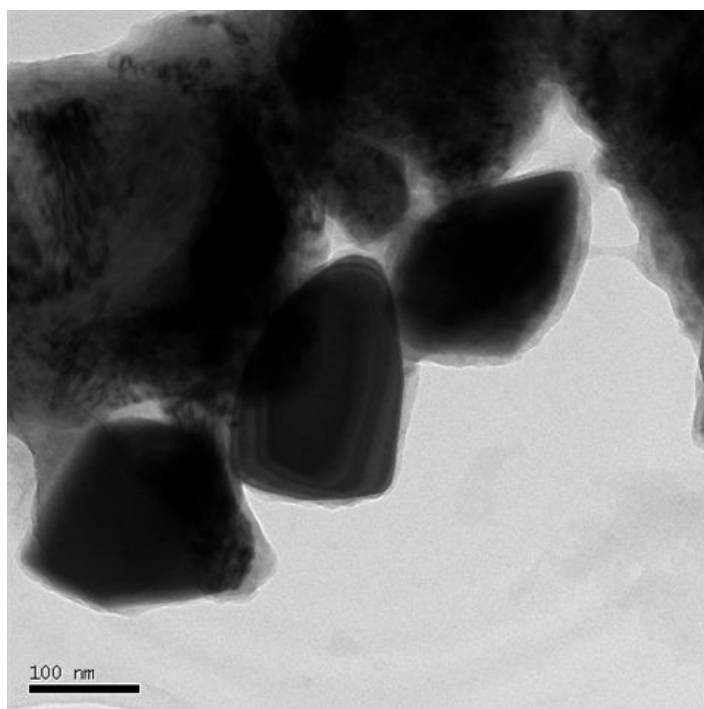


Figura 4.3 Cristal de ZnO:Er³⁺ fabricado con el método por glicolato.

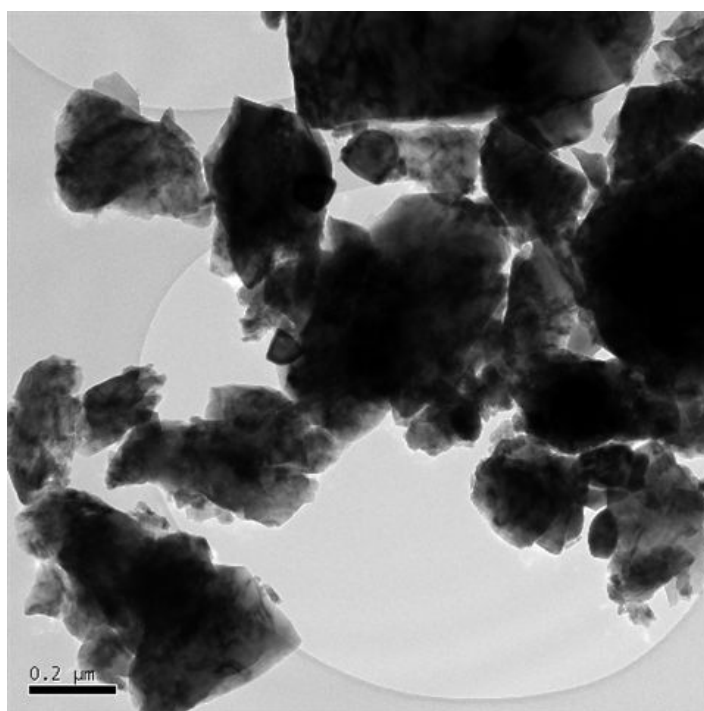


Figura 4.4 Nanocristales de ZnO:Er³⁺ aglomerados.

En cuanto a las muestras fabricadas con el método por precipitación química se tienen primeramente las imágenes de TEM mostradas en la figura 4.5, y 4.6. Este nanocristal contiene el 1 mol % de Er³⁺, calcinados a una temperatura de 500 °C. En cuanto al tamaño promedio estimado de los nanocristales mostrados en esas figuras es de aproximadamente 20 nm. En este caso, la morfología varía un poco ya que se tienen tanto nanobarras y nanoesferas aunque las primeras en un porcentaje muy bajo menor al 10%. En cuanto a la distribución de las nanopartículas se tiene que son más uniformes y no presentan aglomeración como con el método por glicolato. Esto es porque este método permite que el calcinado sea dado a temperaturas mucho más bajas, con lo que se reduce la ruta de calcinado por muchas más horas.

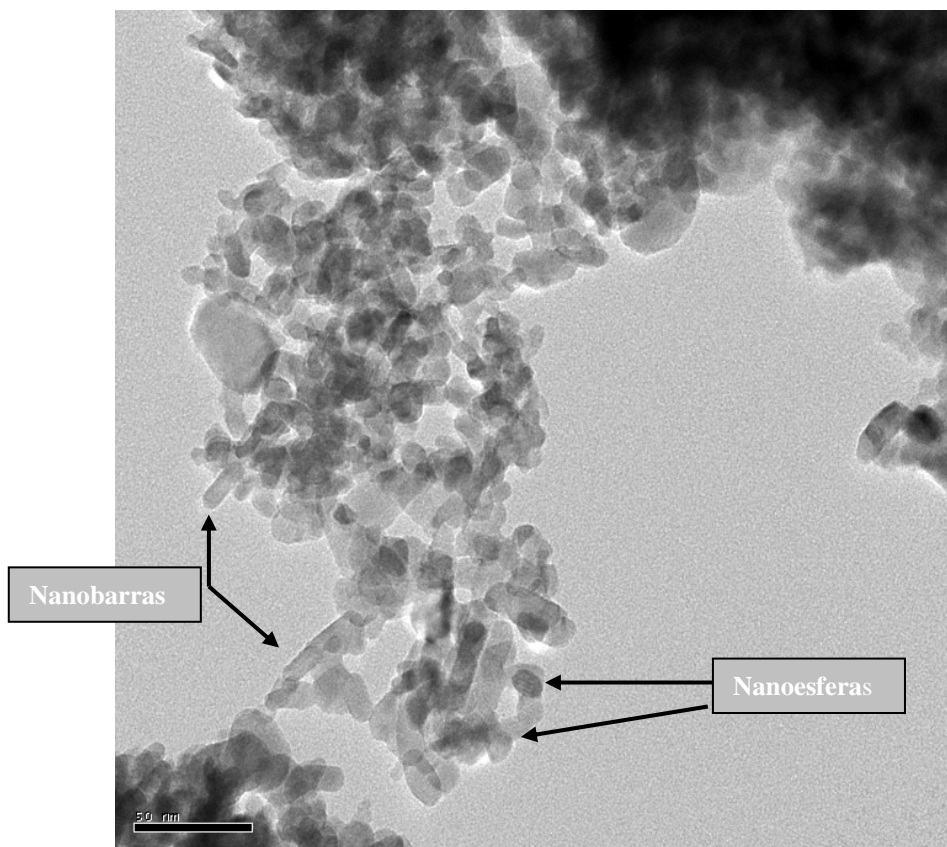


Figura 4.5 Cristales de ZnO:Er³⁺ fabricados con el método por precipitación química.

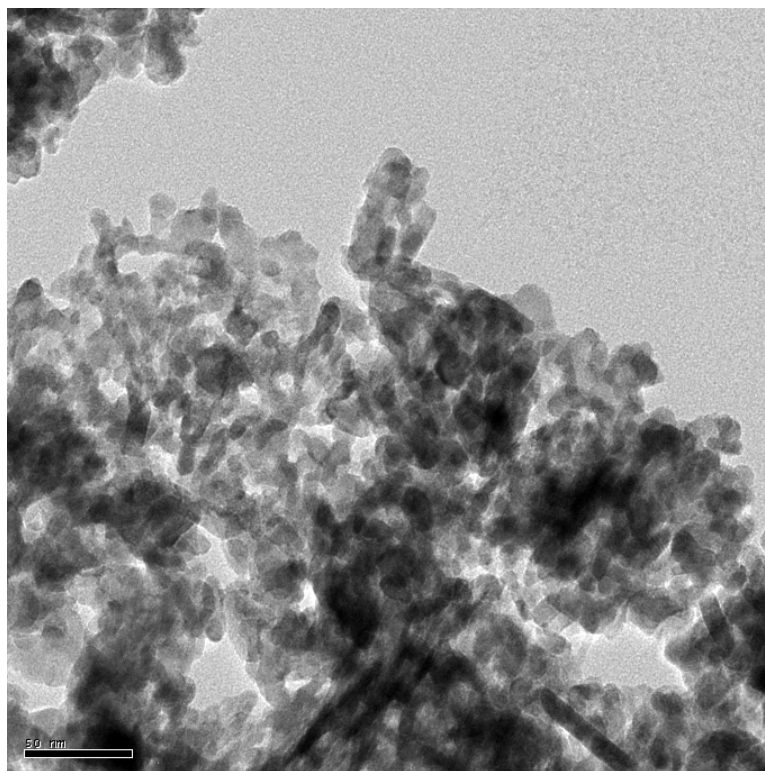


Figura 4.6 Cristales de ZnO:Er³⁺ fabricado con el método por precipitación química.

Las nanopartículas obtenidas por ambos métodos muestran resultados bastantes diferentes tanto en la distribución de las nanopartículas, su morfología, así como en el tamaño promedio de estas. Primeramente se tiene que a causa de la temperatura el aglomeramiento es mas notable en las partículas fabricadas por el método de glicolato que por el segundo método, lo cual se puede comparar en las figuras 4.4 y 4.5. Además, este efecto no permite apreciar de manera clara la morfología de los nanocristales con el primer método de síntesis como se muestra en la 4.3. En cuanto al tamaño promedio de los nanocristales los resultados experimentales muestran también una gran diferencia, de manera que la razón entre las nanopartículas fabricadas con el primer método contra el segundo método es de aproximadamente 5 veces mayor, por lo que si se desea cristales mas pequeños el segundo método es ideal.

Como una conclusión parcial, se puede decir que el segundo método permite manejar el diseño de una morfología mas definida (como en este caso en forma de nanobarras y nanoesferas). Una de las ventajas con el segundo método es que las temperaturas de calcinado son mas bajas lo que permite poder controlar el tamaño de los nanocristales. Se obtuvo un tamaño bastante aceptable (aproximadamente 20 nm), por lo que si se

buscan cristales de tamaño muy pequeños este método permite lograrlo. Sin embargo todavía falta el análisis de la emisión que será tratada en la siguiente sección para poder emitir una conclusión mas concreta entre las ventajas de un método y el otro.

4.4 PROPIEDADES LUMINISCENTES DE LOS NANOCRISTALES DE ZnO:Er³⁺

El ZnO es el único material que presenta propiedades semiconductoras y piezoeléctricas a la vez lo que permite aplicaciones muy variadas como transistores de efecto de campo⁶, sensores de gas ultrasensible⁷, nanoresistores⁸, láser UV⁹, diodos emisores de luz¹⁰, celdas solares¹¹, etc. A demás, es uno de los materiales que mas diversidad morfológica presentan: nanoprisma¹², elipsoidal¹³, bipiramidal¹⁴, nanoesferas¹⁵, nanoalambres^{16, 17, 18, 2}, nanotubos^{19, 20, 21}, nanopartículas^{22, 23}, etc. La morfología de la partícula es influenciada por diversos parámetros^{24,25}, entre ellos la concentración y tipo de agentes de precipitación²⁸. Por ejemplo, al utilizar trioctylamine se producen nanotubos¹¹, utilizando 1-hexadecanol se producen nanotriángulos, con 1-octadecene se producen nanopartículas esféricas y con KOH se producen prismas. Es decir, el tamaño y morfología depende del método de preparación²⁸.

El ZnO tiene una emisión característica en el UV centrado en 390 nm. Si la partícula es menor a 10 nm, el pico se corre hacia el UV (por el efecto de confinamiento), pero si la partícula es mayor a 10 nm la emisión permanece en 390 nm. La emisión UV se genera por la recombinación libre de excitones (electrón-hueco)^{29, 30}. Puede ocurrir que esta emisión sea muy baja, pero presente una emisión alta centrada en el verde (520 nm), producida por vacancias de oxígeno en o cerca de la superficie de la estructura³¹. Algunas veces presenta emisión naranja (620 nm) producida por el exceso de oxígeno en el interior de la estructura. Estas bandas visibles son defectos y dependen de las condiciones de síntesis.

4.4.1 Fluorescencia de nanocristales de ZnO:Er³⁺

En el capítulo I se menciona que las principales bandas de emisión en el visible del ión de Er³⁺ son la banda roja y la banda verde. La fluorescencia obtenida por emisión hacia arriba con excitación en 962 nm para la transmisión $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ fue observada a

simple vista. El mecanismo de conversión hacia arriba se mostró en la figura 1.3 del capítulo I. Parte de la población en el nivel $^4I_{11/2}$ decae en forma no radiativa al nivel $^4I_{13/2}$.

La figura 4.7 muestra la señal de conversión hacia arriba de algunas muestras fabricadas con ZnO:Er³⁺ y sintetizadas con el método por glicolato, con el 1% mol de Er³⁺, 4 ml de etilenglicol. Todas estas muestras fueron preparadas de la misma manera, como se mostró en el capítulo III. En esta figura, se muestra la dependencia de la señal emitida como función del tiempo de calcinado. En este caso se varió el tiempo de la última etapa de calcinado, siendo la temperatura máxima de 1150 °C. El tiempo se varió desde cero horas hasta un máximo de 4 horas. La banda de emisión que se observó a simple vista fue la roja asociada a la transición $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Con menor intensidad se observa la banda de emisión verde asociada a la transición $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Esto último es por que las transiciones en el ión de Er³⁺ para la emisión roja son más probables que para la emisión verde, la causa es por que existen dos rutas que generan la banda de emisión roja dadas por CR y ET, aunque es importante volver a mencionar que al incrementar la concentración de iones aumenta el CR ocasionando que aumente la emisión roja³, mientras que la banda de emisión verde solo se produce por ET. Se observa que conforme se aumenta el tiempo de calcinado la fluorescencia también aumenta. Este resultado es interesante si se toma en cuenta que a mayor tiempo de calcinado se observa mayor segregación de Er₂O₃, como se mostró anteriormente en el análisis de la difracción de rayos X. Típicamente la banda roja emitida por los iones de Er³⁺ soportados en una matriz esta formada por dos picos (~650 y 680 nm) aun en estructuras cristalinas como YAG, Y₂O₃ y ZrO₂.^{3,5,32} La estructura que presenta la banda roja en nuestros resultados experimentales sugiere que la emisión no proviene del ión libre (soportado en una matriz) sino de la fase segregada Er₂O₃. Estos resultados están en correspondencia con algunos resultados reportados en la literatura donde se indica una emisión similar asociada a óxido de erbio³².

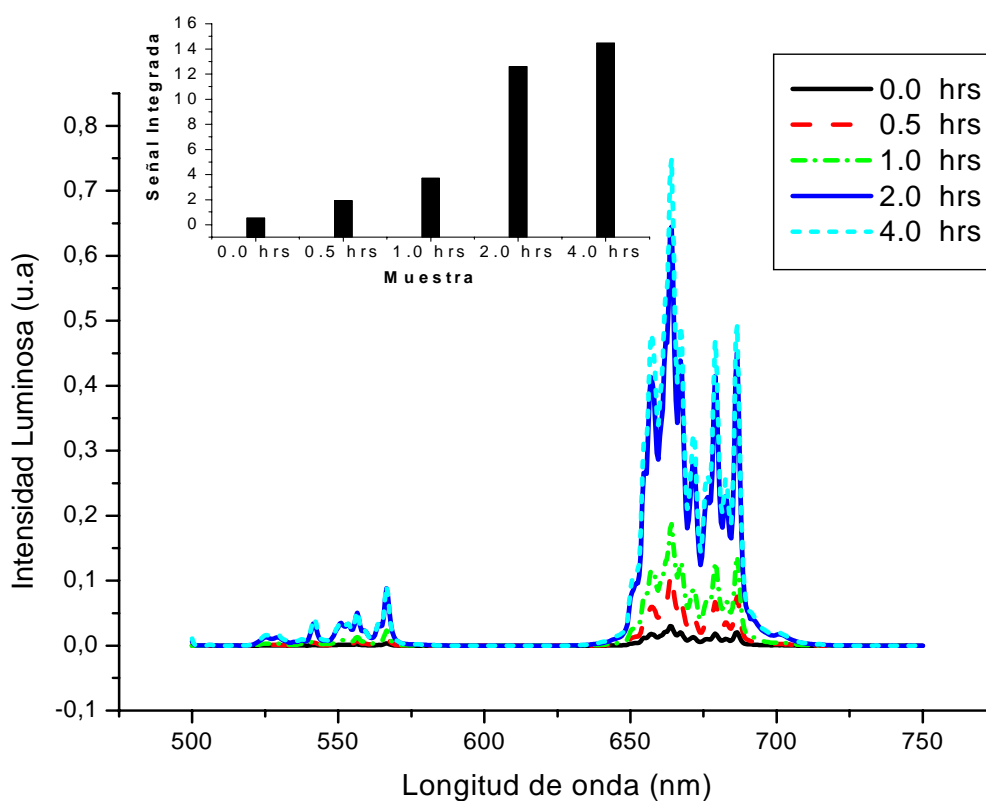


Figura 4.7. Espectro de emisión a diferentes tiempos de calcinado en la ultima rampa.

La figura 4.8 muestra la grafica de la emisión de tres muestras preparas con ZnO:Er³⁺, con el 1% mol de Er³⁺, 4 ml de etilenglicol, bajo el mismo proceso de síntesis, pero ahora con algunas modificaciones a las etapas de calcinado para cada una de ellas. En la tabla 1 se muestran el numero de etapas de calcinado así como el tiempo de cada una de estas (datos de las tablas 2, 3 y 4 en el capitulo 3).

Tiempo de calcinado	Etapas de calcinado
21 horas 40 minutos	6
16 horas 40 minutos	4
08 horas 40 minutos	2

Tabla 1. Número de rampas de calcinado.

En este segundo caso se observa como la señal emitida se incrementa al aumentar el numero de rampas así como al aumentar el tiempo de calcinado. El incremento esta en

correspondencia con los resultados mencionados anteriormente, después de todo la modificación en las rampas implican un aumento en el tiempo de calcinado.

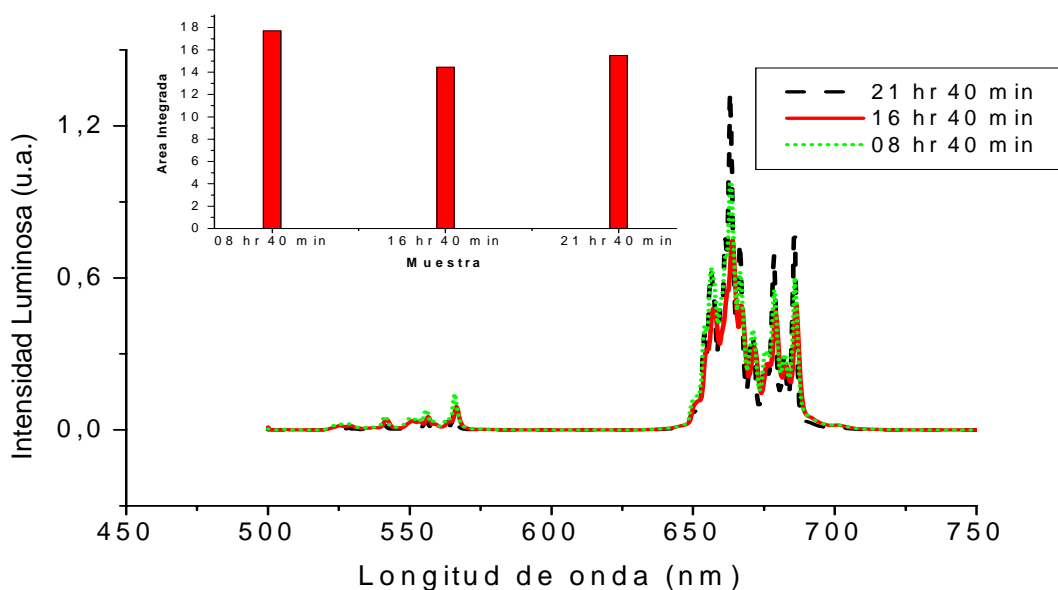


Figura 4.8. Muestras bajo el mismo proceso de síntesis pero con diferente etapa de calcinado.

Por ultimo, la figura 4.9 muestra la grafica de algunas muestras de ZnO:Er³⁺ con el 1% mol de Er³⁺, en la cual se siguió la misma ruta de síntesis como de calcinado (21 horas con 40 minutos), pero la variable ahora es la concentración de etilenglicol. Como se observa en la figura 4.9 al variar la concentración de este compuesto también produce cambios en la amplitud de la emisión. Sin embargo el efecto es muy diferente que en el caso del calcinado, aquí la mejor amplitud de fluorescencia no se obtiene al aumentar la concentración de etilenglicol, en este caso el mejor resultado se obtiene al agregar 4 ml de etilenglicol. Es decir una cantidad intermedia de concentración entre el valor mas alto y el mas bajo. En este caso el papel que desempeña el etilenglicol (HOCH₂CH₂OH) en el proceso químico de la síntesis es dispersar las nanoparticulas formadas. Los dos lados de la cadena del etilenglicol terminan en OH⁻¹ por lo que se puede absorber sobre la superficie del nanocrystal evitando la aglomeración de los nanocristales durante el proceso de síntesis. Las moléculas de etilenglicol absorbidas sobre la superficie se queman durante el proceso de calcinado pero puede dejar como residuo un mayor contenido de OH⁻¹ que deteriora la señal emitida ya que promueve mas una relajación fonónica. La presencia de radicales OH⁻¹ es considerado por el modelo de Lamer¹ para

la cristalización que menciona que la disminución en la intensidad de la emisión en un material se debe a que conforme el precursor es transformado en ZnO aumenta el número de radicales libres OH¹ deteriorando la señal de emisión. Esto explica por que al agregar 6 ml de etilenglicol se produce una emisión menor a comparación de cuando se agrega 2 ml. De manera experimental se encontró que la mejor emisión fue al agregar una concentración de etilenglicol de 4 ml. El tamaño grande de las partículas con temperaturas altas es el resultado de coalescencia de nanopartículas, este es un problema común cuando se intentan preparar nanopartículas pequeñas de óxidos cristalinos.

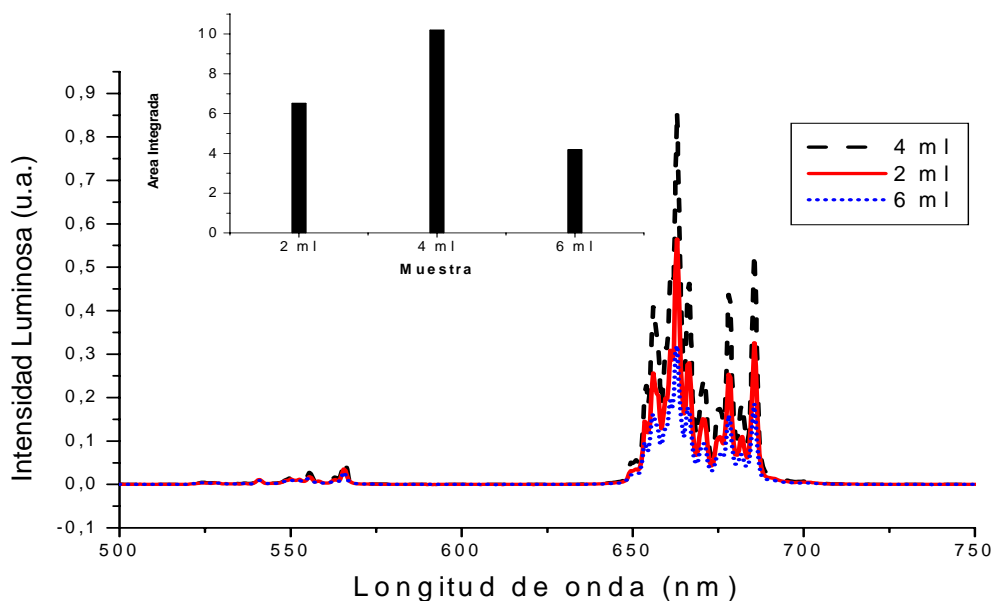


Figura 4.9. Muestras con diferente cantidad de etilenglicol.

Se puede concluir parcialmente que la mejor muestra obtenida es la calcinada a un mayor número de horas (21 horas 40 minutos), y que se mantuvo por un tiempo de 4 horas a la temperatura máxima, es decir a 1150 °C, y la mejor concentración de etilenglicol es de 4ml.

Ahora se hace el análisis de la fluorescencia obtenida de las muestras de ZnO, con el 1% de Er³⁺ y fabricadas con el método de precipitación química. La figura 4.10 muestra los espectros de emisión de estas muestras, que fueron calcinadas a diferentes temperaturas y bajo diferentes etapas de calcinado. La tabla 2 muestra los datos de cada una de estas (datos obtenidos de las tablas 6, 7 y 8 del capítulo 3). Los espectros de emisión muestran que en comparación de las muestras fabricadas con el método por

glicolato la intensidad de la fluorescencia es menor. Un resultado interesante que hay que notar es que la emisión es puramente roja, no hay emisión de la banda verde. A diferencia de las muestras preparadas con glicol, que aunque débil si fue posible observar emisión verde. Este resultado es opuesto a lo reportado por otros grupos, donde se reporta emisión preferentemente verde con una señal roja muy débil³³.

Muestra	Tiempo total de calcinado	Etapas de calcinado	Temperatura (°C)
Muestra 1	5 horas 22 minutos	1	500
Muestra 2	6 horas 12 minutos	2	400
Muestra 3	5 horas 02 minutos	1	350

Tabla 2. Datos de las muestras presentadas en la figura 4.10

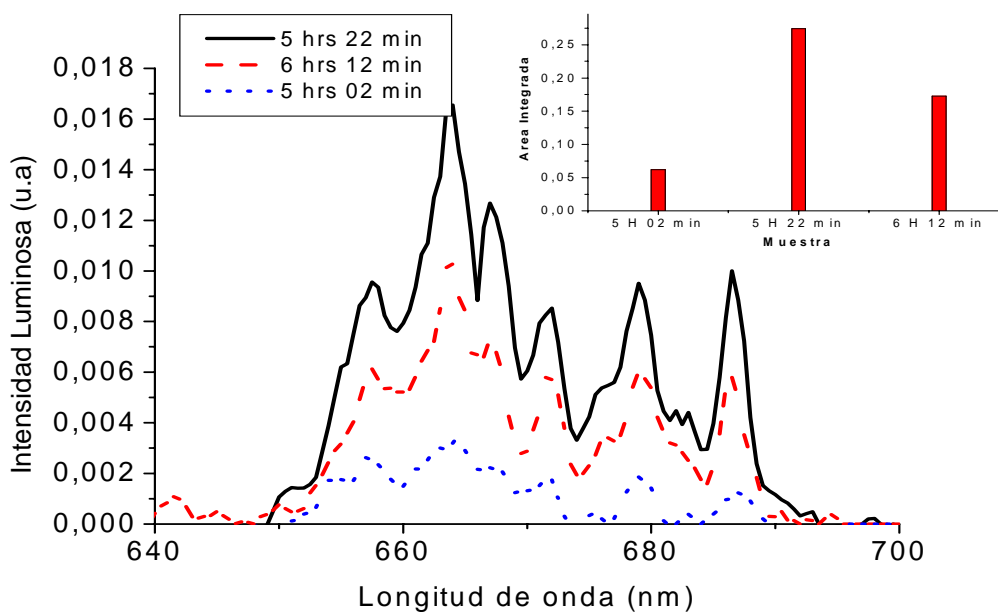


Figura 4.10. Muestras de ZnO:Er³⁺ con diferentes tiempos de calcinado.

El mecanismo que proponemos para explicar la emisión visible observada es como sigue y se ilustra en la figura 4.11. La señal de bombeo promueve la población al nivel $^4I_{11/2}$. Desde este nivel, algunos iones decaen al nivel $^4I_{13/2}$ en forma no radiativa, promovida por la energía fonónica de la red cristalina. Desde este nivel decaen al estado ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) emitiendo un fotón en $1.53 \mu\text{m}$, que es la emisión característica del Er³⁺ y que corresponde a la banda de emisión utilizada en los sistemas de comunicación óptica. Parte de la población en $^4I_{11/2}$ es promovida al nivel $^4F_{7/2}$ mediante

la transferencia de energía de otro ión que se relaja al estado base en forma no radiativa. Es posible que también dicha promoción se produzca por la absorción de un fotón de bombeo, es decir mediante la absorción de estados excitados. Es importante mencionar que ambos mecanismos, transferencia de energía y absorción de estados excitados, estén presentes. La población en $^4F_{7/2}$ decae en forma no radiativa, debido a la energía fonónica de la red, a los niveles $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$. Desde esta mezcla de niveles, parte de la población decae al estado base ($^2H_{11/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) emitiendo un fotón verde, es lo que da lugar a la banda de emisión verde. En nuestros resultados experimentales, para la muestra preparada con glicol, la señal verdes es débil lo que indica que la población es relajada en forma no radiativa al nivel $^4F_{9/2}$. Cuando la población se relaja al estado base ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) se emite un fotón dando lugar a la banda de emisión roja. La relajación al $^4F_{9/2}$ es producida por la energía fonónica de la red debido a la estructura cristalina y los contaminantes que estén presentes, especialmente los radicales CO. Es decir, la banda roja prominente es una indicación de la presencia de impurezas que promueven la relajación no radiativa a niveles inferiores. La ausencia de emisor verde en las muestras preparadas por precipitación indica que hay una mayor cantidad de radicales OH⁻¹. Este es un problema del método de precipitación ya que utiliza agua como medio de dispersión y la temperatura de calcinado es baja y no es suficiente para eliminarlos. Es posible que parte de la población en $^4I_{13/2}$ sea promovida al nivel $^4F_{9/2}$ mediante la transferencia de energía o absorción de estados excitados. La diferencia de energía se disipa en forma fonónica. La mayor señal obtenida en las muestras preparadas con glicol, comparadas con las preparadas por precipitación sugiere una mayor eficiencia o menores impurezas que deterioren la fluorescencia. Considerando la segregación de fase observada por difracción de rayos X, es posible que la segregación de fase o sea el Er₂O₃ este en la superficie del nanocristal de ZnO. Esta aproximación esta en correspondencia con resultados obtenidos en ZnO:Mn, donde se forma una película segregada en la superficie del ZnO debido a que el tamaño del ión de Mn es mas grande que el Zinc¹ como es el caso del Er³⁺ comparado con Zinc. Sin embargo, necesitamos hacer mas experimentos para probar esta hipótesis.

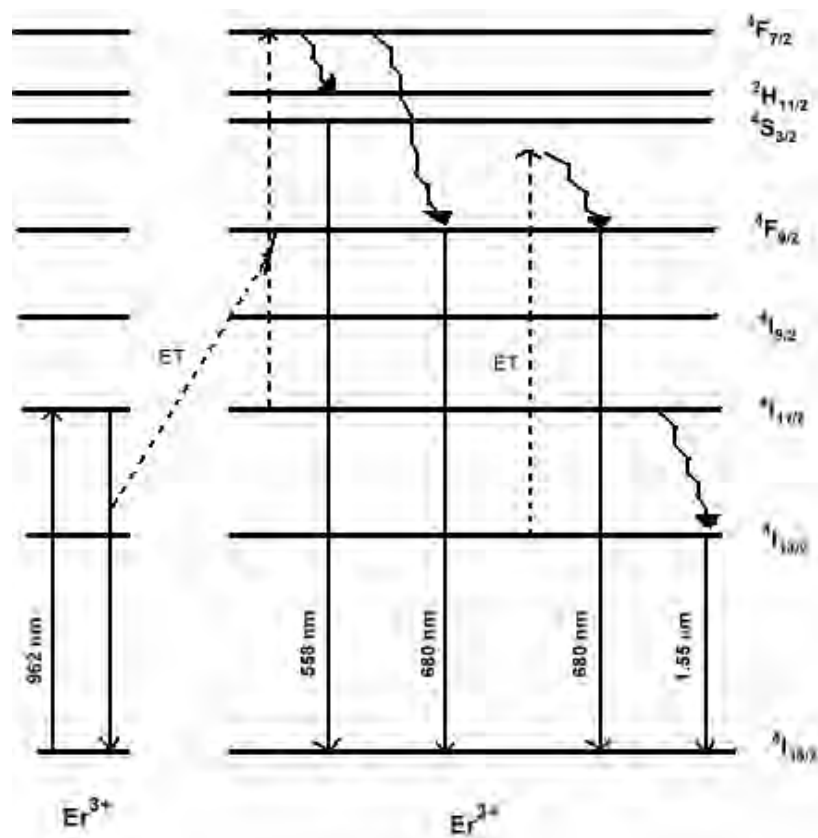


Figura 4.11. Diagrama de energía del proceso de emisión

Como ya se menciona al inicio de este capítulo las bandas de emisión verde y roja requieren un proceso de dos fotones inducido por la transferencia de energía y/o mediante la absorción de estados excitados. La señal emitida depende de la potencia de bombeo. Esta dependencia es expresada por la ecuación $I_{upc} = k I_{pump}^n$, donde n es el número de fotones requeridos para excitar la población a un nivel superior, I_{upc} es la señal visible emitida integrada, y I_{pump} es la intensidad de la señal de bombeo. De acuerdo a los resultados experimentales el número de fotones requeridos para la banda de emisión verde es de aproximadamente $n \sim 1.5$ y para la banda de emisión roja $n \sim 1.3$. Lo que confirma que el número de fotones requeridos en ambos casos es 2. El número bajo en ambos casos indica una saturación del sistema lo que induce una linealización del mismo. También se ha demostrado por otros autores que la generación de emisión roja mediante la promoción $4I_{13/2} \rightarrow 4F_{9/2}$ produce un número n bajo y esta asociada a la relajación cruzada. De acuerdo con nuestros resultados experimentales, el número bajo sugiere entonces que dicha transición ocurre en nuestro sistema.

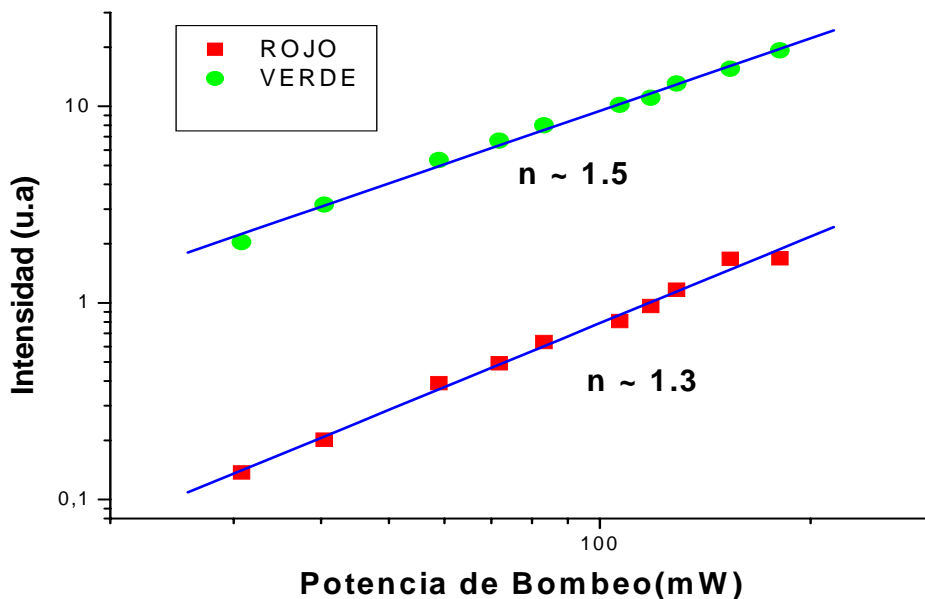


Figura 4.12. Dependencia de conversión hacia arriba de la emisión roja y verde como una función de la intensidad de bombeo.

Como una segunda conclusión parcial de este capítulo, con los resultados obtenidos se puede decir que la muestra que presenta mejor fluorescencia fue obtenida con el método por glicolato y en cuanto al tamaño y morfología fueron obtenidas por el método por precipitación química. Lo que se puede decir es que no todos los métodos nos permite tener resultados favorables algunos ofrecen una mejoras en un aspecto pero con ciertas desventajas, sin embargo existen otros métodos que cubren esas desventajas pero a la vez producen otras.

4.5 CONCLUSIONES

La caracterización de un nanomaterial es de vital importancia por que permite conocer las características de este, además de ser la pauta para poder modificar y mejorar el método de síntesis de acuerdo a las necesidades requeridas.

Primeramente se analizo la fase cristalina del material mediante la difracción de rayos X para ambos métodos de síntesis y se observo que la fase cristalino no cambia con la temperatura. De esta manera, si las muestras son calcinadas o no estas no sufren ninguna alteración en su fase cristalina. Sin embargo, la intensidad de la emisión si es

afectada, ya que se pudo observar como esta disminuye considerablemente al disminuir la temperatura o el tiempo de calcinado. Este efecto se observó tanto en el método por glicolato como por precipitación química. Es importante mencionar que la reducción de la intensidad en la emisión de los nanocristales es causada también por otros motivos. Otra causa es por la absorción atmosférica de CO² y H₂O en la superficie de las partículas ya que generan una alta energía vibracional (1500 y 3350 cm⁻¹) que causa un incremento en la relajación no radiativa³⁴. El grupo CO₃²⁻ puede ayudar a aumentar la relajación fonónica de los niveles 2H_{11/2} y 4S_{3/2} al ⁴F_{9/2}, mientras que el grupo OH⁻¹ pueden deteriorar toda la emisión. Esto último es una de las causas por las que la emisión disminuye al incrementar la concentración de etilenglicol ya que se generan radicales OH⁻¹. En cuanto a la emisión los resultados más favorables fueron ofrecidos por el método por glicolato.

Otros de los resultados interesantes es en cuanto a la morfología y tamaño de los cristales. Se puede observar como la diferencia entre estos resultados es muy considerable, El método por precipitación química ofrece mejores resultados que el método por glicolato, ya que el tamaño de las nanopartículas fue de 5 veces menor además de que la morfología es más definida.

Por último se puede ver que ambos métodos nos ofrecen grandes ventajas y desventajas. A la vez, es importante conocerlos bien y poder definir que es lo que se busca para poder finalmente utilizar el método adecuado o para poder mejorarlo o incluso combinar otros métodos y poder obtener el resultado esperado de acuerdo a las necesidades que se planteen.

4.6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] J Daniel Bryan, Dana A. Schuwartz, and Daniel R. Gamelin, *The Influence of Dopants on the Nucleation of Semiconductor Nanocrystals from Homogeneous Solution*, J. Nanosci. Nanotech. 2005, Vol 5, N° 9, 1472-1479
- [2] C. Xu, G. Xu, Y. Liu, and G. Wang, Solid State Commun. **122**, 175 (2002).
- [3] De la Rosa, E.; Diaz-Torres, L. A.; Rodríguez, R. A.; Meneses-Nava, M. A.; and Barbosa-García, O. *Luminescence and visible upconversion in nanocrystalline ZrO₂:Er³⁺*. Appl. Phys. Lett. **83**, 4903-05 (2003)

- [4] L.A. Díaz-Torres; E. De la Rosa-Cruz; P. Salas; and C. Ángeles-Chávez.
Concentration enhanced red up conversion in nanocrystalline ZrO₂:Er under IR excitation. J. Phys. D: App. Phys. **37**, 2489-2495 (2004)
- [5] Santana Solis David, *Luminescence Properties of ZnO₂:Yb³⁺-Er³⁺ Nanocrystals, September 200., CIO, Mex. (20)*
- [6] Arnold, M. S., et al., *J. Phys. Chem. B*(2003) 107 (3), 659
- [7] Comini, E., et al., *Appl. Phys. Lett.*(2002) 81 (10), 1869
- [8] Bai, X. D., et al., *Appl. Phys. Lett.*(2003) 82 (26), 4806
- [9] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Webber, R. Russo, P. Yang, *Science* 2001, 292, 1897.
- [10] W. I. Park, G. C. Yi, J. W. Kim, S. M. Park, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 4358.
- [11] H. Rensmo, K. Keis, H. Lindstrom, S. Sodergren, A. Solbrand, A. Hagfeket, S. E. Lindquist, L. N. Wang, M. Muhammed, *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 2598
- [12] W. J. Li, E. W. Shi, W. Z. Zhong, and Z. Yin, *J. Cryst. Growth* **203**, 186 (1999).
- [13] C. Lu and C. Yen, *Ceram. Inter.* **26**, 351 (2000).
- [14] B. G. Wang, E. W. Shi, and W. Z. Zhong, *Cryst. Res. Technol.* **33**, 937 (1998).
- [15] M. C. Neves, T. Trindade, A. M.B. Timmons, and J. D. Pedrosa de Jesus, *Mater. Res. Bull.* **36**, 1099 (2001).
- [16] Huang, M. H.; Mao, S.; Feick, H.; Yan, H.; Wu, Y.; Kind, H.; Weber, E.; Russo, R.; Yang, P. *Science* **2001**, 292, 1897.
- [17] Lyu, S. C.; Zhang, Y.; Lee, C. J.; Ruh, H.; Lee, H. J. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3294.
- [18] Li, Y.; Meng, G. W.; Zhang, L. D.; Phillip, F. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2011.
- [19] Yin, M.; Gu, Y.; Kuskovsky, I.; Andelman, T.; Zhu, Y.; Neumark, G. F.; O'Brien, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6206.
- [20] Li, J. Y.; Chen, X. L.; Li, H.; He, M.; Qiao, Z. Y. *J. Cryst. Growth* **2001**, 233, 5.
- [21] J. Zhang, L. Sun, H. Pan, C. Liao, and C. Yan, *New J. Chem.* **26**, 33 (2002).
- [22] Guo, L.; Yang, S.; Yang, C.; Yu, P.; Wang, J.; Ge, W.; Wong, G. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2268.
- [23] Cozzoli, P.; Curri, M.; Agostiano, A.; Leo, G.; Lomascolo, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4756.
- [24] Alivisatos, A. P. *Science* **1996**, 271, 933
- [25] Lieber, C. *Solid State Commun.* **1998**, 107, 607.
- [26] Hai Yan Xu, Hao Wang, Young Cai Zhang, Shu Wang, Mankang Zhu, Hui Yan;

- Asymmetric Twinning Crystals of Zinc Oxide Formed in a Hydrothermal Process*; Crys. Res. Technol. 38, N° 6, 429-432, (2003).
- [27] Cheng B, Xiao Y, Wu G. and Zhang L, 2004 Appl. Phys. Lett. 84, 416
- [28] Guo L, Ji Y L, Xu H B, Simon P and Wu Z Y 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 14864
- [29] Zhang J, Sun L, Yin J, Su H, Liao C and Yan C 2002 *Chem. Mater.* **14** 4172
- [30] Huang M H, Wu Y, Feick H N, Tran N, Weber E and Yang P D 2001 *Adv. Mater.* **13** 113
- [31] Monticone S, Tufeu R and Kanaev A V 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 2854 1322
- [32] Siguo Xiao, Xiaoliang Yang, Zhengwei Liu, X. H. Yan; *Strong red up-conversion in Er³⁺ doped zinc oxide powder prepared by fluoride salt decomposition method*; Optical Materials (2006) 285-288.
- [33] Xin Wang, Xianggui Kong, Guiye Shan, Yi Yu, Yajian Sun, Liyun Feng, Kefu Chao, Shaozhe Lu, and Yajun Li; *Luminescence Spectroscopy and Visible Upconversion of Er³⁺ in ZnO Nanocrystals*; American Chemical Society (2004).
- [34] Fiorenzo Vetrone, et al. *Significance of Yb³⁺ concentration on the up conversion mechanisms in codoped Y₂O₃:Er³⁺, Yb³⁺ nanocrystals*. *J. Appl. Phys.* **96**, 1 (2004)
- [35] Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 5260.
- [36] E. De la Rosa; L. A. Díaz-Torres; P. Salas; R. A. Rodríguez. *Visible Light emission Under UV and IR excitation of rare earth doped ZrO₂ nanophosphor*. *Opt. Mat.* **27**, 1320-1325 (2005)
- [37] R.E. Shrader and H.W. Leverenz, *J. Opt. Soc. Am.* **37**, 939 (1947).
- [38] A. van Dijken, Ph.D thesis, University Utrecht (1999).
- [39] A. van Dijken, E.A. Meulenkamp, D. Vanmaekelbergh and A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B* **104**, 1715 (2000).
- [40] M. Anpo and Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.* **88**, 5556 (1984).
- [41] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant and J.A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 403 (1996).
- [42] K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt and B.E. Gnade, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 7983 (1996).
- [43] A. van Dijken, E.A. Meulenkamp, D. Vanmaekelbergh and A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B* **104**, 4355 (2000).
- [44] P. Hoyer R. Eichberger and H. Weller, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **97**, 630 (1993).

- [45] P. Hoyer and H. Weller, *J. Phys. Chem.* **99**, 14096 (1995).
- [46] Zhong Lin Wang, *Nanostructures of zinc oxide*, materials today June 2004
- [47] Hai Yan Xu, Hao Wang, Young Cai Zhang, Shu Wang, Mankang Zhu, Hui Yan; *Asymmetric Twinning Crystals of Zinc Oxide Formed in a Hydrothermal Process*; *Crys. Res. Technol.* 38, N° 6, 429-432, (2003).
- [48] Tamar Andelman, Yintan Gong, Mark Polking, Ming Yin, Igor Kuskovsky, Gertrude Neumark and Stephen O' Brien; *Morphological control and photoluminescence of zinc oxide nanocrystals*; *J. Phys. Chem. B* 109, 14314-14318, (2005)
- [49] Jin Joo, Soon G, Kwon, Jung H. Yu and Taegh Wan Hyeon, *Synthesis of ZnO nanocrystals with cone, hexagonal cone, and rod Shapes via Non-Hydrolytic Ester Elimination Sol-Gel Reactions*, *Adv. Mater.* 2005, 17, 1873-1877
- [50] Jiechao Ge, Bo Tang¹, Linhai Zhuo and Zhiqiang Shi, *rapid hydrothermal route to sisal-like 3D ZnO nanostructures via the assembly of CTA⁺ and Zn(OH)₂- 4: growth mechanism and photoluminescence properties*, *Nanotechnology* **17** (2006) 1316–1322
- [51] Li Z Q, Xióng Y J and Xie Y 2003 *Inorg. Chem.* **42** 8105
- [52] Kong, X. Y., et al., *Science*(2004) 303, 1348
- [53] Pan, Z.; Dai, Z. R.; Wang, Z. L. *Science* **2001**, 291, 1947.
- [54] A. K. Pradman, Kai Zhang, G. B. Loutts, U. N. Roy, Y Cui and A. Burger; *Structural and spectroscopic Characteristics of ZnO and ZnO:Er³⁺ nanostructures*; *J. Physcondens Matter* 16, 7123-7129 (2004)

CAPITULO V

Conclusiones

La sintetización del ZnO:Er³⁺ se realizó bajo los métodos de glicolato y de precipitación química, además del método hidrotermal que fue parte de la ruta del proceso por precipitación química. Cada uno de estos nos ofrecen ventajas así como desventajas de un método sobre el otro. Como se observó durante el desarrollo del presente trabajo estas ventajas y desventajas se dan al modificar algún parámetro del método, ya sea al variar algún compuesto químico, la ruta de la sintetización o la ruta de calcinado, etc. hasta lograr tener un resultado adecuado, lo cual se corrobora al realizar la caracterización de las muestras.

La fase cristalina predominante obtenida del ZnO es la wurzite. La fase no mostró alteraciones al ser sometido el material a tratamiento térmico, por lo que se entiende que este parámetro no nos permitirá modificar su fase ya que sin importa si este material se somete a tratamiento térmico o no esta no cambiara, este efecto se observó en ambos métodos de síntesis. En este trabajo no se varió la concentración de dopante, sin embargo se señalaron algunas referencias en la cual si se realiza esto.

En cuanto al tamaño y morfología de las nanopartículas, se obtuvieron resultados muy interesantes entre un método y el otro. Con el método por glicolato el tamaño promedio de las partículas fue de aproximadamente 100 nm, mientras que con el método por precipitación química fue de tan solo aproximadamente 20 nm, de manera que el tamaño de las segundas partículas son de solo el 20 % de las obtenidas con el primer método. Se puede decir que es un resultado bastante favorable en cuanto al tamaño. Pero en cuanto a la morfología también se obtuvieron resultados importantes, el proceso por glicolato dio como resultado nanoesferas, mientras que el segundo método ofreció también nanoesferas además de nanobarras mostrando una mayor definición que con el primer método. El método por glicolato ocasionó un efecto de aglomeración mayor en las nanopartículas, este a causa de las temperaturas tan elevadas durante el proceso térmico, siendo esto último una ventaja en el proceso por precipitación química. En apariencia se podría concluir que el mejor de los métodos es por precipitación química, por que es el que ofrece los mejores resultados en cuanto a la morfología, tamaño de partícula y distribución de estas, pero es importante observar que pasa como la intensidad de la emisión antes de realizar una conclusión final.

En cuanto a los resultados de emisión visible que se observan (principalmente en la banda roja y verde) son producto de la excitación infrarroja (NIR) sobre el ión Er³⁺, a causa del proceso de conversión hacia arriba debido a la transferencia de energía entre los pares Er³⁺-Er³⁺, y en cuyo mecanismo se involucran a dos fotones en su proceso.

El análisis de la intensidad de la emisión en relación al tratamiento térmico arroja resultados importantes en ambos métodos de síntesis. Las muestras de síntesis por glicolato muestran resultados mucho más favorables que las muestras fabricadas por el segundo método. Primeramente se tiene una mayor intensidad incluso a simple vista era observable, además de que los datos medidos muestran dos bandas de emisión tanto en la banda verde como en la roja. Mientras el segundo método solo registraba resultados en la banda de emisión roja, además de que la intensidad de la emisión no era tan perceptible a simple vista. Otro de los parámetros que afectaron la emisión en las muestras fabricadas por glicolato fue la concentración de etilenglicol ya que como se menciono en el capítulo IV, este compuesto químico tiende a formar radicales OH⁻¹ que provocan una disminución en la intensidad de la emisión.

Tomando en cuenta solo estos últimos resultados se podría concluir que el método por glicolato nos ofrece mejores resultados que el segundo método, pero sin embargo esto no es así, cada uno de estos métodos nos ofrece algo distinto y ambos podrían ser buenos, dependiendo de que es lo que se busque. Si se buscan nanopartículas pequeñas el método por precipitación química es el indicado o si se busca tener una intensidad de emisión favorable entonces el método por glicolato nos ofrece esta ventaja.

En un trabajo futuro con base a los resultados y conclusiones obtenidas podrán considerarse varios aspectos para mejorar los resultados, como la concentración del dopante, otros agentes precipitadores, otros modelos de tratamiento térmico, etc. Ya que al conocer los parámetros de cada uno de los métodos de síntesis y de cuales son los efectos que producen al modificarse es posible mejorar los nanocristales obtenidos en cuanto al tamaño, morfología, etc. Incluso bajo este conocimiento poder desarrollar un nuevo método de síntesis que permita obtener un material con diversas ventajas como un tamaño de cristal pequeño y además una intensidad de emisión favorable. Considero que al estudiar más a fondo estos métodos nos permitirán tener resultados más ambiciosos y poder obtener nanocristales con características cada vez más favorables.