



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**PARTÍCULAS DE $SnO_2 - ZnO$:
CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, ÓPTICA Y ELÉCTRICA**

**TESIS PRESENTADA POR:
I.Q. ISAAC PINEDA CARBAJAL**

A la división de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería
Química como requisito para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Director de tesis:
**DR. RAFAEL HUIRACHE ACUÑA
(UMSNH, MORELIA, MÉXICO)**

Co - Director de tesis:
**DR. FRANCISCO PARAGUAY DELGADO
(CIMAV, CHIHUAHUA, MÉXICO)**

Morelia, Michoacán, Febrero de 2020

Camina hacia el futuro abriendo nuevas puertas y probando cosas nuevas.

Sé curioso porque nuestra curiosidad siempre
nos conduce por nuevos caminos.

Walt Disney

AGRADECIMIENTOS

El día de hoy culmina una etapa más en mi vida, la cual no hubiera sido posible sin el apoyo y colaboración de muchas personas que la enriquecieron y me gustaría dedicarles unas breves palabras:

A Dios por estar siempre presente a mi lado en este camino, por protegerme y mandar un ángel que me cuida y acompaña a cada instante y en todo momento.

A mis padres por apoyarme siempre en la toma de decisiones y ser mi pilar; por su dedicación, amor y ánimo que me han brindado día con día; que sin ellos no sería lo que soy el día de hoy. A mi familia, abuelita, tíos, primos, sobrinos por sus consejos y palabras de ánimo de siempre seguir adelante y en pie de lucha.

A mis asesores, el Dr. Rafael Huirache Acuña, por aceptarme en su grupo de trabajo, al Dr. Francisco Paraguay Delgado por facilitarme el acceso al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) Campus Chihuahua, así como al Dr. Trong – On Do por recibirme en la Universidad Laval (Quebec, Canadá). A mis compañeros M. C. I. A. Nidia Libia Torres García (UMSNH, Morelia), M. C. Anayeli Yazmín Gallegos Hernández (DMav-IPICYT, San Luis Potosí) y M. C. Javier Eliel Morales Mendoza (CIMAV, Chihuahua) por sus valiosas y enriquecedoras aportaciones a mi trabajo. Al técnico de laboratorio I. Q. Raúl Adrián Ramírez García por su asistencia en el área de trabajo.

A CIMAV Chihuahua y la Universidad Laval, donde se realizó la parte experimental de este trabajo de investigación por brindar las facilidades necesarias.

A mi casa de formación académica, la casa del benemérito Miguel Hidalgo, la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH) por darme las herramientas necesarias para completar un reto más en mi formación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por brindar el apoyo económico para la realización de este proyecto de investigación y divulgación científica.

A mis amigos de antaño y recientes, por esas tardes dedicadas a compartir tanto momentos buenos como malos, experiencias, choco - aventuras, pero sobre todo por estar siempre presentes en mi caminar. A mis compañeros de laboratorio, ya que a pesar de convivir muy poco compartimos vivencias para toda la vida.

A todos ustedes, ¡Muchas Gracias!

ÍNDICE GENERAL

Índice de figuras	iii
Índice de tablas	iii
Nomenclatura y abreviatura	vi
Glosario	1
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	6
1.2 Justificación	8
1.3 Hipótesis	9
1.4 Objetivos	9
1.4.1 Objetivo general	9
1.4.2 Objetivos específicos	9
Capítulo 2. Marco Teórico	11
2.1 Teoría de bandas	12
2.2 Óxido de estaño	16
2.3 Óxido de zinc	17
2.4 Método Hidrotérmico	18
Capítulo 3. Marco conceptual de la investigación	23
3.1 Método experimental	24
3.2 Caracterización de los materiales	25
3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	25
3.2.2 Microscopio electrónico	26
3.2.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	27
3.2.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	29
3.2.3 Espectroscopía Raman	30

3.2.4 Fisisorción de nitrógeno.....	31
3.2.5 UV - Vis	33
3.2.6 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X	34
Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados	36
4.1 Fisisorción de nitrógeno.....	37
4.2 Difracción de Rayos X	38
4.3 Espectroscopía Raman	42
4.4 UV-Vis	44
4.5 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X.....	46
4.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	51
4.7 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	52
4.8 Pruebas de vacío y aire	55
Capítulo 5. Conclusiones y trabajo a futuro	59
5.1 Conclusiones	59
5.2 Trabajo a futuro	60
Capítulo 6. Referencias	61

Índice de figuras

Figura 1.1 Celda unidad del dióxido de estaño (R. W. G. Wyckoff (1963) Second edition. Interscience Publishers, New York, New York. Crystal Structures 1, 239-444)	3
Figura 1.2 Celda unidad del óxido de zinc (Crystal structure of ZnS (wurtzite) with coordination polyhedra)	4
Figura 2.1 Bandas de energía para un semiconductor tipo n a baja temperatura. (Freedman).....	11
Figura 2.2 Bandas de energía para un semiconductor tipo p a baja temperatura (Freedman).....	12
Figura 2.3 Comparación de bandas de valencia (QuimiTube)	15
Figura 2.4 Bandas de energía en cristales (EnciclopediaUS)	15
Figura 2.5 Fases del agua (ASSI)	19
Figura 2.6 Variación de la constante dieléctrica del agua	20
Figura 3.1 Autoclaves y viales de teflón utilizados en la síntesis hidrotermal.....	24
Figura 3.2 Difracción de rayos x (X Ray Services)	25
Figura 3.3 Microscopio electrónico (Ricardo Paniagua)	26
Figura 3.4 Microscopio Electrónico de Barrido (Paraguay, 2018)	28
Figura 3.5 Microscopio Electrónico de Transmisión (Paraguay, 2018).....	30
Figura 3.6 Estados vibracionales en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz – materia (Fundamentos de Espectroscopía Raman, 2012)	31
Figura 3.7 Tipos de isotermas de adsorción (Research Gate)	32
Figura 3.8 Espectro Ultravioleta Visible (Fisher Scientific)	34
Figura 3.9 Estructura de un espectrómetro de XPS (Moulder, 1992).....	35
Figura 4.1 Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para los materiales sintetizados.	37
Figura 4.2 Difractograma de Rayos X	39
Figura 4.3 Espectroscopía Raman de las muestras sintetizadas	43
Figura 4.4 Kubelka – Munk de las muestras sintetizadas	44

Figura 4.5 Cálculo de la pendiente a través de la ecuación de la línea recta de M4	45
Figura 4.6 Patrón de XPS de muestras sintetizadas	47
Figura 4.7 Patrón de XPS correspondiente al nivel básico $O\ 1s$	48
Figura 4.8 Patrón de XPS correspondiente al nivel básico $Sn\ 3d$	49
Figura 4.9 Patrón de XPS correspondiente al nivel básico $Zn\ 2p$	50
Figura 4.10 Micrografía de M4	51
Figura 4.11 Micrografía de MEB muestras sintetizadas a 20x	52
Figura 4.12 Mapeo de M2	53
Figura 4.13 Espectro de M2	54
Figura 4.14 Ciclos de aire de las muestras sintetizadas	56
Figura 4.15 Ciclos de vacío de las muestras sintetizadas	57
Figura 4.16 Ciclo de vacío y aire de SnO_2	58

Índice de tablas

Tabla 1.1 Propiedades del SnO_2	3
Tabla 1.2 Propiedades del ZnO	4
Tabla 3.1. Descripción de parámetros de síntesis, variaciones y valores optimizados	24
Tabla 4.1. Organización de muestras sintetizadas.....	36
Tabla 4.2 BET de muestras sintetizadas.....	38
Tabla 4.3 Tamaño de cristal de materiales sintetizados.....	42
Tabla 4.4 Band Gap de muestras sintetizadas.....	45
Tabla 4.5 Porcentajes de las muestras sintetizadas	54

Nomenclatura y abreviatura

θ	Theta
$^{\circ}C$	Grados centígrados
CO_2	Dióxido de carbono
C_2H_5OH	Etanol
CuO	Óxido de cobre I
DRX	Difracción de rayos x
eV	Electrovolts
g	Gramos
h	Horas
H_2	Hidrógeno
H_2S	Sulfuro de hidrógeno
In	Indio
kV	Kilovolts
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
min	Minutos
ml	Mililitro
NO	Óxido de nitrógeno
P_c	Presión crítica
ppm	Partes por millón
rpm	Revoluciones por minuto
R_{Aire}	Resistencia en aire
R_{Gas}	Resistencia en gas reductor

R_P	Resistencia de la película
R_R	Resistencia de referencia
SnO_2	Óxido de estaño
T_C	Temperatura crítica
UV	Ultravioleta
V_{RP}	Voltaje de la resistencia de la película
V_{ab}	Voltaje de A a B
ZnO	Óxido de zinc
$ZnCO_3$	Carbonato de zinc

Glosario

Adsorción: Fenómeno por el cual un sólido o un líquido atraen y retiene en su superficie gases, vapores, líquidos o cuerpos disueltos.

Aislantes: En este caso, las dos bandas están tan alejadas que son incapaces de conducir la corriente eléctrica. Hay un gran espacio prohibido entre las energías de los electrones de valencia y la energía a la cual se pueden mover los electrones libremente por el material (la banda de conducción).

Autoclave: Aparato para esterilizar por vapor que consiste en un recipiente cilíndrico, de paredes resistentes metálicas, y con cierre hermético autoclave, en cuyo interior, que contiene un líquido, generalmente agua, el objeto se somete a presiones y temperaturas elevadas sin llegar a hervir.

Banda de valencia: Está ocupada por los electrones de valencia, es decir, son aquellos que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. Estos son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica.

Banda de conducción: Está ocupada por los electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente. La existencia de electrones en esta banda es crucial para el proceso de conducción eléctrica.

Banda prohibida: Diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Está presente en aislantes y semiconductores. La conductividad eléctrica que presentan diferentes materiales depende en gran medida de la anchura de ésta.

Conductividad: Propiedad natural de los cuerpos que permiten el paso de calor o la electricidad.

Conductor: Cuerpo que deja pasar fácilmente a través de su masa el calor o la electricidad.

Difracción: Fenómeno por el cual se produce una desviación de los rayos luminosos cuando pasan por un cuerpo opaco o por una abertura de diámetro menor o igual que la longitud de onda.

Electrón: Partícula que se encuentra alrededor del núcleo del átomo y que tiene carga eléctrica negativa.

Espectroscopia: Conjunto de métodos empleados para estudiar en un espectro las radiaciones de los cuerpos incandescentes.

Fluido Supercrítico: Sustancia que se encuentra en condiciones de presión y temperatura superiores a su punto crítico, es decir, que se comporta entre un líquido y gas.

Metales: Presentan una conductividad eléctrica muy eficiente y elevada ya que hay bandas de valencia, pueden estar llenas o parcialmente llenas, dependiendo de la configuración electrónica del metal, y bandas de conducción, que pueden hallarse vacías o parcialmente vacías y facilitan la conducción porque son energéticamente accesibles. De hecho, su elevada conductividad es debido a que las bandas de valencia y de conducción se superponen y esto hace que los electrones se muevan con libertad de una a otra. Esto puede verse como el resultado de que sus electrones de valencia están esencialmente libres.

Método Hidrotérmico: Método experimental donde los componentes están sujetos a la acción del agua, en temperaturas generalmente por encima de la temperatura crítica del agua en bombas cerradas y, por lo tanto, bajo el correspondiente a altas presiones desarrolladas por tales soluciones.

Nanopartícula: Es una partícula que posee las tres dimensiones menores que 100 nm.

Óxido: Combinación que resulta de la unión de un elemento metálico o no metálico con el oxígeno.

Partícula: Parte pequeña de la materia.

Semiconductores: En este tipo de materiales las bandas de valencia y de conducción no se superponen, pero la diferencia energética entre ambas es pequeña, por lo que una pequeña aportación energética hará que puedan promocionar electrones a la banda de conducción y, por tanto, conducir la corriente eléctrica. En los semiconductores intrínsecos como el silicio y el germanio, el nivel de Fermi está esencialmente a mitad de camino entre las bandas de valencia y conducción. En un semiconductor impurificado, se agregan niveles de energía extras y el nivel de Fermi se desplaza.

Teoría de bandas: Teoría según la cual describe la estructura electrónica de un material como una estructura de bandas electrónicas o simplemente estructura de bandas de energía.

Valencia: Poder o capacidad de combinación de un elemento, medido por el número de átomos de hidrógeno, cloro o potasio con que se combina un átomo de dicho elemento o por el que puede sustituirse en un compuesto.

Wurtzita: Mineral de color marrón oscuro, una forma de sulfuro de zinc, a menudo también contienen sulfuros de hierro y cadmio.

Resumen

Partículas de $SnO_2 - ZnO$:

Caracterización estructural, óptica y eléctrica

Por: I.Q. Isaac Pineda Carbajal

Director de tesis: Dr. Rafael Huirache Acuña

Co – Director de tesis: Dr. Francisco Paraguay Delgado

No todos los materiales poseen las características adecuadas para lograr desempeñar alguna actividad en específica en su totalidad, en ocasiones es difícil el hecho de adquirirlos y además de costoso, ello es un motor que impulsa a desarrollar diferentes metodologías para obtenerlos.

Al reducir el tamaño de partícula hasta la escala nanométrica, se ha demostrado que se pueden obtener nuevas propiedades de los materiales. Las nanopartículas muestran propiedades físicas y químicas dependientes del tamaño únicas. La composición química, tamaño y la forma de una nanopartícula también influyen en sus propiedades.

En este proyecto se desarrollará la metodología para la síntesis de estructuras $SnO_2 - ZnO$ a diferentes proporciones utilizando el método de síntesis hidrotermal para mejorar el acomplamiento entre fases cristalinas. Los materiales son caracterizados mediante diferentes técnicas como: Fisisorción de nitrógeno, Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Raman, UV-Vis por reflectancia difusa, Espectroscopía Fotoelectrónica emitida por Rayos X (XPS), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) que permiten analizar diferentes parámetros y propiedades.

Palabras clave

Óxido de zinc, óxido de estaño, estructura, metodología, hidrotermal.

Abstract

SnO₂ – ZnO particles:
Structural, optica and electrical characterization

By: I.Q. Isaac Pineda Carbajal

Advisor: Dr. Rafael Huirache Acuña

Co – Advisor: Dr. Francisco Paraguay Delgado

Not all the materials have the characteristics to achieve a specific activity, sometimes it is difficult to acquire them and, in addition to being expensive, this is an engine that drives and develops different methodologies to obtain them.

By reducing the particle size to the nanometric scale, it has been determined that new material properties can be obtained. The unique physical and chemical dependent size nanoparticles. The chemical composition, size and shape of a nanoparticle also influence its properties.

This project will develop the methodology for the synthesis of *SnO₂ – ZnO* structures in different proportions using the hydrothermal synthesis method to improve the coupling between crystalline phases. The materials are characterized by different techniques such as: Nitrogen Fisorption, X-Ray Diffraction (DRX), Raman Spectroscopy, UV-Vis by diffuse reflectance, X-Ray emitted Photoelectronic Spectroscopy (XPS), Scanning Electron Microscopy (MEB) and Microscopy Transmission Electronics (MET) that allow analyzing different parameters and properties, which allow different parameters and properties to be analyzed.

Capítulo 1. Introducción

En la actualidad para poder investigar los materiales de manera general se necesita del desarrollo de nuevas tecnologías, así como la creación de sistemas y dispositivos que permitan entender sus propiedades físicas según su aplicación y requerimiento de acuerdo con el avance del mundo moderno. La meta primordial en la física del estado sólido es descubrir materiales novedosos y darles una aplicación tangible, es decir, incorporarlos en diferentes áreas tales como la biofísica, la optoelectrónica y la nanotecnología entre otras; para lograrlo, es importante conocer los procesos fundamentales y mecanismos microscópicos, esto con el fin de adecuarlos a los requerimientos que se exigen (Willmott, 2000).

No todos los materiales poseen las características adecuadas para lograr desempeñar alguna actividad en específica en su totalidad, en ocasiones es difícil el hecho de adquirirlos y además de costoso, ello es un motor que impulsa a desarrollar diferentes metodologías para obtenerlos.

Durante los últimos años se ha tenido un avance significativo en el desarrollo científico de materiales a nivel micro y nano, ello ha permitido el abrir una puerta hacia el mundo del saber. Se puede afirmar que la nanotecnología se presenta de forma incipiente como la tercera revolución industrial ya que permite manipular la materia a escala atómica y producir nuevas estructuras con asombrosas propiedades mecánicas, magnéticas, eléctricas, etc. y se apuesta a ellas para resolver un gran número de problemas y necesidades de la sociedad además de ser una nueva fuente de crecimiento económico y tecnológico.

Las aplicaciones nanotecnológicas representan una nueva fuente para incursionar en el mercado hoy en día, tenemos desde circuitos electrónicos, recubrimientos para proteger superficies hasta materiales para construcción.

Los nanomateriales se pueden clasificar de acuerdo con el número de dimensiones, que no se limita al rango de nanoescala ($< 100 \text{ nm}$) (Fundamentals of nanomaterials, 2018).

Al reducir el tamaño de partícula hasta la escala nanométrica, se ha demostrado que se pueden obtener nuevas propiedades de los materiales. Las nanopartículas muestran propiedades físicas y químicas dependientes del tamaño únicas. La composición química, tamaño y la forma de una nanopartícula también influyen en sus propiedades. Las nanopartículas pueden clasificarse de acuerdo a:

1. Dimensión
2. Fuente
3. Naturaleza química
4. Tamaño
5. Forma

La clasificación más interesante puede basarse en la dimensión. Las partículas se clasifican según su forma en tres grupos: Son nanopartículas 0D amorfas o cristalinas, mono o policristalino, exhibir varias formas; 1D como nanobarras, fibras o tubos con radios de diferentes aspectos; 2D como las plaquetas con un grosor del rango nanométrico inferior y la dimensión en longitud y anchura superan ampliamente el grosor de la partícula; 3D, que tienen forma esférica.

Por lo que refiere a los óxidos metálicos, éstos ofrecen continuamente nuevas oportunidades para mejorar las propiedades deseadas de funcionalidades tales como transparencia óptica, ductilidad, flexibilidad o movilidad molecular. Como ejemplo tenemos el ZnO (Plaquetas – 2D) es una partícula inorgánica que existe en una diversidad de estructuras. Además, es ampliamente utilizado debido a sus características distintivas ópticas, eléctricas, fotocatalíticas, optoelectrónicas, antibacterianas y dermatológicas.

El constante desarrollo de la nanotecnología ha permitido conseguir un control en la síntesis e implementación de nanoestructuras con dimensiones cada vez más pequeñas tales como los sensores y el equipo para su lectura.

El SnO_2 es un semiconductor tipo n. Su elevada conductividad eléctrica se debe al exceso de electrones, que son generados por vacancias de oxígeno o exceso de estaño. Sus propiedades dependen de su no estequiometría, de la naturaleza y concentración de los átomos incorporados a la red cristalina. Además, presenta una estructura tetragonal tipo rutilo.

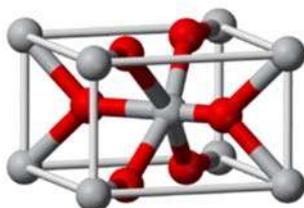


Figura 1.1 Celda unidad del dióxido de estaño (R. W. G. Wyckoff (1963) *Second edition. Interscience Publishers, New York, New York. Crystal Structures 1, 239-444*)

La celda unidad está formada por seis átomos (Dos de estaño y cuatro de oxígeno), como se muestra en la *Figura 1.1* Cada átomo de estaño se encuentra rodeado por seis átomos de oxígeno situados en los vértices de un octaedro distorsionado, a su vez cada átomo de oxígeno está rodeado de tres átomos de estaño que se disponen en los vértices de un triángulo equilátero.

Se muestra una tabla con las propiedades más importantes del SnO_2 :

Tabla 1.1 Propiedades del SnO_2

Propiedades	SnO_2
Apariencia	Polvo blanco
Densidad	$6.95 \frac{cm^3}{g}$
Solubilidad	Baja en agua, alta en ácidos
Estructura cristalina	Rutilo tetragonal
Tipo de enlace	Iónico
Band Gap	$\sim 3.6 eV$
Tipo	n

El ZnO posee una ausencia de un centro de simetría en su estructura “wurtzite”, a lo largo con un acoplamiento electromecánico grande, da como resultado propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas (*Figura 1.2*) (Dutta, 2009).

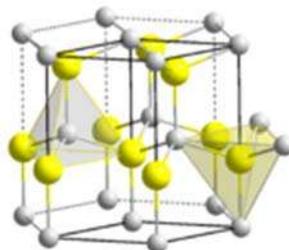


Figura 1.2 Celda unidad del óxido de zinc (*Crystal structure of ZnS (wurtzite) with coordination polyhedra*)

A continuación, se presenta una tabla a manera de resumen sobre las propiedades de este óxido semiconductor.

Tabla 1.2 *Propiedades del ZnO*

Propiedades	ZnO
Apariencia	Polvo blanco
Densidad	$5.61 \frac{cm^3}{g}$
Solubilidad	Anfótero, difícil de disolver en ácidos y álcalis
Estructura cristalina	Wurtzita hexagonal
Tipo de enlace	Iónico
Band Gap	$\sim 3.3 eV$
Tipo	n

Existen diversas metodologías para la síntesis de materiales, unas más sencillas y eficaces que otras para obtener diversas formas y tamaños, ya que es bien conocido que tanto el tamaño como morfología afectan en gran medida sus propiedades. Sin embargo, muchos de estos procedimientos requieren de temperaturas altas y etapas demasiado elaboradas para obtener muestras con las características deseadas.

La técnica hidrotermal ha sido la más popular, reuniendo el interés de científicos y tecnólogos de diferentes disciplinas, particularmente en los últimos quince años. La palabra "hidrotermal" tiene origen geológico. Una palabra que se explica por sí misma, "hidro" que significa agua y "térmico" que significa calor. El Geólogo británico, Sir Roderick Murchison (1792 – 1871) fue el primero en usar esta palabra para describir la acción del agua a temperatura y presión elevadas al provocar cambios en la corteza terrestre llevando a la formación de varias rocas y minerales (K. Byrappa, 2001). La primera publicación en la investigación hidrotermal apareció en 1845. Esto informa la síntesis exitosa de pequeños cristales de cuarzo tras la transformación de ácido silícico recién precipitado en un digestor por K. F. E. Schafthaul. El término hidrotermal generalmente se refiere a cualquier reacción heterogénea en presencia de solventes acuosos o mineralizadores bajo alta condiciones de presión y temperatura.

La utilización del método hidrotérmico es una alternativa prometedora en la síntesis de materiales. Al emplear este tipo de síntesis se acelera la digestión de las sales precursoras utilizadas, las cuales en condiciones normales de presión y temperatura avanzarían lentamente. Por lo general, no se encuentran desventajas cualitativas significativas en los materiales sintetizados, en términos de cristalinidad y propiedades físicas. En algunos casos incluso se producen mejoras cuantitativas en las propiedades de los materiales e interesantes morfologías de las partículas, es por ello la intensión de este trabajo de investigación donde se estudia el efecto de la concentración de ZnO en la síntesis de SnO_2 por el método convencional.

1.1 Antecedentes

Los semiconductores de SnO_2 y ZnO pertenecen a semiconductores de ancho de banda, 3.4 eV y 3.6 eV respectivamente (A.Alkaya, 2009), esto atrajo un considerable interés, y muchos investigadores explotaron varios métodos de síntesis para acoplar y obtener nanocompuestos de SnO_2 y ZnO incluyendo molienda de bolas, microemulsión, reducción parcial del estado sólido y coprecipitación (Huihu Wang, 2009).

En la literatura se encuentra muy pocos reportes referentes a la síntesis de $SnO_2 - ZnO$ como material utilizado en el estudio de sensibilidad de gases, sin embargo, en 2009 se estudió las propiedades de fotoluminiscencia en función de la temperatura de nanoestructuras híbridas de $SnO_2 - ZnO$ mostrando una emisión mejorada en comparación con los nanohilos primarios de SnO_2 (Chuanwei Cheng, 2009).

Otro caso reportado es SnO_2 impurificado con ZnO para celdas solares eficientes sensibilizadas por colorante. En 2011 se demostró el potencial de este material sintetizado por el método hidrotérmico convencional y la gran movilidad electrónica que favorece al mismo (Xincun Dou, 2011).

Caso contrario, (Firooz, 2016) informa sobre la preparación y la actividad fotocatalítica de nanopartículas de ZnO impurificadas con SnO_2 para la eliminación del rojo congo en solución acuosa. Estas nanopartículas fueron sintetizadas por el método hidrotermal siendo los tamaños de grano alrededor de 50 nm - 100 nm y caracterizadas (DRX y SEM). Los resultados fueron cristales solo de fases cristalinas de fase de rutilo tetragonal de SnO_2 con alta cantidad y buena cristalinidad teniendo un mejor efecto de actividad fotocatalítica que SnO_2 o TiO_2 atribuyéndose el rendimiento a una mayor separación de carga.

Una de las tantas aplicaciones de los compuestos de $SnO_2 - ZnO$ son los sensores de gases, ya que estudios previos muestran la gran sensibilidad y

selectividad del SnO_2 hacia el CO , prueba de ello es el trabajo de (Masashi Shoyama, 2003) donde sintetizaron películas delgadas de $\text{SnO}_2 - \text{ZnO}$ por el método sol gel añadiendo al precursor polietilenglicol, además de que la adición de una capa de ZnO a la capa de SnO_2 también fue muy efectiva para mejorar la selectividad de gas.

También Weidong Yu et al, (Weidong Yu, 2005) sintetizaron nanocables de SnO_2 de gran tamaño recubiertos con nanocristales de ZnO directamente mediante la evaporación térmica de polvo de SnO y la mezcla de ZnCO_3 básico y polvos de grafito.

En 2007 se reportan películas delgadas de $\text{SnO}_2 - \text{ZnO}$ de diversas composiciones sobre la superficie de un sustrato de alúmina utilizando dos sales que contienen los precursores de SnO_2 y ZnO con tratamiento térmico. Esta técnica se llama 'colocación de solución combinatoria'. Los materiales del sensor utilizados para la detección selectiva de Etanol fueron diseñados a partir de la correlación entre la composición del sensor y la respuesta del gas. Se prestó especial atención a discriminar entre Etanol y Acetona, lo cual es un problema desafiante debido a su naturaleza química similar (Ki-Won Kima, 2007).

Vemos claramente que $\text{SnO}_2 - \text{ZnO}$ han sido objeto de estudio debido a un alto número de ventajas, tales como la detección selectiva, pero sobre todo a la facilidad de reactividad a temperaturas relativamente bajas ($250^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$) de funcionamiento debido a la facilidad de adsorción de oxígeno.

Se puede apreciar el uso de distintas técnicas de síntesis para nuevos materiales tales como las mencionadas anteriormente, sin embargo, cada una de ellas posee sus ventajas y desventajas; ello motivó a plantearse la cuestión de buscar el método óptimo; sin embargo, hasta donde hemos consultado, no existen reportes sobre este tipo de materiales sintetizados por el método hidrotérmico convencional; dichos reportes ayudarán a crear diversos puntos de referencia y en base a ello poder discernir si el método es el más adecuado o no.

1.2 Justificación

Los semiconductores son muy importantes ya que presentan una alta variedad de propiedades eléctricas y mecánicas. Se cuenta con diversas metodologías de síntesis para este material dependiendo del objetivo a llegar, por mencionar, (F. Montes-Fonseca, 2016) lograron sintetizar películas de Indio (*In*) impurificado con partículas de *Zn* con dos morfologías: Barras y plaquetas, preparadas por el método hidrotérmico concluyendo que la temperatura, aditivos orgánicos, tiempo de reacción y la concentración de los precursores puede modificar la estructura del material resultante.

En nuestro caso procederemos a utilizar el método hidrotérmico, ya que las posibles ventajas en comparación con otros tipos de crecimiento de cristales incluyen la capacidad de crear fases que no son estables en el punto de fusión. Además, los materiales que tienen una presión de vapor elevada cerca de sus puntos de fusión también pueden ser preparados por el método hidrotérmico. La serie de pasos a seguir es particularmente adecuada para el crecimiento de cristales de buena calidad, manteniendo un buen control sobre su composición. Las desventajas del método incluyen la necesidad de autoclaves caros, y la imposibilidad de observar el cristal a medida que crece. (Centro de artículo, 2018)

De acuerdo con estudios previos, la adecuada selección de las variables de proceso (Temperatura, flujo, sales precursoras), así como la incorporación de otros metales puede generar sitios activos.

Dada la importancia tecnológica de un semiconductor con propiedades específicas. Es de gran interés sintetizar un material de SnO_2 y ZnO incorporando diferentes concentraciones de ambos materiales por medio de un método rápido, reproducible y de menor costo, como el método hidrotérmico convencional.

1.3 Hipótesis

Mediante la síntesis de estructuras de $SnO_2 - ZnO$, se pretende obtener nanopartículas a diferentes proporciones mediante el método hidrotermal, lo cual favorecerá el acoplamiento de las fases cristalinas. Se espera encontrar la proporción adecuada donde se obtengan las mejores propiedades fisicoquímicas, ópticas y eléctricas.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Desarrollar la metodología para la síntesis de estructuras $SnO_2 - ZnO$ a diferentes proporciones utilizando el método de síntesis hidrotermal para mejorar el acoplamiento entre fases cristalinas y su caracterización mediante diferentes técnicas para así determinar sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.

1.4.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar estructuras del $SnO_2 - ZnO$ mediante el método hidrotermal utilizando diferentes proporciones entre sí y sintetizando materiales puros con la finalidad de comprobar las propiedades.
2. Estudiar y analizar las estructuras mediante diferentes técnicas analíticas con el propósito de obtener información acerca de sus propiedades fisicoquímicas: Área superficial, estructura cristalina y fases. Lo anterior se llevará a cabo mediante las técnicas de caracterización: Isotermas de adsorción - desorción de N_2 , Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopia Raman.

3. Analizar las condiciones y variables de reacción (Temperatura, tiempo, concentración, sales precursoras, etc.) adecuadas para la síntesis de las estructuras de $SnO_2 - ZnO$.
4. Analizar e investigar la relación entre el tipo de estructuras que se generen y las propiedades fisicoquímicas que éstas puedan tener en base a los resultados que se obtengn mediante las técnicas de caracterización propuestas.

Capítulo 2. Marco Teórico

Los materiales semiconductores puros son aquellos en los que su estructura está conformada con la banda de valencia vacía a temperaturas cercanas al cero absoluto, ya que su composición química es estable.

Los materiales semiconductores impuros (Extrínsecos) son aquellos que presentan una alteración en su estructura cristalina (Impurificados) dejando electrones libres o huecos en la región de banda prohibida, estos materiales semiconductores pueden ser de dos tipos:

- *Tipo n:* Se caracterizan por que la mayoría de sus portadores son electrones, cuentan con niveles donadores que suelen tener una distancia mucho menor que el intervalo de vacío natural del material, con una distancia 0.01 eV por debajo de la banda de conducción y debido a que a temperatura ambiente tenemos aproximadamente 0.25 eV , los electrones de niveles donadores son excitados y se encuentran libres en la banda de conducción del material. (Figura 2.1)

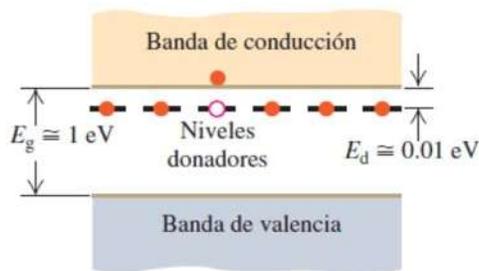


Figura 2.1 Bandas de energía para un semiconductor tipo n a baja temperatura. (Freedman)

- *Tipo p:* Se caracterizan por que la mayoría de sus portadores de corriente son huecos positivos, cuentan con niveles receptores aproximadamente a 0.01 eV por encima de la parte superior de la banda de valencia. (Figura 2.2)

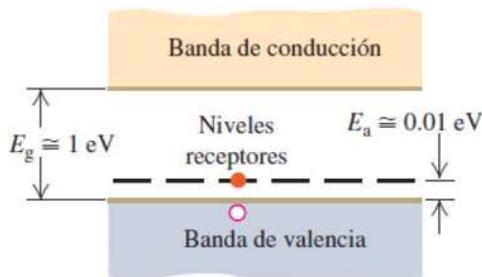


Figura 2.2 Bandas de energía para un semiconductor tipo p a baja temperatura (Freedman)

2.1 Teoría de bandas

En física de estado sólido, esta teoría describe la estructura electrónica de un material como una estructura de bandas de energía en lugar de tener energías discretas como en el caso de átomos libres, se basa en el hecho de que, en una molécula, los orbitales de un átomo se solapan produciendo un número discreto de orbitales moleculares. Además de explicar la semiconductividad, explica también por qué los metales son muy buenos conductores de la electricidad.

Debido a que en un material la cantidad de átomos es muy grande y todos sus electrones se rigen por el principio de exclusión de Pauli, el número de orbitales de valencia es tan grande y la diferencia de energía entre cada uno de ellos tan pequeña que se puede considerar como si los niveles de energía formaran bandas continuas más que niveles de energía. En otras palabras, desaparecen los orbitales atómicos y se forman orbitales moleculares con energías muy parecidas.

Banda de valencia (BV): está ocupada por electrones de valencia, es decir, son aquellos que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. Estos son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica.

Banda de conducción (BC): está ocupada por los electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente. La existencia de electrones en esta banda es crucial para el proceso de conducción eléctrica.

Banda prohibida (Gap): es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Está presente en aislantes y semiconductores. La conductividad eléctrica que presentan diferentes materiales depende en gran medida de la anchura de ésta. Una baja banda prohibida, implica una mayor conducción intrínseca, y una banda prohibida alta implica una mayor energía del fotón.

Un parámetro importante en la teoría de banda es el nivel de Fermi, el máximo de los niveles de energía de electrones disponibles a bajas temperaturas. La posición del nivel de Fermi con relación a la banda de conducción es un factor fundamental en la determinación de las propiedades eléctricas.

Energía de Fermi: Es la energía del nivel más alto ocupado por un sistema cuántico a temperatura cero ($0 K$). Se denota por E_F , es un concepto que tiene muchas aplicaciones en la teoría del orbital, en el comportamiento de los semiconductores y en la física del estado sólido en general. Es de crucial importancia para la comprensión de las propiedades eléctricas y térmicas de los sólidos.

En los semiconductores impurificados de tipo p y tipo n, el nivel de Fermi se desplaza por las impurezas. El nivel de Fermi se conoce en otros contextos como el potencial químico de electrones.

Este modelo explica bastante bien el comportamiento eléctrico no solo de las sustancias conductoras sino también de las semiconductoras y las aislantes.

Para que un material sea buen conductor de corriente eléctrica debe haber poca o ninguna separación entre la BC y la BV, en el caso de los metales, las bandas pueden llegar a solaparse, de manera que los electrones puedan saltar entre las bandas. Cuando la separación entre bandas es mayor hablamos de un material aislante. En ocasiones, cuando la separación entre bandas permite el salto entre las mismas de solo algunos electrones existe una zona denominada banda prohibida o gap, que separa ambas bandas y en la cual no pueden encontrarse los electrones. En estos casos, el material se comportará como un semiconductor.

Como se mencionó anteriormente hablando en función de su conductividad eléctrica, los sólidos se pueden clasificar en tres grupos: aislantes, conductores y semiconductores

Metales: Presentan una conductividad eléctrica muy eficiente y elevada ya que hay bandas de valencia, pueden estar llenas o semillenas, dependiendo de la configuración electrónica del metal, y bandas de conducción, que pueden hallarse vacías o parcialmente vacías y facilitan la conducción porque son energéticamente accesibles. De hecho, su elevada conductividad es debido a que las bandas de valencia y de conducción se superponen y esto hace que los electrones se muevan con libertad de una a otra. Esto puede verse como el resultado de que sus electrones de valencia están esencialmente libres.

Semiconductores: En este tipo de materiales las bandas de valencia y de conducción no se superponen, pero la diferencia energética entre ambas es pequeña, por lo que una ligera aportación energética hará que puedan proporcionar electrones a la banda de conducción y, por tanto, conducir la corriente eléctrica. En los semiconductores intrínsecos como el silicio y el germanio, el nivel de Fermi está esencialmente a mitad de camino entre las bandas de valencia y conducción. En un semiconductor impurificado, se agregan niveles de energía extras y el nivel de Fermi se desplaza.

Aislantes: En este caso las dos bandas están tan alejadas que la banda de conducción es inaccesible, motivo por el cual son incapaces de conducir la corriente eléctrica. Hay un gran espacio prohibido entre las energías de los electrones de valencia, y la energía a la cual se pueden mover los electrones libremente por el material (la banda de conducción).

La presencia de algún tipo de impurificación de aislantes puede cambiar drásticamente sus propiedades ópticas, no es suficiente para superar la gran brecha de banda para hacerlos buenos conductores de electricidad.

Enseguida en las siguientes figuras se observa la distribución de las bandas de energía para los diferentes tipos de materiales:

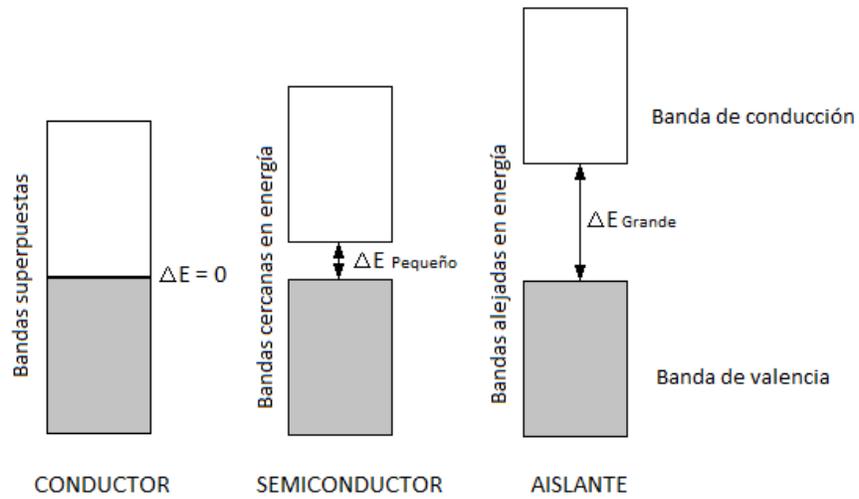


Figura 2.3 Comparación de bandas de valencia (QuimiTube)

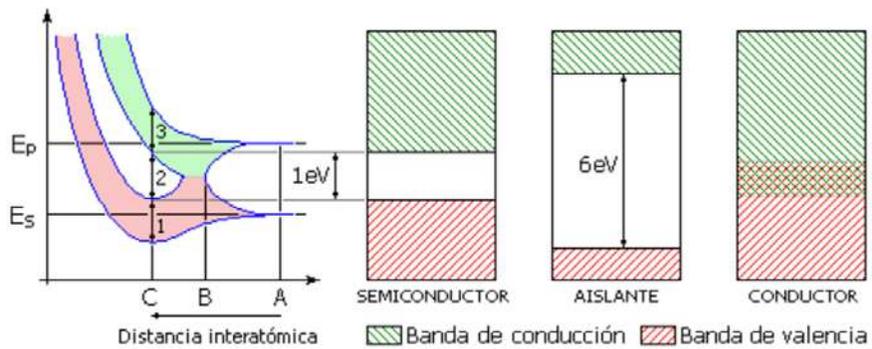


Figura 2.4 Bandas de energía en cristales (EnciclopediaUS)

2.2 Óxido de estaño

El óxido de estaño (SnO_2) es uno de los materiales semiconductores que representa mayor interés debido a su alta selectividad y reproducibilidad además del tamaño, distribución de partícula y área superficial específica, así como por su bajo costo, baja resistencia eléctrica, elevada transparencia en el rango visible del espectro electromagnético, amplia banda prohibida, alta estabilidad química y térmica, así como un reducido índice de toxicidad (M. A. Ponce, 2003).

El SnO_2 es un semiconductor tipo n debido a sus vacancias de oxígeno que actúan como donantes de electrones, es ampliamente utilizado como sensor de gases, conductor transparente y catalizador (M. Chacón, 2009). Debido a sus buenas propiedades adsorbentes y estabilidad química, se puede depositar sobre vidrio, cerámica, óxidos, entre otros sustratos. Tiene un punto de fusión de $1630^{\circ}C$, lo que permite utilizarlo en aplicaciones que son sometidas a altas temperaturas.

Como se menciona anteriormente las propiedades de este material lo hacen muy útil en distintas aplicaciones: las películas y cerámicas han sido ampliamente utilizadas para la producción de resistencias, transistores, recubrimientos antiestáticos y otras partes de equipos eléctricos.

Debido a su gran importancia práctica ha existido un aumento significativo en años recientes gran cantidad de trabajo en cristales y películas. La investigación se ha llevado a cabo en las propiedades SnO_2 eléctricas y ópticas de cristales individuales, películas delgadas y sinterizadas con la esperanza de obtener una comprensión detallada de la naturaleza semiconductor de este material.

2.3 Óxido de zinc

El óxido de zinc (ZnO) ha sido objeto de estudio en la última década debido a sus aplicaciones potenciales en electrónica y optoelectrónica. Este material es un semiconductor que puede crecer con una estructura cristalina hexagonal muestra una banda de energía prohibida de $\sim 3.3 \text{ eV}$ y una energía de excitación de 60 eV a temperatura ambiente.

El ZnO es un semiconductor binario II–VI cuya ionicidad reside en la frontera entre semiconductores covalentes y iónicos. En condiciones ambientales, las vacancias de oxígeno constituyen gran parte de los defectos en los cristales de ZnO , resultando en un compuesto no estequiométrico. Las vacancias de oxígeno provocan la aparición de estados donadores, generando un exceso de portadores en la banda de conducción, siendo los electrones los portadores mayoritarios de carga, es por esto, que el ZnO es un semiconductor tipo n.

Dentro de los óxidos metálicos, el ZnO es interesante en la parte morfológica, debido a que presenta un crecimiento bien organizado y por ello se pueden obtener diversas morfologías como: nanoalambres, nanocintas, nanotubos, nanovarillas, microvarillas, nanopuntas, etc. Como un material semiconductor de banda ancha, el ZnO se ha utilizado en aplicaciones tales como fotodetectores UV, celdas solares, diodos emisores de luz y diodos laser. Siendo un semiconductor tipo n, sirve como material de detección de diferentes gases debido a la alta movilidad de sus electrones de conducción y a su buena estabilidad química y térmica.

El principal obstáculo para el desarrollo de ZnO ha sido la falta de ZnO de tipo p reproducible y de baja resistividad, como lo discutieron recientemente (D. C. Look, 2004).

2.4 Método Hidrotérmico

Existen diferentes definiciones propuestas por varios científicos para el método hidrotermal. En literatura en 1913, Morey y Niggli (Niggli, 1913) definieron la síntesis hidrotermal como "Método donde los componentes están sujetos a la acción del agua, en temperaturas generalmente por encima de la temperatura crítica del agua ($\sim 370^\circ C$) en bombas cerradas, y por lo tanto, bajo el correspondiente altas presiones desarrolladas por tales soluciones". (Laudise, 1970) lo definió como "Crecimiento hidrotermal significa crecimiento a partir de una solución acuosa a temperatura ambiente o condiciones ambientales". (Rabenau, 1985) definió la síntesis hidrotermal como las reacciones heterogéneas en medios acuosos por encima de $100^\circ C$ y 1 bar . (Lobachev, 1973) lo definió como un grupo de métodos en los que la cristalización se lleva a cabo desde soluciones acuosas sobrecalentadas a altas presiones. La síntesis hidrotermal implica utilizar agua como catalizador y ocasionalmente como componente de fases sólidas en la síntesis a temperatura elevada ($> 100^\circ C$) y presión (Mayor que algunas atmósferas) (Roy, 1994). Byrappa (Byrappa, 1992) define la síntesis hidrotermal como cualquier reacción heterogénea en un medio acuoso llevado a cabo por encima de la temperatura ambiente y en presión mayor a 1 atm . Suda (Suda, 1994) lo define como "Reacciones ocurriendo bajo las condiciones de alta temperatura y alta presión ($> 100^\circ C, > 1 \text{ atm}$) en soluciones acuosas en un sistema cerrado". Con la gran cantidad de publicaciones bajo condiciones hidrotermales suaves en los últimos años, Yoshimura en 2001 propone definir reacción hidrotermal como "cualquier reacción química heterogénea en presencia de un disolvente" (Ya sea acuoso o no acuoso) por encima de la temperatura ambiente y a presión más de 1 atm en un sistema cerrado (Yoshimura, 2001).

El medio en la síntesis hidrotermal es el agua. El agua es uno de los disolventes más importantes presentes en la naturaleza en cantidades abundantes y tiene propiedades notables como medio de reacción en condiciones hidrotérmicas. Una de las mayores ventajas del uso del agua es el beneficio ambiental y el hecho de ser más barato que otros solventes, y puede actuar como un catalizador para la formación de los

materiales deseados ajustando la temperatura y la presión. Es no tóxica, no inflamable, no carcinógena, no mutágena y termodinámicamente estable. Otra ventaja es que el agua es muy volátil, por lo que se puede eliminar del producto muy fácilmente. Los solventes hidrotermales tienen diferentes propiedades a más de 100°C y más de 1 atm , especialmente en el punto crítico. Para comprender las reacciones hidrotermales, las propiedades del solvente en condiciones hidrotérmicas deben conocerse muy bien.

El *Figura 2.5* muestra que el punto crítico marca el final de la curva de coexistencia líquido - vapor en la temperatura crítica, T_c y presión, P_c , en un diagrama de fases para una pura sustancia homogénea. Un fluido se define como supercrítico si se mantiene en condiciones por encima de su temperatura y presión críticas. Las propiedades de los fluidos supercríticos (SCF) varían según la presión y la temperatura y con frecuencia descrito como intermedio entre los de un gas y un líquido. Conforme la temperatura aumenta, el líquido se vuelve menos denso debido a la expansión térmica y a al mismo tiempo, el gas se vuelve más denso. En el punto crítico, las densidades de ambas las fases se vuelven lo mismo. El compuesto ya no es líquido ni gas por encima el punto crítico, y se convierte en fluido supercrítico. Después de eso, las fases del líquido y el gas no se distinguen y las propiedades de SCF estarán entre el gas y el líquido.

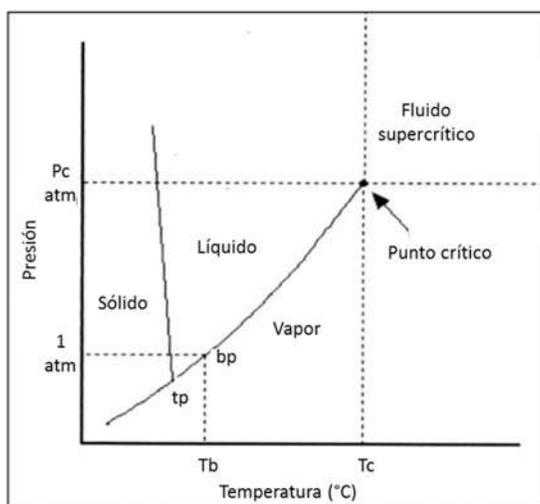


Figura 2.5 Fases del agua (ASSI)

Por un lado, la difusividad y la viscosidad son propiedades de transporte que influyen en las tasas de transferencia de masa. La difusividad es al menos un orden de magnitud mayor y la viscosidad es menor en comparación con un solvente líquido. Esto significa que la difusividad de los reactivos en SCF ocurrirá más rápido que eso en un solvente líquido, lo que significa que los sólidos pueden disolverse y migrar más rápidamente en los SCF. Tener una alta difusividad, baja viscosidad e intermedio la densidad del agua aumenta la velocidad de la reacción.

De otro lado, la constante dieléctrica que se define como la capacidad de un disolvente para cargar por separado aumenta bruscamente con la presión en la región compresible que se refiere al área alrededor del punto crítico en el que la compresibilidad es considerablemente mayor de lo que sería ser pronosticado de la ley de los gases ideales. Este comportamiento también es paralelo a un cambio en densidad, como se muestra en la *Figura 2.6*. La densidad cambia brusca pero continuamente con presión en la región compresible. Una de las ventajas más importantes de los solventes hidrotérmicos es que un cambio en la densidad afecta el poder de solvatación. La disminución en la densidad da como resultado un cambio significativo en la capacidad de solvatación.

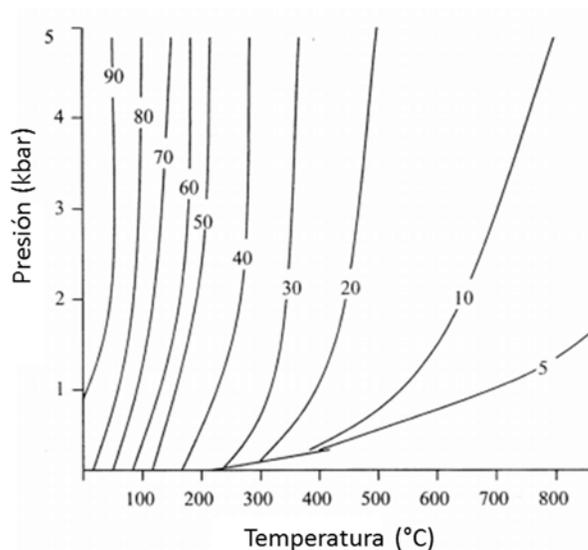


Figura 2.6 Variación de la constante dieléctrica del agua

El crecimiento cristalino bajo condiciones hidrotermales requiere un recipiente de reacción llamado autoclave. En el método hidrotermal, la sal puede ser altamente corrosiva. El autoclave debe ser capaz de contener un solvente altamente corrosivo a alta temperatura y presión por una exposición duradera de tiempo.

Un autoclave hidrotérmico ideal debe cumplir y tener las siguientes características:

1. Inerte a ácidos, bases y agentes oxidantes.
2. Debe ser fácil de montar y desmontar.
3. Debe tener suficiente longitud para obtener un gradiente de temperatura deseado.
4. Debe ser a prueba de fugas a la temperatura y presión deseadas.
5. Debe soportar alta presión y temperatura durante un período de tiempo prolongado.

La síntesis hidrotermal ofrece muchas ventajas. A diferencia de muchos métodos avanzados que pueden preparar una gran variedad de formas, los respectivos costos de instrumentación, energía y precursores son mucho menos para los métodos hidrotérmicos. Desde la perspectiva ambiental, los métodos hidrotérmicos son más benignos para el medio ambiente. Las bajas temperaturas de reacción también evitan otros problemas que se encuentran con los procesos, la capacidad de precipitar los polvos directamente de la solución regula la tasa y uniformidad de nucleación, crecimiento, que afecta el tamaño, la morfología, control de agregación y variedades de morfologías y tamaños de partículas posibles con el procesamiento hidrotérmico.

El método hidrotérmico convencional es beneficioso para diferentes industrias que dependen del polvo, por ejemplo, materiales, pigmentos, productos farmacéuticos, diagnóstico médico que se benefician de tener acceso a los polvos con tamaño y morfología controlados por una amplia gama de razones. La única interacción presión - temperatura de la solución hidrotérmica permite la preparación de diferentes fases que son difíciles de preparar con otros métodos sintéticos. Los campos de fase son a menudo más simples cuando las soluciones hidrotermales son usadas.

Los materiales sintetizados bajo condiciones hidrotermales a menudo exhiben diferencias en defectos puntuales en comparación con materiales preparados por síntesis a alta temperatura, por mencionar algunos tenemos los tungstatos de calcio, bario y estroncio sintetizados a temperatura ambiente por un el método hidrotermal no contiene defectos Schottky generalmente presentes en materiales preparados a altas temperaturas (W. S. Cho, 1995).

Una gran ventaja de la síntesis hidrotermal es que este método puede ser hibridado con otros procesos como microondas, electroquímica, ultrasonido, mecano-química, radiación óptica y prensado en caliente para obtener ventajas tales como mejora de la cinética de la reacción y aumentar la capacidad de hacer nuevos materiales. Se tiene reportado una gran cantidad de trabajos para mejorar la síntesis hidrotermal mediante la hibridación de este método con muchos otros procesos. Este método fácil no necesita ninguna semilla, catalizador, surfactante o plantilla nociva y costosa, por lo tanto, es prometedor a gran escala y producción de bajo costo con cristales de alta calidad.

Capítulo 3. Marco conceptual de la investigación

En este apartado se reporta la síntesis y prueba de los materiales $SnO_2 - ZnO$, así como la caracterización de estos.

La preparación de cada uno de los materiales consistió generalmente en los siguientes pasos:

1. Preparación de los reactivos
2. Adición de los precursores: Cloruro de Estaño Pentahidratado ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$) y Acetato de Zinc ($ZnC_4H_6O_4$) (Ver Tabla 3.1)
3. Incorporación del segundo material (Ver Tabla 3.1)
4. Caracterización del material

Una vez preparado cada uno de los diferentes materiales, se procedió a realizar su caracterización. Enseguida se procedió a realizar el estudio de la variación de su resistencia en función de la temperatura; a continuación, se hace la descripción de cada uno de los pasos mencionados con anterioridad en forma detallada.

En este proyecto se propone la síntesis de los materiales de SnO_2 añadiendo diferentes concentraciones de ZnO y viceversa (Ver Tabla 3.1), mediante el método hidrotérmico. En primer lugar, se preparará el material de SnO_2 que será nuestro punto de referencia tanto en propiedades fisicoquímicas para posteriormente incorporar el precursor del ZnO a diversas proporciones.

3.1 Método experimental

Una matriz de $SnO_2 - ZnO$ (ambos Sigma Aldrich), fue sintetizada como se muestra en la *Tabla 3.1*; esto involucró mezclar varias cantidades de polvos de sales precursoras de óxidos semiconductores. Los materiales de óxido puro se prepararon a partir de precursores respectivamente en un autoclave sometido a un tratamiento hidrotérmico. Las muestras M1, M4, M5 y M6 fueron hechas bajo este método, de acuerdo con (F.C. Vázquez, 2016).

Los materiales M2 y M3 se sintetizaron en un matraz de 3 bocas con agitación con reflujo, sin calentamiento sin tratamiento y filtrado. Una vez finalizada la vía de obtención, fue necesario proceder a una operación de centrifugación y finalmente otra de secado con auxilio de una parrilla de calentamiento. (F. Montes-Fonseca S. O.-M.-M.-N.-D., 2017)

Tabla 3.1. Descripción de parámetros de síntesis, variaciones y valores optimizados

Muestra	Proporción			Reactivos (g)			Tratamiento térmico	
	SnO ₂	ZnO	SnCl ₄ ·5H ₂ O	SnO ₂	ZnO	Zn(OAC) ₂	Temperatura (°C)	Tiempo (hr)
M1	100	0	0.526	-	-	-	200	48
M2	80	20	-	0.32	-	0.327	-	-
M3	60	40	-	0.24	-	0.474	-	-
M4	40	60	0.092	-	0.1	-	-	-
M5	20	80	0.034	-	0.1	-	160	24
M6	0	100	-	-	-	1.096	-	-



Figura 3.1 Autoclaves y viales de teflón utilizados en la síntesis hidrotérmica

3.2 Caracterización de los materiales

Los materiales sintetizados son caracterizados mediante diferentes técnicas analíticas las cuales se describen a continuación.

3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica ampliamente usada en la caracterización de materiales, puede emplearse para determinar la estructura cristalina de un nuevo material, o utilizar una base de datos de estructuras cristalinas como fuente de identificación química. Desde su descubrimiento en el año de 1912 por Von Laue, la técnica ha proporcionado un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos.

El método de DRX de acuerdo con (Skoog, 2001) en general y en particular de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química.

En un difractómetro, un haz de rayos X que es producido por el bombardeo de electrones acelerados sobre un blanco de Molibdeno o cobre incide en un ángulo θ sobre el material y un detector ubicado a un ángulo 2θ respecto al plano de la muestra se encarga de registrar la radiación dispersada.

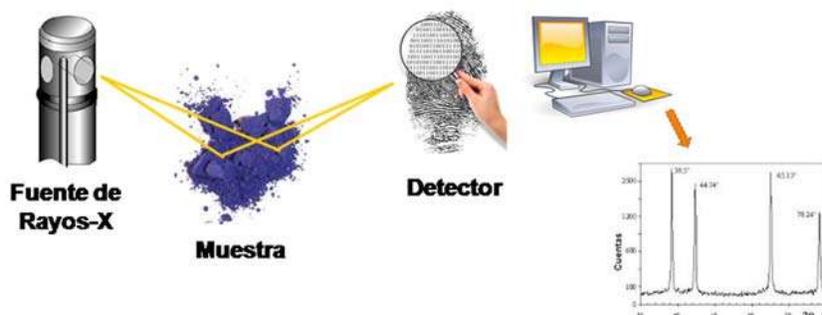


Figura 3.2 Difracción de rayos x (X Ray Services)

3.2.2 Microscopio electrónico

Un microscopio es un sistema óptico que permite apreciar con facilidad texturas y objetos en tres dimensiones que hayan sido pulverizados metálicamente antes de su observación. En la actualidad con ayuda de la ciencia y mejor tecnología se ha logrado aumentar la resolución y la magnificación de dichos equipos.

A continuación, se muestra la *Figura 3.3* con los componentes de un microscopio electrónico.

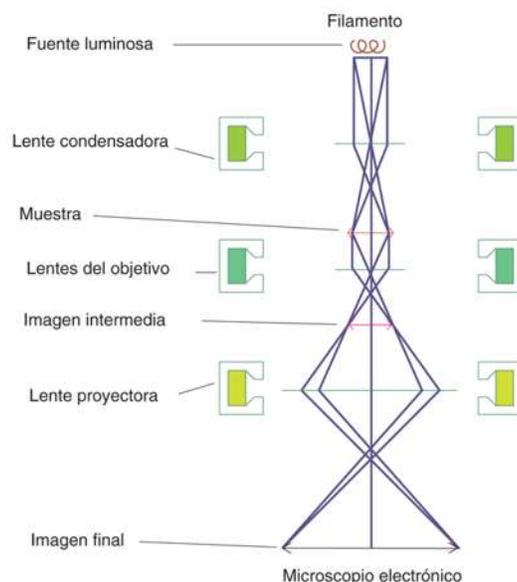


Figura 3.3 Microscopio electrónico (Ricardo Paniagua)

El microscopio electrónico es el resultado de diversos experimentos y concepciones teóricas. Tiene su origen en los experimentos de Sir J. J. Thomson quien estudió los rayos catódicos en tubos con gases (J. J. Thomson P. , 1897).

Las propiedades de una partícula cargada con electrones fueron explotadas por Knoll y Ruska; construyeron el primer microscopio electrónico de lente magnética, utilizando una diferencia de potencial de 60000 *voltios* y obteniendo imágenes sobre una pantalla fluorescente. El primer microscopio electrónico de transmisión que operó en Estados Unidos en el año de 1939 fue construido en la Universidad de Toronto por A. Prabus y J. Hiller bajo la dirección de E. Burton.

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenida.

En la actualidad, se dispone de un número considerable de microscopios, que pueden clasificarse fundamentalmente en dos grupos:

1. Microscopios ópticos
2. Microscopios electrónicos de transmisión y de barrido

3.2.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido o MEB (Scanning Electron Microscope), fue inventado en 1937 por Manfred von Ardenne, utiliza un haz de electrones para formar una imagen. La resolución de un microscopio es la capacidad para determinar con claridad dos puntos separados, u objetos como entidades individuales y distinguibles. Si los objetos están tan cerca que su capacidad de resolución no es apropiada, los objetos se mezclan en una sola imagen y es imposible diferenciarlos. La magnificación es la capacidad de un microscopio para incrementar el tamaño, no mejora la claridad cabe aclarar. La magnificación también utiliza lentes, pero el poder de resolución es pobre; al incrementar la magnificación solo se incrementa el tamaño de un espécimen borroso.

La preparación de las muestras que se introducen en dicho microscopio es relativamente fácil ya que la mayoría de los SEM sólo requieren que estas sean conductoras. Posteriormente, se barre la superficie con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector formado por lentes basadas en electroimanes

mide la cantidad e intensidad de electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imagen digital. Su resolución está entre 4 nm y 20 nm , dependiendo del microscopio. Por lo regular tiene una profundidad de foco de 10 mm , mucho menor que el microscopio electrónico de transmisión. La ventaja del MEB es que proporciona imágenes tridimensionales, ya que éste específicamente examina la superficie de las estructuras.

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores científicos y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ($\sim 1\text{ nm}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

El principio de esta técnica se basa en el barrido de la superficie de una muestra por un haz focalizado de electrones monocromáticos (acelerados con una tensión entre 10 kV y 30 kV). Los electrones interactúan con la materia, produciendo electrones secundarios. El haz de electrones secundarios es colectado por un detector que se encuentra sincronizado con el haz de electrones de barrido. La señal procesada del detector se muestra en una pantalla, el contraste depende de la tensión seleccionada y la naturaleza de los átomos presentes en la muestra.



Figura 3.4 Microscopio Electrónico de Barrido (Paraguay, 2018)

3.2.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Un microscopio electrónico de transmisión o MET (Transmission Electron Microscopy), es un microscopio cuya característica es el uso de una muestra ultrafina y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan la muestra. Una técnica muy utilizada para obtener imágenes en el TEM es la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución o HRTEM (High - Resolution Transmission Electron Microscopy).

En la actualidad en un TEM, se alcanza una resolución de $0,8 \text{ \AA}$ ($0,08 \text{ nm}$). Para utilizar esta resolución directamente con el TEM deben utilizarse correctores para la aberración esférica. A través del desarrollo de nuevos correctores, además de la aberración esférica y la aberración cromática, a veces se puede obtener hasta una resolución de $0,5 \text{ \AA}$ ($0,05 \text{ nm}$).

Los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones. Tanto el difractograma de electrones como la imagen reconstruida se pueden proyectar en una pantalla.

La imagen del TEM ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina. Además, si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la condición de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (Electrones transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura del/los cristales presentes.



Figura 3.5 Microscopio Electrónico de Transmisión (Paraguay, 2018)

3.2.3 Espectroscopía Raman

La Espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación.

El análisis se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva.

La técnica de este apartado proporciona información sobre las vibraciones intramoleculares e intermoleculares y puede proporcionar una comprensión adicional sobre una reacción, puede proporcionar información adicional sobre los modos de frecuencia más baja y las vibraciones que permiten comprender la red cristalina y la estructura molecular de la columna vertebral.

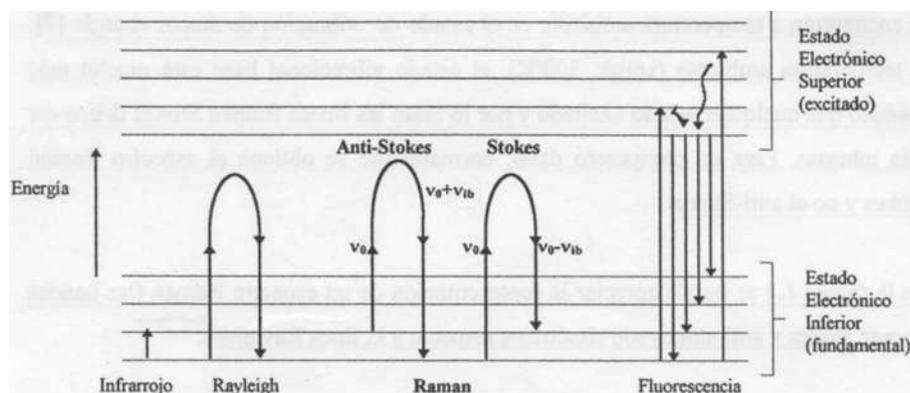


Figura 3.6 Estados vibracionales en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz – materia (Fundamentos de Espectroscopía Raman, 2012)

3.2.4 Fisisorción de nitrógeno

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de sólidos. Esta técnica se basa en la adsorción de nitrógeno a 77K. Las isothermas obtenidas corresponden al proceso de adsorción y desorción del gas en el sólido, produciéndose histéresis (Tendencia de un material a conservar sus propiedades) cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción.

Este método es ampliamente utilizado para la determinación áreas superficiales, volumen y diámetro de poros aunque presenta importantes limitaciones principalmente en los sólidos microporosos.

En la literatura del área podemos encontrar miles de isothermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad la mayoría de estas isothermas, las cuales son el resultado de una adsorción física, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC (Figura 3.7).

Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuesto originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y es conocida como la clasificación BDDT (Brunauer S., 1940), también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común, pero es interesante desde el punto de vista teórico.

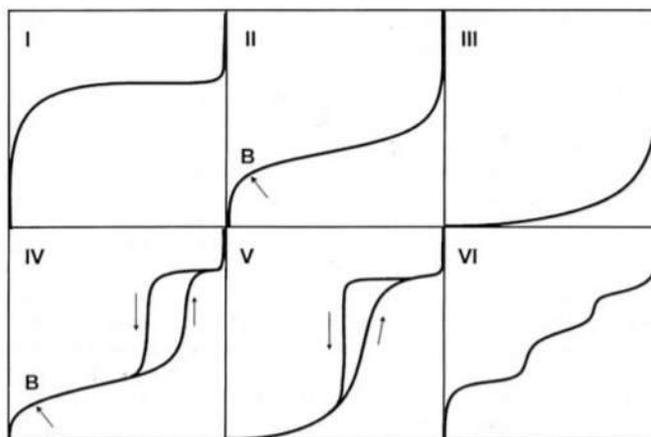


Figura 3.7 Tipos de isothermas de adsorción (Research Gate)

- **Tipo I:** Se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas baja. Característica de los sólidos microporosos.
- **Tipo II:** Es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón.
- **Tipo III:** Ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja.
- **Tipo IV:** Es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
- **Tipo V:** Al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.
- **Tipo VI:** Es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

Uno de los cálculos de la distribución de poros se basa en el método de B. J. H. considerando el espesor de la capa adsorbida en el momento de la condensación o de la desorción capilar y se ha empleado sobre todo para calcular la distribución del tamaño de poros bajo.

3.2.5 UV - Vis

Cuando la luz incide sobre un material, puedes sufrir 3 fenómenos, la reflexión, absorción o transmisión; cada uno de estos fenómenos dependen de la naturaleza de la muestra, así como de su geometría. El análisis de estos fenómenos proporciona información de las propiedades ópticas del material.

Dentro de las propiedades ópticas de los materiales semiconductores, las energías de banda prohibida E_g son muy importantes, ya que con ello se determina la longitud de onda a la cual el material trabaja.

El objetivo de esta técnica es que mediante la aplicación del modelo de Kubelka-Munk basado en medidas de reflectancia difusa se puede determinar las transiciones electrónicas de minerales presentes en la naturaleza de manera abundante en el rango visible del espectro, que según este modelo estas transiciones corresponden a la brecha energética de estos materiales.

La Espectroscopía Ultravioleta – Visible es una técnica que tiene como base la absorción de la radiación que lleva por nombre, con una longitud de onda comprendida entre 160nm y 780nm por molécula. Cada molécula posee un perfil espectral definido por sus niveles energéticos característicos. El proceso dicho anteriormente promueve la excitación de un electrón causando diferentes tipos de enlace en el material (Transiciones entre los diferentes niveles energéticos); gracias a ello, la técnica se utiliza para la identificación de grupos funcionales, para análisis cualitativo y para la caracterización de materiales.

La Espectroscopía de Reflectancia Difusa tiene como principal característica el ser una técnica no destructiva y de fácil manejo, es un de los mejores análisis de estudio. Una analogía posible es cuando una pelota bota en la pared y regresa, del mismo modo, la luz que se refleja en el mismo ángulo, pero opuesto, que la fuente de luz se denomina luz reflejada especularmente. Este componente especular se refleja como si se tratara de un espejo. La luz que no es reflejada especularmente sino dispersada en muchas direcciones se denomina reflectancia difusa. La suma de la reflectancia especular más la reflectancia difusa se llama reflectancia total (R., 1971).



Figura 3.8 Espectro Ultravioleta Visible (Fisher Scientific)

3.2.6 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X

La Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS) es una técnica para determinar qué elementos componen una muestra, especialmente en su superficie. Entender la estructura electrónica de algo, es muy importante para entender cómo podemos manipularlo y cómo interactuará con otros elementos, átomos y el entorno. El uso de XPS para entender la química de superficies y ambientes de enlace puede ayudar en la exploración científica que sólo puede producir tecnología innovadora y posiblemente más pequeña.

XPS una técnica de análisis ampliamente utilizada ya que tiene una amplia categoría de materiales y proporciona información de un estado cuantitativo y química de la superficie. La información de XPS facilita datos sobre las capas

superficiales o estructuras de películas delgadas y es importante para diferentes aplicaciones industriales y de investigación, donde la superficie o composición juega un papel crucial en el rendimiento, por mencionar algunos ejemplos se encuentran los nanomateriales, catálisis, corrosión, adherencia, dispositivos electrónicos, recubrimientos, tratamientos de superficie entre otras muchas.

A partir de la energía de enlace y la intensidad de un poco de fotoelectrones, la identidad elemental, estado químico y la cantidad de un elemento detectado pueden ser determinadas. Los instrumentos XPS a comparación de SEM tienen una profundidad de análisis mayor, por lo tanto, es más adecuado para la composición de las capas ultrasfinas y delgadas, así como propiedades de la microescala.

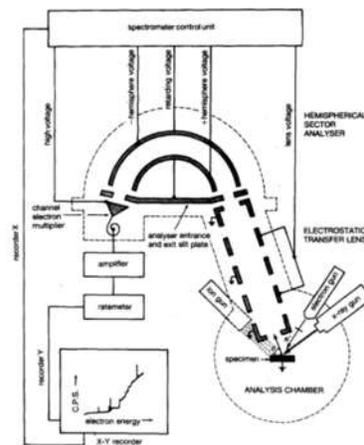


Figura 3.9 Estructura de un espectrómetro de XPS (Moulder, 1992)

Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados

Los semiconductores tales como SnO_2 y ZnO puros e impurificados, dependen de la morfología superficial, del tamaño de cristal, de defectos y de vacancias de oxígeno. El fenómeno de adsorción de especies de oxígeno que atrapan y dispersan portadores de carga, y generan barreras de potencial y cambios de resistencia, modificando la banda de conducción en la superficie y entre las fronteras de granos, formando zonas pobres de portadores entre granos y superficie, generando un incremento o decremento en su resistencia.

Las variaciones que los materiales pueden presentar son posiblemente generadas por la falta de tratamiento térmico final a alta temperatura ya es el parámetro que más influye en la respuesta que se obtiene.

Las figuras se encuentran organizadas de acuerdo con la siguiente tabla:

Tabla 4.1. Organización de muestras sintetizadas

Nº	Nomenclatura	Proporción
Muestra 1	M1	SnO_2 100 - ZnO 0
Muestra 2	M2	SnO_2 80 - ZnO 20
Muestra 3	M3	SnO_2 60 - ZnO 40
Muestra 4	M4	SnO_2 40 - ZnO 60
Muestra 5	M5	SnO_2 20 - ZnO 80
Muestra 6	M6	SnO_2 0 - ZnO 100

4.1 Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales fueron determinadas mediante las isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno a $77K(-196\text{ }^{\circ}C)$. Se utilizó en equipo Autosorb-1 marca Quanta Chrome. Pevio a la medición, las muestras fueron desgacificadas a vacío por 5 hr a $120\text{ }^{\circ}C$. El volumen del nitrógeno adsorbido fue normalizado a la temperatura y presión estándar.

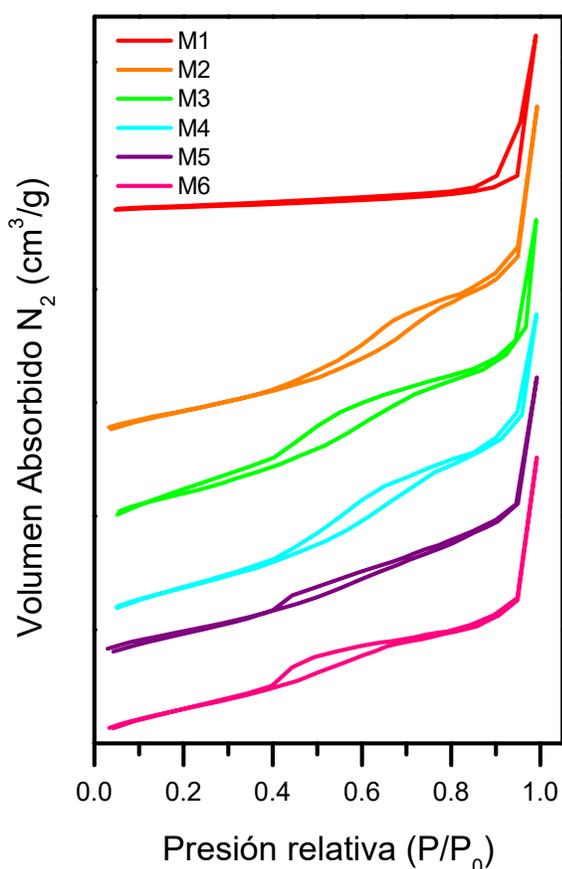


Figura 4.1 Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para los materiales sintetizados.

Se observa que todos los materiales exhiben isothermas de tipo IV (Clasificación IUPAC), la cual es convexa respecto al eje de la presión relativa en todo el rango de la presión.

Tabla 4.2 BET de muestras sintetizadas

Muestra	Área superficial ($\frac{m^2}{g}$)
M1	21
M2	21
M3	21
M4	22
M5	21
M6	21

Este tipo de características denota un material de baja área superficial. (Guidong Yanga Zifeng Yanb, 2012) sintetizaron nanopartículas de $SnO_2 - ZnO$ incorporando TiO_2 en diferentes fases para así obtener áreas superficiales superiores a las que originalmente presenta el material, sin embargo, se obtuvieron áreas superficiales sumamente bajas.

4.2 Difracción de Rayos X

Las muestras se caracterizaron por Difracción de Rayos X con tamaño de paso de 0.3° con un difractograma marca PANalytical modelo X'pertPro usando radiación $CuK\alpha$ y una configuración Bragg–Bretano $\theta - 2\theta$ con barrido de 20° a 90° y con una longitud de onda $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$.

A continuación, la *Figura 4.2* muestra el difractograma de rayos x para los materiales obtenidos en este proyecto.

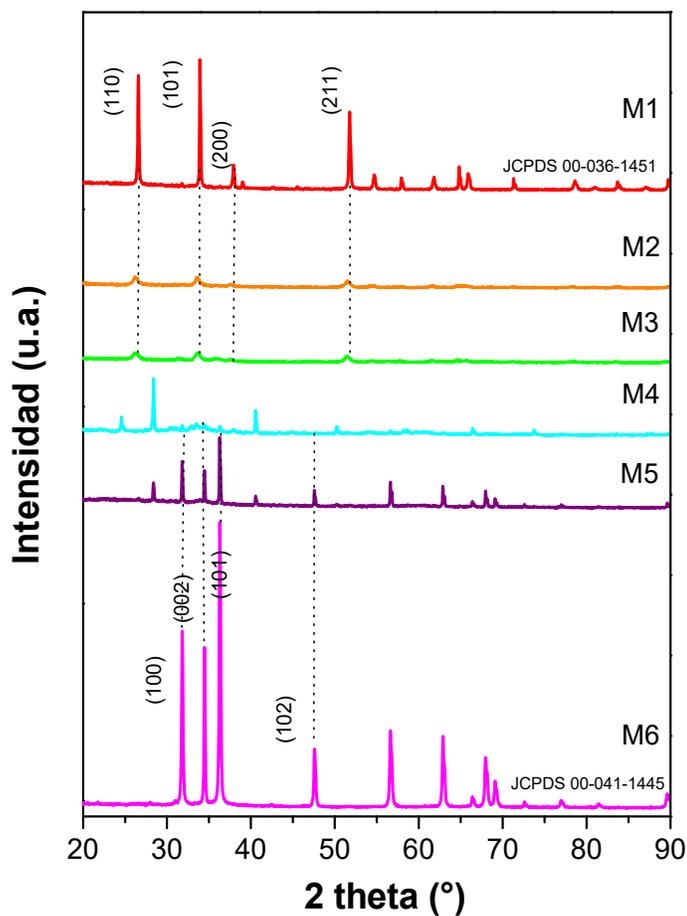


Figura 4.2 Difractograma de Rayos X

La naturaleza cristalina de ambos compuestos de óxido de metal se confirmó mediante la observación de picos de ambos óxidos metálicos. El patrón DRX de la muestra de SnO_2 confirmó que el óxido de metal cristalizó en una estructura de rutilo tetragonal que coincide con el patrón de referencia (JCPDS N°. 00-036-1451 o N° 00-001-0657). El patrón DRX de ZnO mostró que el óxido de metal adoptó una estructura de cristal hexagonal wurtzite (JCPDS N°. 00-041-1445).

En el patrón DRX se observa que no se tiene el material cristalino de SnO_2 , ya que los picos no son tan intensos como los del material de ZnO , causa probable de ello puede ser alguna contaminación o impurificación en la síntesis del material.

Los patrones mostraron la variación en la concentración de los componentes SnO_2 y ZnO a través del cambio gradual en la intensidad de los picos asociados en el orden esperado. La observación de los picos de las fases individuales indicó que todos los materiales existían en forma compuesta. No se observaron reflexiones de las fases ternarias, aunque algunas reflexiones pudieran ser atribuidas al sustrato de alúmina.

(Noboru Yamazoe, 2012) Comentó en su artículo de divulgación científica titulado "Proposal of contact potential promoted oxide semiconductor gas sensor" sobre los efectos de la unión heterogénea dentro de los dispositivos que incorporan granos, no eran uniformes. Ellos mencionan que el factor más simple en los dispositivos de unión heterogénea que contribuía a la no uniformidad entre los granos estaba la diferencia en el tamaño. Esto sugiere que incluso en una muestra que consiste en partículas de la misma naturaleza química, es decir, una muestra pura de SnO_2 , por ejemplo, las diferencias en los tamaños de los granos entre las partículas de SnO_2 pueden inducir una mejora de sus propiedades.

Se tiene SnO_2 en fase romarchite, a corroborar con las técnicas de caracterización Raman y DRX de dicha fase ya que los picos del material M4 en 41° corresponden a ella. Además, este material de mezcla se propone como el mejor ya que contiene picos característicos de ambos materiales puros en diferentes rangos, tales como 31.81° (SnO_2), 33.88° (SnO_2), 34.48° (ZnO), 36.27° (ZnO) y 37.78° (SnO_2) pese a las impurificaciones que éste pueda presentar debido a las sales precursoras y equipos.

Existe mucha diferencia de intensidad en los picos entre el M1 y el M5 disminuye considerablemente, tanto que en el de M4 supone tener un porcentaje mayor de ZnO respecto al SnO_2 y ningún pico corresponde al ZnO .

Existe un pico semi intenso en 42° aproximadamente en el material M4 que corresponde a un pico de difracción de SnO_2 , pero si se traza una línea vertical en 42° se demuestra que no hay tal pico en los materiales M1, M2, y M3 cuando deben aparecer.

Se observan picos en el difractograma que no corresponden con las cartas cristalográficas, uno de ellos es muy intenso en M4 en 28° aproximadamente, en el material M5 por último otro pico pequeño en el material M4 alrededor de 24° lo que confirma la sospecha de contaminación de los materiales.

En los materiales M3 no se muestra una diferencia significativa entre ambos patrones de difracción, podría decirse que es casi el mismo material.

Esta técnica nos permite determinar qué tipo de sólido cristalino se obtiene, su fase cristalina y por medio de la ecuación de Debye – Sherrer el tamaño de cristal que le corresponde haciendo uso del software Origin Pro 2018:

$$\beta = \frac{0.94\lambda}{FWHM \cos \theta}$$

Donde:

β = Tamaño de cristal (nm)

λ = Longitud de onda de la radiación utilizada (1.54187 Å)

Full Width Half Maximum = Ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra (Ancho instrumental + ancho del material)

θ = Posición del pico de difracción ($\frac{2\theta}{2}$)

En nuestro caso se promedian los resultados obtenidos para el tamaño de cristal de cada uno de los picos más intensos de cada material obteniendo la siguiente tabla:

Tabla 4.3 Tamaño de cristal de materiales sintetizados

Nº	Nomenclatura	Proporción	Tamaño (nm)
Muestra 1	M1	SnO_2 100 - ZnO 0	21
Muestra 2	M2	SnO_2 80 - ZnO 20	21
Muestra 3	M3	SnO_2 60 - ZnO 40	22
Muestra 4	M4	SnO_2 40 - ZnO 60	23
Muestra 5	M5	SnO_2 20 - ZnO 80	20
Muestra 6	M6	SnO_2 0 - ZnO 100	20

4.3 Espectroscopía Raman

Se utilizó esta técnica analítica para identificar las especies SnO_2 , ZnO y sus mezclas presentes en los materiales sintetizados. Los espectros Raman se registraron usando un equipo Labram HR Evolution marca Horiba equipado a un espectrómetro Raman con un láser que emite a 632.8 nm . Los fotones fueron dispersados por la muestra a $1800\frac{r}{mm}$ usando un monocromador de rejilla y simultáneamente, recogido en un detector CCD. Se utilizaron varios objetos, sin embargo, se fijó el objetivo de $50x$. La resolución espectral fue de 1 cm^{-1} . En el espectro se observan picos en 331 cm^{-1} a 774 cm^{-1} atribuidos a lazos $Zn - O$ (k. Nejati, 2011) y a $O - Sn - O$ (A. Ghaderi, 2015) respectivamente. El espectro observado se muestra en la *Figura 4.3*.

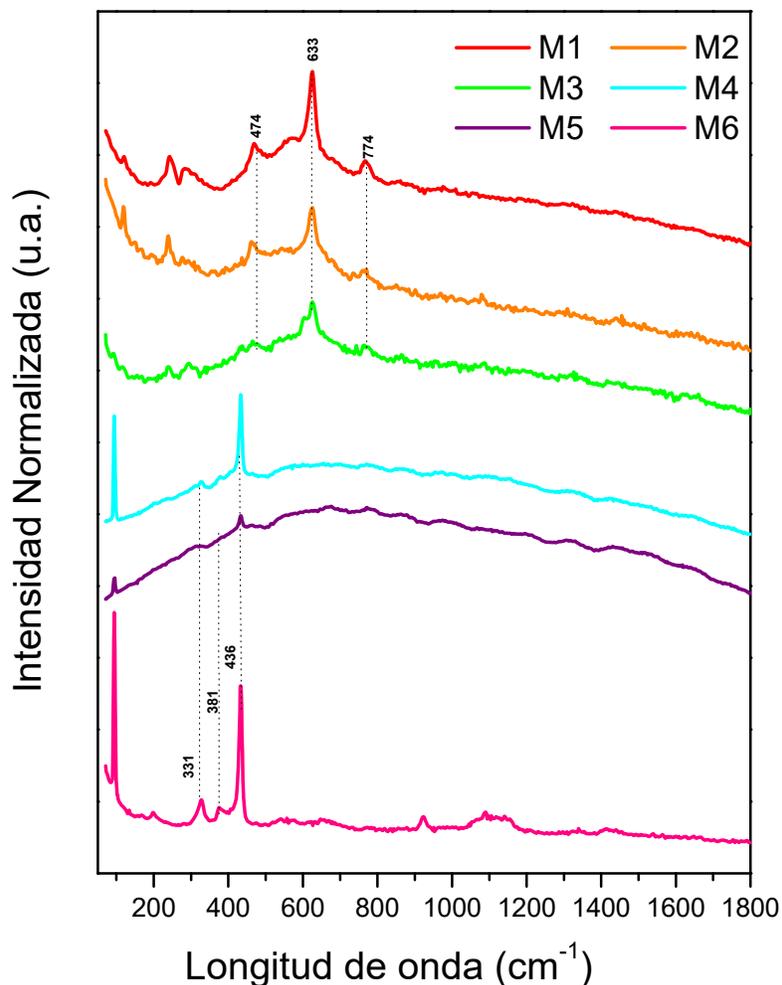


Figura 4.3 Espectroscopía Raman de las muestras sintetizadas

El resultado muestra que las bandas Raman de SnO_2 coinciden con la fase rutilo tetragonal (Sun S.H., 2003) asociadas en los modos vibracionales de 474 cm^{-1} , 633 cm^{-1} y 774 cm^{-1} ; así como las bandas de ZnO muestra la correlación de una estructura hexagonal wurtzita (Huang Y., 2033).

También vale la pena mencionar que el espectro de SnO_2 a 633 cm^{-1} está relacionada con los modos de superficie, debido a la reacción con acetato de zinc, por ZnO wurtzita y casiterita SnO_2 aparecieron en el espectro Raman del $SnO_2 - ZnO$. Esto fue confirmado por los patrones XRD de los materiales sintetizados.

Los datos de Raman muestran la presencia de ambos óxidos metálicos, dando, aunque no se puede afirmar al 100% de la evidencia de la naturaleza compuesta de las mezclas. No hubo picos para ninguna fase terciaria observado en los espectros de Raman, corroborando los datos de RDX, de la presencia de solo los dos metales en sus fases de óxido.

4.4 UV-Vis

En este apartado corresponde a la técnica de caracterización de Espectrometría Ultravioleta – Visible.

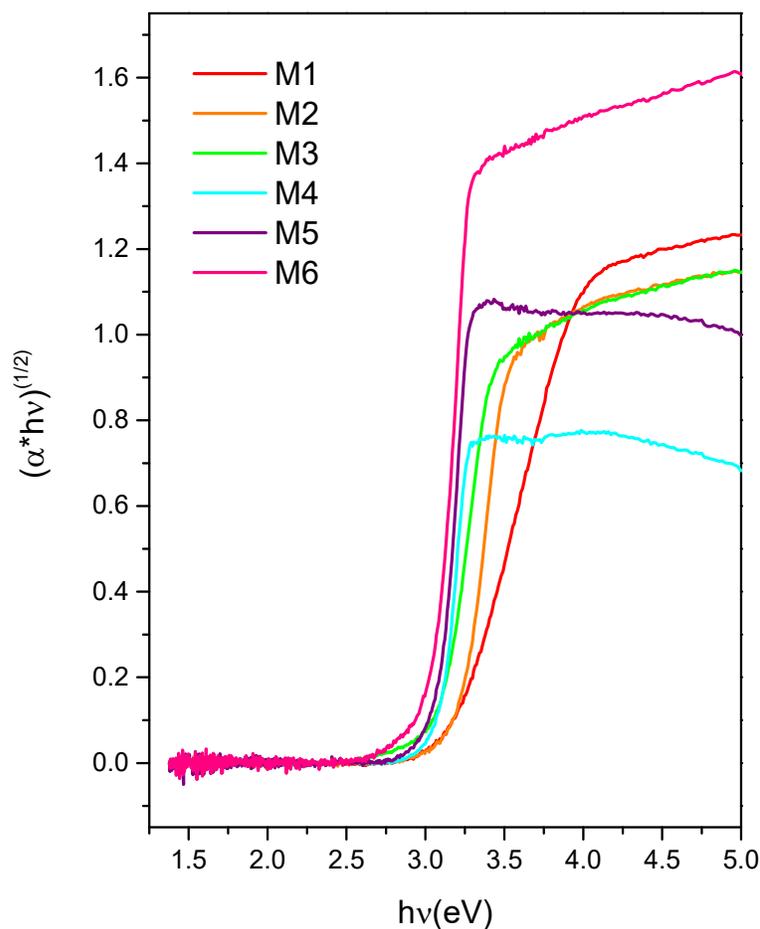


Figura 4.4 Kubelka – Munk de las muestras sintetizadas

El cálculo del band gap se realiza a través de la pendiente de cada curva como se muestra a continuación con la muestra M4:

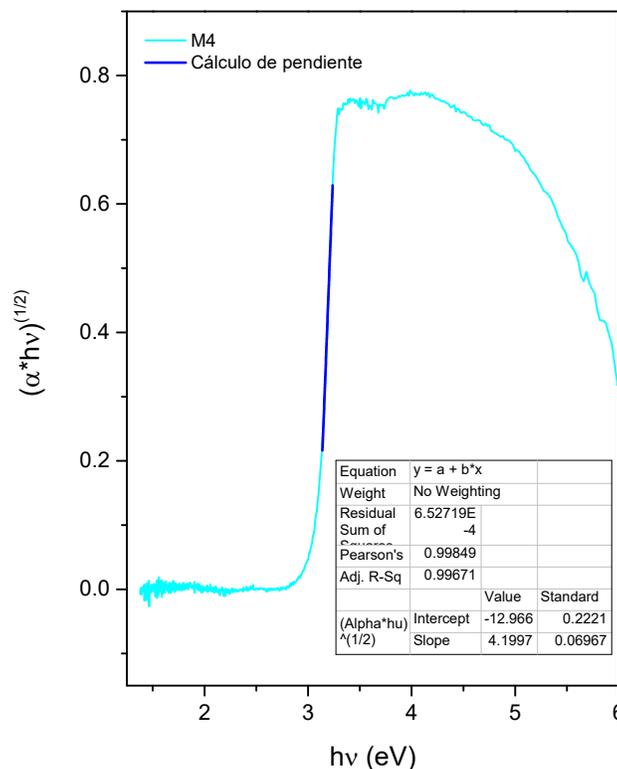


Figura 4.5 Cálculo de la pendiente através de la ecuación de la línea recta de M4

De acuerdo con los parámetros obtenidos mediante el análisis lineal utilizado en el programa Origin, se obtuvieron los valores de la pendiente (Slope) y del intercepto (Intercept), lo cual arroja los valores mostrados en la *Tabla 4.4*:

Tabla 4.4 Band Gap de muestras sintetizadas

N°	Nomenclatura	Proporción	Band Gap (eV)
Muestra 1	M1	SnO ₂ 100 - ZnO 0	3.17
Muestra 2	M2	SnO ₂ 80 - ZnO 20	3.19
Muestra 3	M3	SnO ₂ 60 - ZnO 40	3.08
Muestra 4	M4	SnO ₂ 40 - ZnO 60	3.09
Muestra 5	M5	SnO ₂ 20 - ZnO 80	3.07
Muestra 6	M6	SnO ₂ 0 - ZnO 100	3.04

El band gap de los semiconductores SnO_2 y ZnO en la literatura son $3.2 eV$ (Anders. Hagfeldt, 1995). Por un lado, se informa que el SnO_2 es un óxido semiconductor de tipo n, no solo con banda de energía de separación directa de $3.5 eV - 3.9 eV$ (Spence, 1967) pero también con un band gap indirecto de alrededor de $2.6 eV$ (Liping Li, 2009). Por otro lado, la energía de ZnO puro se reporta con un valor de $3.16 eV$, que está en acuerdo razonable con el valor de la literatura aceptado teniendo en cuenta los errores experimentales, por ende, ambos valores del band gap de los semiconductores utilizados experimentalmente están dentro de los parámetros establecidos.

Los valores reportados experimentalmente se acercan a lo reportado en la bibliografía anterior, sin embargo, la discrepancia de ellos se atribuye a la presencia de precursores dentro de su estructura, que no se hayan podido eliminar en el proceso de lavado.

4.5 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

Se presenta la *Figura 4.6* que corresponde a la Espectroscopía Fotoelectrónica emitidos por Rayos X. Los espectros obtenidos dan validés en la identificación de especies químicas presentes en los materiales sintetizados.

Los valores de eV en que observamos los picos característicos de los elementos de las muestras depende de la fuente de energía que se ha utilizado en el análisis (Al, Mg, o ambas) y cuando vemos desplazamiento de la señal de acuerdo al valor de (C. D. Wagner), es debido al entorno químico en el que se encuentra dicha especie química (Estado de oxidación del elemento).

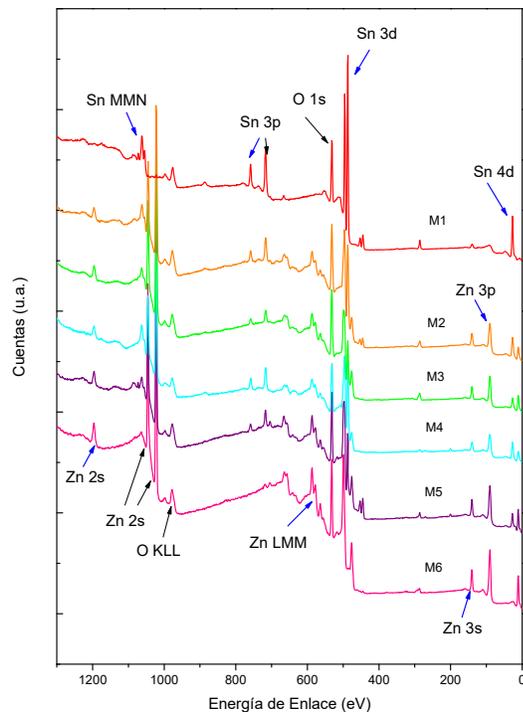


Figura 4.6 Patrón de XPS de muestras sintetizadas

El $\text{SnO}_2 - \text{ZnO}$ muestra emisiones de elementos Sn , O y Zn , los diferentes picos observados se asignan a $\text{Sn } 3d$, $\text{Sn } 3p$, $\text{Sn } 4d$, $\text{Zn } 2p$, $\text{Zn } 3p$, $\text{Zn } 3s$ y $\text{Zn } 3p$ correspondientes a sus niveles a las y a las características $\text{Sn } \text{MNN}$, $\text{Zn } \text{LNN}$ y $\text{O } \text{KLL Auger}$.

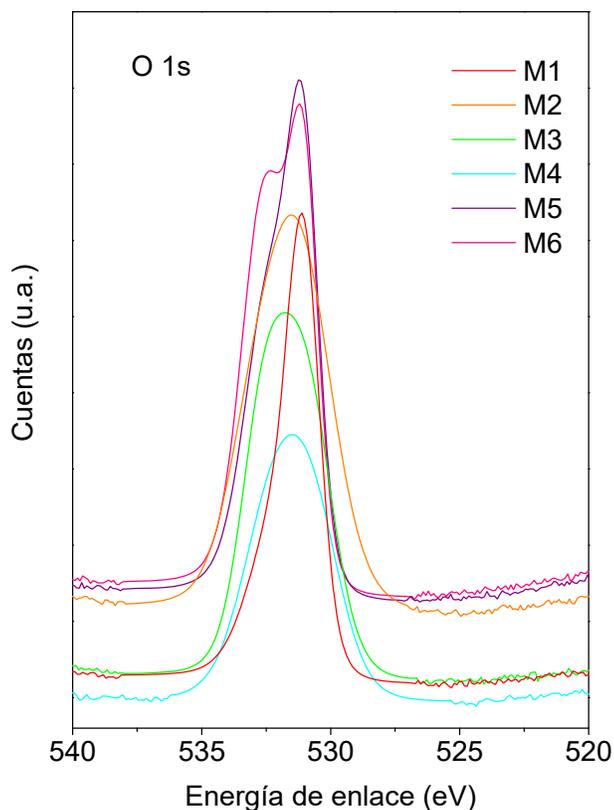


Figura 4.7 Patrón de XPS correspondiente al nivel básico O 1s .

La *Figura 4.7* nos muestra el espectro de alta resolución de XPS de oxígeno. La forma del espectro es asimétrica, indica que hay varios estados químicos de acuerdo con la energía de enlace medida, por lo tanto, la región de O 1s podría desconvolucionarse en 2 picos centrados en 531 eV. El pico de energía de unión más baja en 530 eV se atribuyó al oxígeno en SnO_2 , mientras que el pico se centró en 531.5 eV se debe a la unión de $Zn - O$. El pico en 531.5 eV se atribuye a especies hidroxilo adsorbidas.

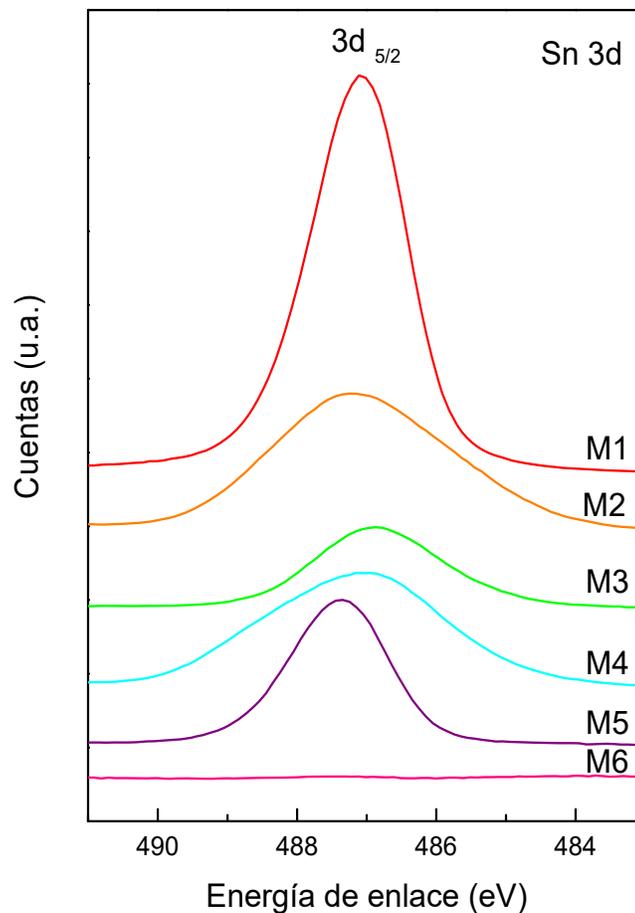


Figura 4.8 Patrón de XPS correspondiente al nivel básico Sn 3d

Los espectros XPS de alta resolución para Sn 3d (Figura 4.8) revelan la división del orbital de rotación del núcleo Sn 3d $\frac{5}{2}$ del estaño centrado en 487 eV, que fue asignado al enrejado de óxido de estaño. La línea de emisión medida también corresponde a una energía de unión del ion Sn⁴⁺ en SnO₂.

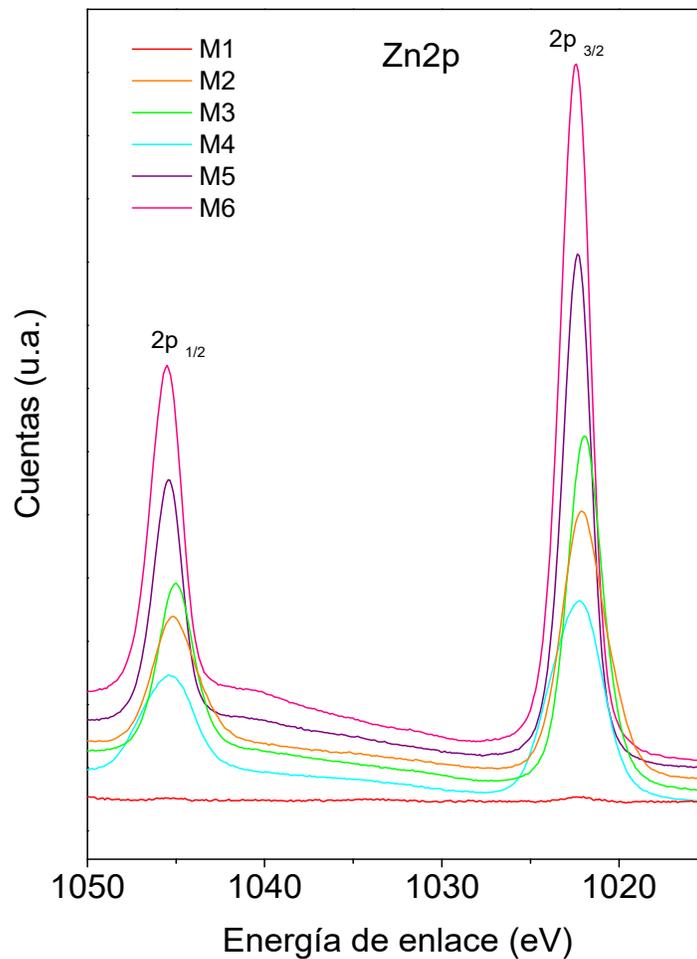


Figura 4.9 Patrón de XPS correspondiente al nivel básico Zn 2p

En la *Figura 4.9* se observa una división pronunciada de la emisión de Zn 2p en dos picos simétricos. El pico centrado en 1022 eV se atribuyó a Zn 2p $\frac{3}{2}$ y el otro en 1045 eV a Zn 2p $\frac{1}{2}$, indicando un estado de oxidación normal de Zn²⁺ en el material SnO₂ – ZnO.

4.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Para la técnica de caracterización de Microscopía Electrónica de Transmisión se escoge M4 utilizando un equipo marca JEOL modelo JEM- 2100F Bright-field Imaging. Enseguida se presenta la *Figura 4.10* comprendiendo de algunas de las micrografías obtenidas.

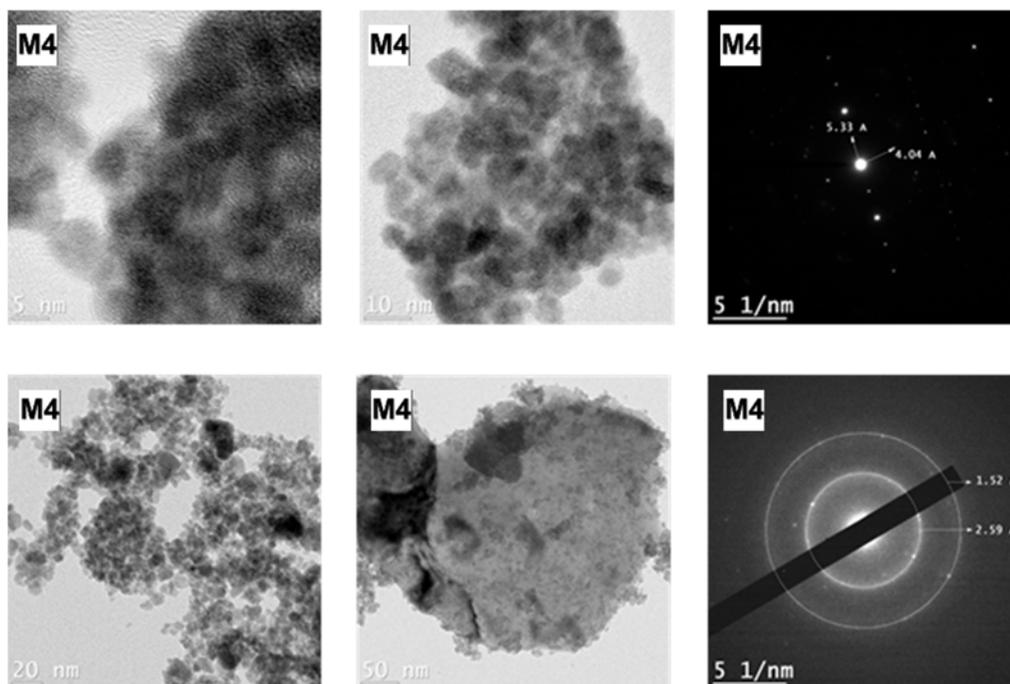


Figura 4.10 Micrografía de M4

En las micrografías anteriores se observa la morfología de las partículas presentes en la muestra. Es la unión física de los semiconductores utilizados en la síntesis (SnO_2 y ZnO).

La forma de las nanopartículas de SnO_2 son esféricas y de tamaño uniforme con tamaño aproximado de $21nm$, lo que está en acuerdo con el tamaño de cristalito deducido de los patrones XRD.

El material de $\text{SnO}_2 - \text{ZnO}$ se encuentra compuesto por Zn amorfo y SnO_2 nanocrystalino. Durante el tratamiento térmico ambas fases fueron cristalinas. Con la micrografía de cambio claro se observaron partículas de ZnO de 100 nm de diámetro aproximadamente y partículas de SnO_2 de tamaño nano.

4.7 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El estudio de MEB realizado a los materiales obtenidos, se llevó a cabo en un microscopio marca JEOL modelo JSM-7401F; la composición de los sensores se determinó por dispersión de energía de rayos X (EDS) con equipo periférico del microscopio. La composición representativa de las muestras se presenta en el espectro EDS de la *Figura 4.11*.

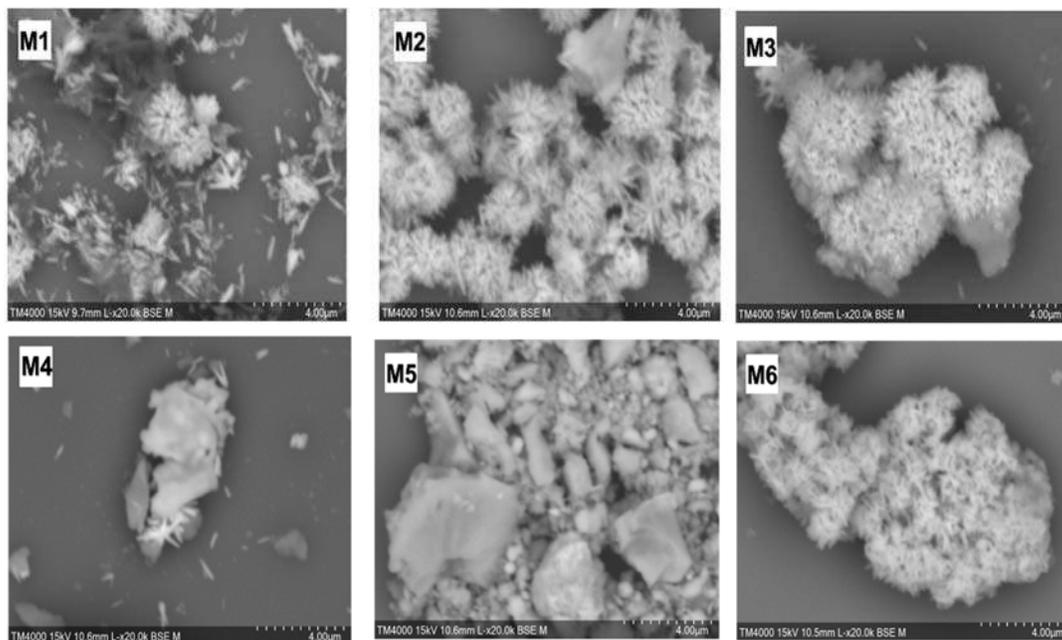


Figura 4.11 Micrografía de MEB muestras sintetizadas a 20x

Las micrografías en la *Figura 4.11* representativas se observan morfologías de barras con partículas y plaquetas con partículas de diferente tamaño. Enseguida se muestra su organización:

La micrografía de M1 se observa la morfología base de barras sobre las cuales se depositan nanopartículas de ZnO y caso contrario en el material de M6 se aprecia la estructura de plaquetas donde se colocan nanopartículas de SnO_2 .

En las micrografías de las mezclas M2 y M3 se definen irregularidades y formación de aglomerados de barras de SnO_2 que de acuerdo al análisis de EDS corresponden a crecimientos de las mismas y a la unión de nanopartículas de ZnO .

En micrografías del material semiconductor M4 y M5 se muestran varias capas de plaquetas se observan formaciones de cúmulos granulares distribuidos de manera uniforme un material sobre el otro material semiconductor.

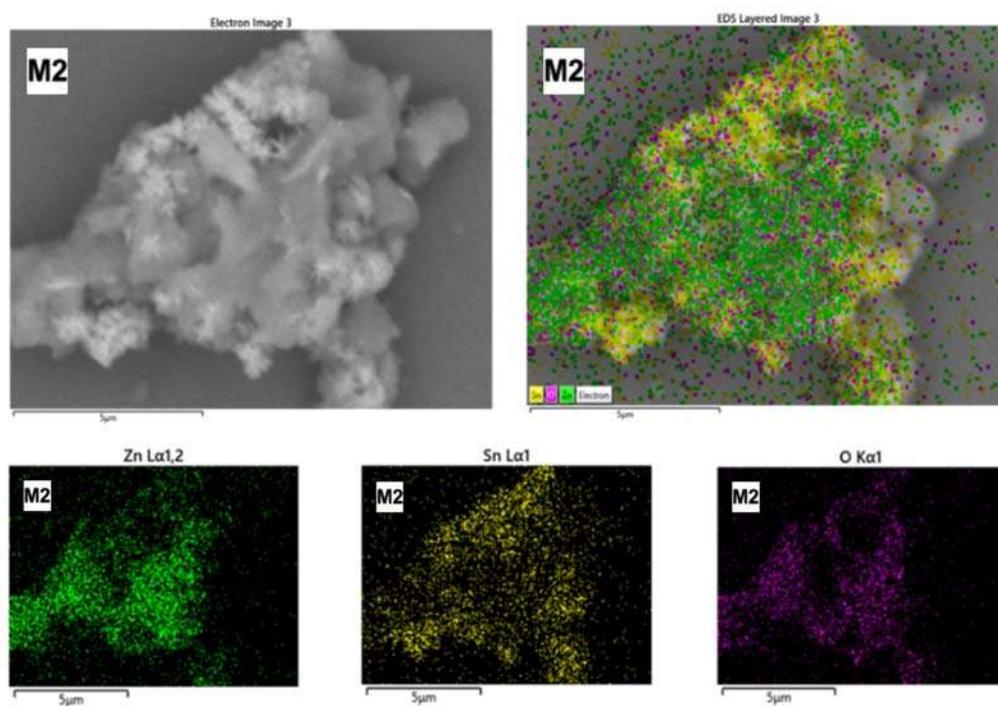


Figura 4.12 Mapeo de M2

Se escogió como muestra representativa M2, *Figura 4.12*. Cabe decir que el mapeo fue realizado a 15x ya que a esa magnificación es donde se observa mejor

en primer plano las morfologías de plaquetas de ZnO en conjunto con las barras SnO_2 . Este análisis nos permite corroborar de manera visual la composición química del compuesto y localización de cada uno de los elementos presentes.

La *Figura 4.13* presenta el espectro de los componentes de M2 y su distribución. Se observa un pico en 0.5 keV correspondiente al oxígeno, en 1 keV , 3 keV , 3.5 keV y 4 keV al estaño y finalmente en 8.5 keV y 9.7 keV al zinc. Es importante mencionar que la muestra se coloca en una pequeña placa de sílice, elemento que se muestra en un pico alto en el intervalo de 1.5 keV a 2 keV .

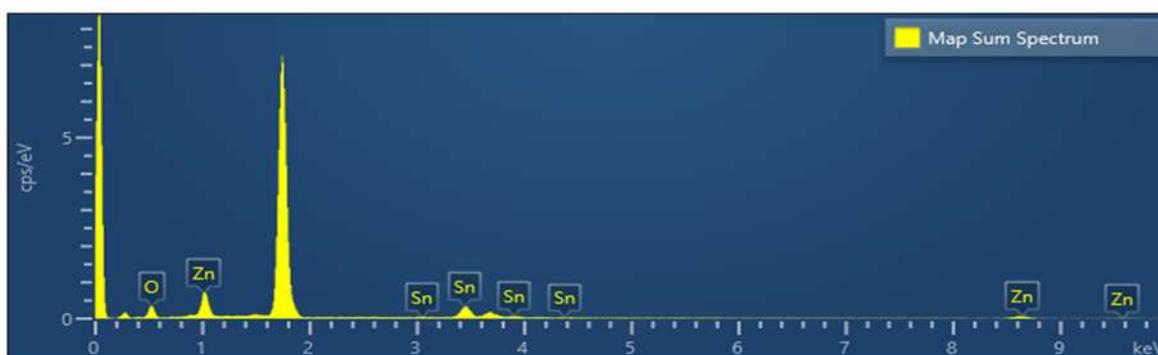


Figura 4.13 Espectro de M2

La *Tabla 4.5* arroja el resultado de los porcentajes en peso y atómicos totales de todas las muestras sintetizadas.

Tabla 4.5 Porcentajes de las muestras sintetizadas

Elemento	SnO ₂ 100% - ZnO 0%		SnO ₂ 80% - ZnO 20%		SnO ₂ 60% - ZnO 40%		SnO ₂ 40% - ZnO 60%		SnO ₂ 20% - ZnO 80%		SnO ₂ 0% - ZnO 100%	
	% Peso	% Atómico										
O	42.28	84.21	26.74	64.88	28.97	65.39	26.34	63.36	23.08	57.13	21.43	52.71
Sn	57.72	15.78	31.43	10.28	18.64	5.67	25.37	8.22	13.74	4.58	-	-
Zn	-	-	41.84	24.85	52.39	28.94	48.28	28.42	63.18	38.28	78.57	47.29
Total	100	99.99	100.01	100.01	100	100	99.99	100	100	99.99	100	100

4.8 Pruebas de vacío y aire

Se desarrollan las pruebas de vacío y aire de los materiales $SnO_2 - ZnO$ modificando la proporción de cada uno de los materiales.

En primer lugar, se mide la resistencia a temperatura máxima de $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ de cada uno de los materiales observando como se va modificando su resistencia eléctrica durante un periodo de tiempo de 2 hr en dos condiciones distintas, en vacío y aire. Este análisis nos trae de nuevo la Teoría de Bandas y sus conceptos, ya que contribuye a la reducción del valor del band gap y permitiría el flujo de los electrones de una banda a otra.

La función del ciclo en aire es encontrar la temperatura de tratamiento a la cual la presentan una menor resistencia (Equilibrio de la desorción y adsorción de oxígeno); mientras que el ciclo de vacío ayuda a determinar la resistencia eléctrica del material, sin la adsorción del oxígeno.

El tratamiento térmico en atmósfera de aire (*Figura 4.14*) nos muestra la resistencia eléctrica. Al inicio del calentamiento, generalmente, se tienen valores de Mega-Ohm, a medida que aumenta la temperatura de la resistencia disminuye por la adsorción y desorción del oxígeno en la superficie. Sin embargo, conforme se aplica más calor al material y aumenta la temperatura, la resistencia comienza a aumentar.

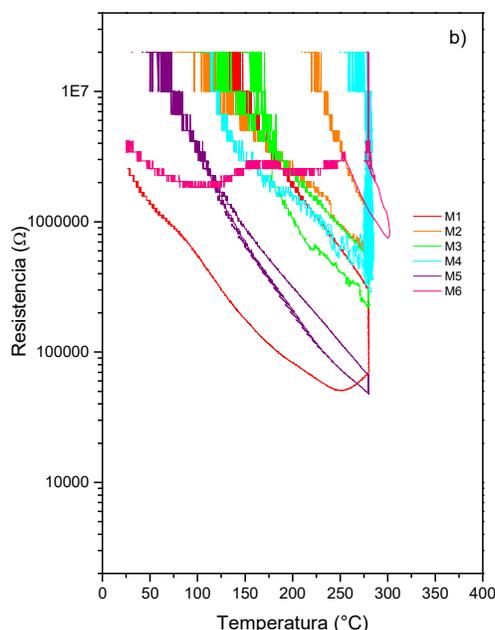


Figura 4.14 Ciclos de aire de las muestras sintetizadas

La variación de la resistencia eléctrica en vacío se muestra en la *Figura 4.15*. Estos ciclos también se realizan de temperatura ambiente a 280°C , el calentamiento inicia con valores altos de resistencia, pero conforme aumenta la temperatura, la resistencia baja y tiene el mismo comportamiento durante el tiempo en la cual la temperatura se mantiene constante a 280°C (1hr), esto debido a que el vacío y el incremento de temperatura favorece la desorción de las especies adsorbidas en la superficie del material. Durante el enfriamiento la resistencia comienza a aumentar, sin embargo, una vez finalizado el ciclo, siempre registró un valor menor comparado con el inicial, por lo que el tratamiento funciona para disminuir el valor de la resistencia de los materiales.

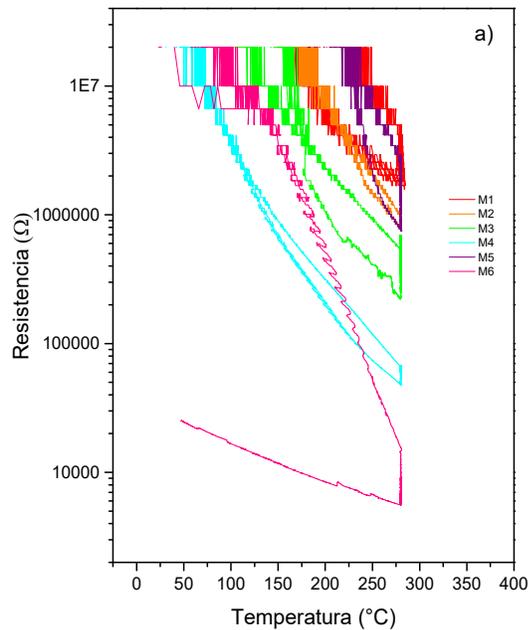


Figura 4.15 Ciclos de vacío de las muestras sintetizadas

Haciendo referencia a un trabajo previo (Salguero, 2018) se tiene la *Figura 4.16*. En este trabajo se utilizó SnO_2 puro y con *Polivinilpirrolidona (PVP)*. Los materiales tienen el mismo comportamiento teniendo menor resistencia en un ambiente de vacío, así como la transferencia de electrones entre ambas bandas.

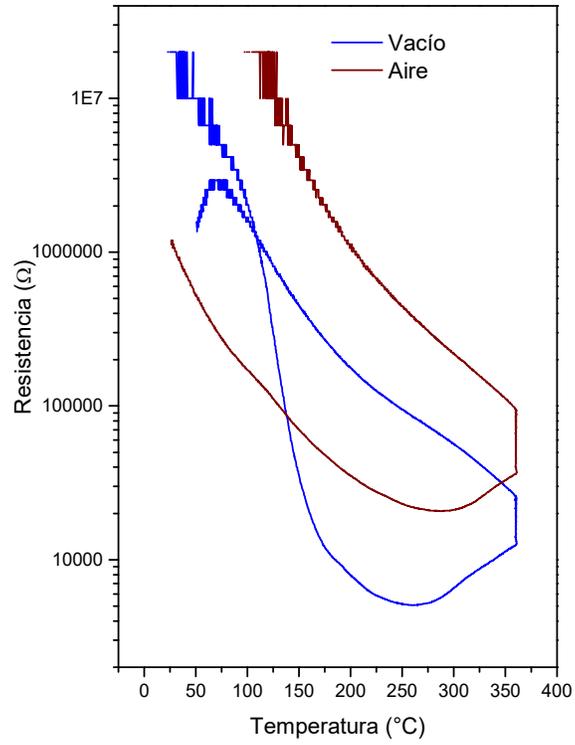


Figura 4.16 Ciclo de vacío y aire de SnO_2

Capítulo 5. Conclusiones y trabajo a futuro

5.1 Conclusiones

Se han sintetizado materiales $SnO_2 - ZnO$ que poseen bajas áreas superficiales. Las isothermas de adsorción demostraron que las mezclas obtenidas poseen una estructura con pocos sitios activos.

La síntesis de $SnO_2 - ZnO$ por el método hidrotérmal conduce a una combinación de estructuras morfológicas de barras con plaquetas, se corroboró su presencia por las técnicas de Espectroscopía Raman, Microscopía de Transmisión y de Barrido.

Las mezclas con mayor contenido de Zn presentaron un mejor comportamiento en los diferentes ambientes, ello hace que sean más propensos para distintas aplicaciones por ejemplo sensores de gases.

El hecho de tener dos fases distintas en lugar de solo una puede afectar la resistencia del material debido a que no se sabe cuál es la que actúa como tal, además de solo ser un recubrimiento de un material en el otro. Como bien se explica en el marco teórico, en la Energía de Fermi un material proporciona cualidades y bondades mientras el otro actúa como aislante, es por ello por lo que esta energía sufre un cambio de acuerdo con la capa de los electrones que quedan desapareados.

La vía de obtención del material sintetizado en el documento se deduce no es la adecuada ni ideal ya que no permite obtener el tamaño de grano óptimo para el uso y aplicación deseado.

También, cabe mencionar que las temperaturas de formación de cada compuesto afectaron en la formación de nanopartículas, ya que ambos poseen una brecha de $40^\circ C$ de diferencia. Esta brecha de temperatura grande favorece la síntesis a diferencia de ambos al mismo tiempo.

El tener una estructura de $SnO_2 - ZnO$ y tener enlaces $Sn - O - Zn$ puede llevar a tener un band gap menor que los reportados en este trabajo escrito y mejorar la prueba de estudio, además de tener una respuesta en el rango de luz visible ya que por el instante solo se observan resultados al utilizar luz ultravioleta.

5.2 Trabajo a futuro

El contar con el material necesario y basto es una característica esencial dentro de cualquier laboratorio, ya que ello permite el buen funcionamiento del mismo, referente a este proyecto de investigación es importante contar con viales de teflón que tengan un buen cierre hermético para evitar fugas de solvente (Tapas con rosca o con un cuello más largo) y lograr un buen desempeño en los experimentos, así como contar con la herramienta de un torquímetro para aplicar la misma fuerza de cierre siempre a los autoclaves.

Aumentar el tiempo de tratamiento térmico de los polvos con la finalidad de saber si existe una mejora en la sinterización del material y su comportamiento.

Se debe realizar una prueba de calcinación del material obtenido ya que este proceso puede crear estructuras cristalinas simples o la mejora del material en sí y con ello obtener una respuesta. Auxilia a eliminar la humedad absorbida “agua de cristalización” y/o reducir metales a partir de sus menas.

Así también, es necesario que el equipo donde se realizan las pruebas de estudio tenga un rango de temperatura mayor y no solo una ($280^{\circ}C$), ya que eso limita el rango de prueba.

Tener acceso a un manual actualizado del equipo a utilizar separa su manejo claro y preciso describiendo paso a paso su correcta forma de operación para facilitar al usuario su operación; así como contar con el software correcto para evitar cualquier error de sistema.

Capítulo 6. Referencias

- A. Ghaderi, S. A. (2015). *Iranian J. Chem. Eng.*, 96.
- A. Alkaya, R. H. (2009). A comparison of fill factor and recombination losses in amorphous silicon solar cells on ZnO and SnO₂. *El Sevier*.
- A. D. A. de la Hoz, A. M. (2005). *Chemical Society Reviews* 34.
- Anders. Hagfeldt, M. G. (1995). Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems . *Chem Review*, 49-68.
- Areny, R. P. (2003). *Sensores y acondicionadores de señal* (4ta ed.).
- ASSI. (s.f.). Obtenido de <https://www.assi.es/no-una-dos-no-tres-la-vez/>
- B, H. (2002). *Microwave Synthesis Chemistry at the Speed of Light*. CEM Publishing.
- Bahnemann, M. R. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *ACS Publications*, 69-96.
- Biplob Mondal, B. B. (2013). *ZnO–SnO₂ based composite type gas sensor for selective hydrogen sensing* .
- Brunauer S., D. L. (1940). On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Chem. Soc*, 62.
- Byrappa, K. (1992). *Hydrothermal Growth of Crystals*. Oxford: Pergamon Press.
- C. D. Wagner, W. M. (s.f.). *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Prtkin-Elmer Corporation.
- C. J. Davisson, N. (1927). *The Scattering of Electrons by a Single Crystal of Nickel*.
- C. Kappe, A. (2004). *Chemie International* (43 ed.).
- Centro de artigo. (16 de 01 de 2018). Obtenido de http://centrodeartigo.com/articulos-utiles/article_103934.html
- Chuanwei Cheng, B. L. (2009). *Hierarchical Assembly of ZnO Nanostructures on SnO₂ Backbone Nanowires: Low-Temperature Hydrothermal Preparation and Optical Properties*. American Chemical Society.
- Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., & Bochmann, M. (1999). Crystal structure of ZnS

- (wurtzite) with coordination polyhedra. *Advanced Inorganic Chemistry*. Obtenido de https://es.wikipedia.org/wiki/Compuestos_de_cinc
- D. C. Look, B. C. (2004). P-type doping and devices based on ZnO. *Physica Status Solidi*.
- d., H. B. (1926). *Zur Elektronenoptik der langen Magnetspule*.
- De Broglie, P. (1924). *A Tentative Theory of Light Quanta*.
- Díaz, M. C. (2012). *Crecimiento y Caracterización de Óxidos Conductores Transparentes Nanoestructurados de SnO₂ y ZnO Depositados por Láser Pulsado*. Chihuahua.
- Dutta, S. B. (2009). *Hydrothermal growth of ZnO*.
- EnciclopediaUS*. (s.f.). Obtenido de <http://enciclopedia.us.es/index.php/Semiconductor>
- F. Montes-Fonseca, S. O.-é.-M.-N.-D. (2016). Role of oxygen vacancies and In-doping on the sensing performance of ZnO particles. *Physica Status Solidi C*.
- F. Montes-Fonseca, S. O.-M.-M.-N.-D. (2017). Role of oxygen vacancies and In-doping on the sensing performance of ZnO particles. *Physica status solidi*.
- F. Pola-Albores, W. A.-F.-M.-V.-Z.-D.-Y. (2012). Growth and microstructural study of Cu covered ZnO nanorods. *Elsevier*.
- F.C. Vázquez, F. P.-D.-M.-F.-N. (2016). Shape and size controlled growth of SnO₂ nano-particles by efficient approach. *Superlattices and Microstructures*, 274-286.
- Firooz, A. A. (2016). *A Low Temperature Hydrothermal Synthesis of ZnO Doped SnO₂ Nanoparticles with High Photocatalytic Activity*. International Journal of Nanoscience and Nanotechnology .
- Fisher Scientific*. (s.f.). Obtenido de <https://www.fishersci.es/shop/products/genesys-10s-uv-vis-spectrophotometer/p-4532044>
- Freedman, Y. y. (s.f.). *Física Universitaria* (Vol. 2).
- Fundamentals of nanomaterials*. (02 de 10 de 2018). Obtenido de https://www.ttu.ee/public/m/Mehaanikateaduskond/Instituudid/Materjalitehnika_instituut/MTX9100/Lecture5_NanomatFundamentals.pdf
- Fundamentos de Espectroscopía Raman. (2012).
-

- Gedye R, S. F. (1986). *Tetrahedron Lett.*
- Guidong Yanga Zifeng Yanb, T. X. (2012). Preparation and characterization of SnO/ZnO/TiO₂ composite semiconductor with enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 8704–8712.
- Gutiérrez J., A. J. (1987). *Introducción a los sensores*. CSIC-CDTI.
- Hishinuma, N. (1981). *Some aspects of the interation of hidrogeno with polycrystalline ZnO*. *Rey. Sci. Instr.* Vol. 52.
- Horrillo Guerres, M. (1992). *Estudio y realizacion de sensores para CO basados en la modulacion de la conductividad electrica del semiconductor SnO₂*. Madrid. Obtenido de <http://eprints.ucm.es/tesis/19911996/X/0/X0008401.pdf>
- Huang Y., L. M. (2033). Raman spectroscopy study of ZnO-based ceramic films fabricated by novel solgel process. *Mater Sci. Eng.*, 97, 111-116.
- Huihu Wang, S. B. (2009). High photocatalytic activity of silver-loaded SnO₂-ZnO coupled catalyts. *El Sevier*.
- Huihu Wang, S. B. (2009). High photocatalytic activity of silver-loaded ZnO-SnO₂ coupled catalyts. *El Sevier*.
- J. J. Thomson, G. P. (1927). *Diffraction of Cathode Rays by a Thin Film*.
- J. J. Thomson, P. (1897). *Cathode Rays*.
- J. José Gil, O. A.-M.-P.-H. (2019). Efficient ZnS–ZnO/ZnAl-LDH composite for H₂ production by photocatalysis. *Renewable Energy*.
- Jayasundera Bandara, K. T. (2001). *Probing the tunneling of electrons from SnO₂ to ZnO in dye sensitization of composite SnO₂ by use of generated H₂O₂ via reduction of O₂*.
- K. Byrappa, M. Y. (2001). *Handbook of Hydrothermal Technology*. New Jersey: Noyes.
- k. Nejati, Z. R.-P. (2011). *Nano Lett*, 75.
- Kappe, C. (2008). *Chemical Society Reviews*.
- Ki-Won Kima, P.-S. C.-J.-H.-Y.-S.-J. (2007). *The selective detection of C₂H₅OH using SnO₂–ZnO thin film gas sensors prepared by combinatorial solution deposition*.

- Korotcenkov, G. &. (2012). *The role of grain size on the thermal instability of nanostructured metal oxides used in gas sensor applications and approaches for grain-size stabilization. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. Obtenido de <http://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2012.07.001>
- Laudise, R. (1970). *The Growth of Single Crystals*. Englewood Cliffs: Prentice Hall.
- Liping Li, J. L. (2009). Surface doping for photocatalytic purposes: relations between particle size, surface modifications, and photoactivity of SnO₂:Zn²⁺ nanocrystals. *IOP Science*.
- Lobachev, A. N. (1973). *Crystallization Processes under Hydrothermal Conditions*. New York: Chem.
- Loupy, A. (2002). *Microwaves in Organic Synthesis*. Weinheim.
- M. A. Ponce, M. S. (2003). *Materials Research*.
- M. Chacón, I. A. (2009). CIATEC - UPF. 59.
- Ma M-G, Z. Y. (2007). *Mater Lett*.
- Mars, P., Van Krevelen. (s.f.). Chem Eng.
- Masashi Shoyama, N. H. (2003). *CO Sensing Properties of ZnO - SnO₂ composite Thin Films Prepared by the Sol - Gel Method*.
- Morrison, R. T. (1982). *Semiconductor gas sensors*. Sensors and Actuators, Vol. 2, N° 4.
- Moulder. (1992).
- Niggli, G. W. (1913). *The Hydrothermal Formation of Silicates*. Chem Soc.
- Noboru Yamazoe, K. S. (2012). *Proposal of contact potential promoted oxide semiconductor gas sensor*.
- P. Mitra, A. C. (1998). *Materials Letters*.
- Paraguay, F. (2018). Microscopía Electrónica.
- Paulo G. Mendes, M. L. (2009). *SnO₂ nanocrystals synthesized by microwave assisted hydrothermal method: Towards a relationship between structural and optical properties*.

- QuimiTube. (s.f.). Obtenido de <http://www.quimitube.com/wp-content/uploads/2012/11/bandas-valencia-conduccion-conductor-semiconductor>
- R., C. (1971). *Basic principles of Spectroscopy*. New York: Mc-Graw-Hill.
- Rabenau, A. (1985). *The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry*. Angew: Chem.
- Research Gate. (s.f.). https://www.researchgate.net/figure/Figura-120-Tipos-de-isotermas-de-adsorcion-segun-IUPAC-Fuente-Sing-1985_fig8_281632718.
- Ricardo Paniagua, M. N.-U. (s.f.). *Biología celular y molecular*. Mc Graw-Hill.
- Roy, R. (1994). *Acceleration the Kinetics of Low Temperature Inorganic Synthesis*. Chem.
- Salguero, I. C. (2018). *Síntesis y caracterización de nanoestructuras de SnO₂ y su aplicación como sensor de gases*.
- Skoog, D. W. (2001). *Análisis Instrumental*. Madrid: Mc. Graw Hill.
- Spence, W. (1967). The uv Absorption Edge of Tin Oxide Thin Films. *Journal of Applied Physics*, 38.
- Stetter, J. R. (1978). *A surface chemical view of gas detection*. J. Colloid and Interf. Sci. Vol. 65, N° 3.
- Suda, M. Y. (1994). *Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Pas, Present and Future, in : Hydroxiapatite and Related Materials*. Press, Inc.
- Sun S.H., M. G. (2003). Raman scattering study of rutile SnO₂ nanobelts synthesized by thermal evaporation os Sn powders. *Chem. Phys. Lett*, 376, 103-107.
- Tang, J. J., Zhao, T. P., Li, Z. H., Xiao, Q. Z., Lei, G. T., & Gao, D. S. (2012). Preparation and Electrochemical Study of Three-Dimensional Ordered Macroporous SnO₂ Material for Lithium Ion Batteries. *American Scientific Publishers*.
- W. S. Cho, M. Y. (1995). *Appl Phys. Lett*.
- Weidong Yu, X. L. (2005). Large-Scale Synthesis and Microstructure of SnO₂ Nanowires Coated with Quatum-Sized ZnO Nanocrystals on a Mesh Substrate. *Ameriacn Chemical Society*.

Willmott, P. a. (2000). *Pulsed laser vaporization and deposition*. Reviews of Modern Physics.

Wyckoff, R. W. (1963). R. W. G. Wyckoff (1963) Second edition. Interscience Publishers, New York, New York. Crystal Structures 1, 239-444. *Interscience Publishers*, 239-444. Obtenido de https://es.wikipedia.org/wiki/Di%C3%B3xido_de_esta%C3%B1o

X Ray Services. (s.f.). Obtenido de <https://www.xdataser.com/index.php/difraccion-de-rayos-x/>

Xiguang Han, M. J. (2009). *Synthesis of Tin Dioxide Octahedral Nanoparticles with Exposed High Energy*.

Xincun Dou, *. D. (2011). *Hydrothermal Synthesis of High Electron Mobility Zn-doped SnO₂ Nanoflowers as Photoanode Material for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells*. Chemistry of Materials.

Yoshimura, K. B. (2001). *Handbook of Hydrothermal Technology, A Technology for Crystal Growth and Material Processing*. New Jersey: 2001.