

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE RECOCIDO EN LA CRISTALINIDAD Y TAMAÑO DE NANOPARTICULAS DE ZNO SINTETIZADAS POR EL MÉTODO SOL-GEL

Effect of Annealing Temperature on the Crystallinity and Size of ZnO Nanoparticles synthesized by Sol-Gel method

Segundo R. Jáuregui Rosas¹, Oswaldo R. Sánchez Rosales¹ y Oscar J. Perales Pérez²

RESUMEN

Se han producido nanopartículas de ZnO a través del método Sol-Gel, evaluando el efecto de la temperatura de recocido (350, 450, 550 y 650°C) sobre su cristalinidad y tamaño. Mediciones de difracción de rayos X evidencian que, incluso sin necesidad de recocido, las nanopartículas de ZnO presentan fase wurtzita con estructura hexagonal sin presencia de fases secundarias. La cristalinidad de las nanopartículas mejora a medida que aumenta la temperatura, produciéndose al mismo tiempo un aumento en su tamaño desde 10 hasta 30nm. Los resultados de FT-IR muestran la presencia de grupos acetato en las nanopartículas sin recocido, eliminándose con el tratamiento térmico. Mediante espectroscopia Raman se han determinado tres bandas características del ZnO en las nanopartículas sin recocido, siendo la más intensa la correspondiente al modo E^h cuya intensidad aumentó para las nanopartículas recocidas a 650°C para la cual se observaron otras bandas características del ZnO. Los resultados de fotoluminiscencia muestran que las nanopartículas presentan una intensa emisión ultravioleta pero débil emisión visible, no apreciándose efecto significativo del recocido.

Palabras clave: Nanopartículas, óxido de zinc, Sol-Gel, recocido, cristalinidad.

ABSTRACT

ZnO nanoparticles have been synthesized by using the Sol-gel method and the effect of annealing temperature (350, 450, 550 y 650°C) on their crystallinity and size have been evaluated. X-ray diffraction measurements evidenced that all ZnO nanoparticles showed hexagonal wurtzite, and no secondary phases were detected. Enhancing of crystallinity and an increasing of average particle size, from 10 to 30nm, as annealing temperature increased was clearly observed. Fourier Transform Infrared results showed the presence of acetate groups on non annealed nanoparticles, which were eliminated after annealing treatment. By Raman spectroscopy three characteristic bands of ZnO have been identified in as synthesized nanoparticles, being the most intense the corresponding to the E^h mode, whose intensity increased for the nanoparticles annealed at 650°C for which other characteristic bands of ZnO were clearly identified. Photoluminescence spectra showed that ZnO nanoparticles present an intense ultraviolet and a weak visible emission, and no significant effect of annealing was observed.

Key words: Nanoparticles, zinc oxide, Sol-Gel, annealing, crystallinity

INTRODUCCIÓN

Es conocido que la reducción de las dimensiones de un material hasta la escala nanométrica conduce a un drástico cambio en sus propiedades con respecto al mismo material con dimensiones masivas. Tales cambios son atribuidos principalmente a efectos de confinamiento cuántico y de superficie¹ que conducen a nuevos y únicos comportamientos físicos, químicos y biológicos de los nanomateriales, convirtiendo a los nanomateriales en el foco de atención para investigación básica y potenciales aplicaciones en diversos campos como la Medicina, Energía, Medio Ambiente, Industria y Tecnología de Alimentos, Farmacéutica, etc.²

El óxido de Zinc (ZnO) es un semiconductor que en condiciones ambientales cristaliza en la estructura wurtzita teniendo superficies polares y. El máximo de la banda de valencia (0001) y el mínimo de la banda (000 $\bar{1}$) de conducción más baja ocurren en el punto $\bar{\Gamma}$ ($k=0$), indicando que el ZnO es un semiconductor de banda directa, con un ancho de 3.37eV a temperatura ambiente³ Precisamente, debido a su amplia banda prohibida, el ZnO es transparente a la luz visible, pero absorbe fuertemente la luz ultravioleta. Asimismo, debido a su amplia energía de enlace del excitón de 60meV³ y otras propiedades el ZnO nanoestructurado se ha convertido en uno de los principales materiales multifuncionales, ofreciendo importante potencial para diversas aplicaciones en biosensores⁴, sistema de purificación de agua^{5,6,7}, celdas solares⁸, espintrónica⁹, nanofluidos⁶, nanomedicina¹⁰, etc. Sin embargo, se ha mostrado que las propiedades de las nanoestructuras en general, y del ZnO en particular, son fuertemente dependientes de su forma, tamaño y pureza. Por tanto, la manipulación y control de tales parámetros se han convertido en los grandes retos.

Justamente, en los últimos años el ZnO ha sido motivo de intensa investigación tanto puro como dopado con metales de transición^{9,11,12,13}

y tierras raras^{14,15}, habiéndose producido con diversas morfologías abarcando nanopartículas, nanobarras, películas delgadas, etc; usando para ello métodos como rociado pirolítico, deposición por láser pulsado (PLD), Sol- Gel, hidrotermal, entre otros. La simplicidad y bajo costo del método Sol-gel, así como el fácil control de la composición química del producto, le confiere una gran ventaja frente a las técnicas de vacío. Sin embargo, se debe tener en cuenta que, en general las propiedades del ZnO dependen fuertemente del método y condiciones de producción, así como el postratamiento. En particular, las propiedades de las nanoestructuras obtenidas por el método Sol-Gel dependen de variables tales como tipo de solvente, sales precursoras, tratamiento térmico postsíntesis, atmósfera de tratamiento, etc.¹⁶. Por tanto, se debe asegurar un control efectivo de tales variables a fin de obtener propiedades estructurales, físicas y químicas adecuadas y acordes con la aplicación prevista.

Las características microestructurales del ZnO, incluyendo tamaño, morfología, cristalinidad, y composición química son dependientes del tratamiento térmico, lo que ha su vez afecta las propiedades funcionales del ZnO, por lo que el efecto del recocido sobre el tamaño de las nanopartículas ha generado mucha atención. Wang y Xie¹⁷ prepararon nanopartículas de ZnO a partir de soluciones etanólicas, y recocidas a temperaturas entre 150 y 500°C. Los autores observaron que a medida que se incrementó la temperatura, el tamaño de las nanopartículas aumentó de 10 a 90nm mejorando su cristalinidad. Asimismo, mediante espectroscopía de infrarrojo, detectaron la presencia de grupos acetato en la superficie de las nanopartículas, los cuales evolucionaron del tipo unidentado al bidentado, pero no fueron eliminados.

A través de un método sol-gel modificado, con recocido final a 600, 650 y 750°C, Zakycol.¹⁸ han obtenido nanopartículas de ZnO tipo placas, cuyos tamaños medidos por microscopía electrónica de transmisión

fueron $(32\pm 4)\text{nm}$, $(38\pm 6)\text{nm}$ y $(41\pm 9)\text{nm}$, respectivamente. El sólido precursor fue amorfo. El ancho de banda prohibida estimada a partir de los espectros de absorbancia mostraron un desplazamiento hacia el rojo a medida que se incrementa la temperatura de recocido, de 3.31, 3.26 y 3.24eV, indicando ausencia de efectos de confinamiento cuántico. Mediante espectroscopía de infrarrojo, los autores confirmaron la formación del ZnO, así como ausencia de residuos de síntesis a todas las temperaturas de recocido. Siguiendo un método de precipitación basado en una red Gel y calcinación final a temperaturas entre 250 y 910°C por 2 horas, Zhou y col.¹⁹ han producido nanopartículas de ZnO de forma esférica y elíptica, encontrando que el tamaño promedio de las partículas aumentó de 9 a 42nm a medida que la temperatura de calcinación, con una mejora en la cristalinidad y una reducción en la emisión luminiscente visible de las nanopartículas.

Recientemente, Li y col.¹⁰, mediante estudios in Vitro, han demostrado que la actividad de nanopartículas de ZnO (20, 60 y 100nm, recubiertas con aminopolisiloxano) sobre el mismo tipo de células es fuertemente dependiente del tamaño de las nanopartículas, encontrando que las nanopartículas más pequeñas mostraron la mayor citotoxicidad frente a las células cancerígenas. Sin embargo, por el hecho de ser comerciales, los autores no reportan mayor información sobre las propiedades estructurales y calidad cristalina de las nanopartículas. Por su parte, De Berardis y col.²⁰ han determinado que la exposición a nanopartículas de ZnO (50-70nm) induce estrés oxidativo y citotoxicidad en células carcinomas de colon humanas. Sin embargo, al igual que en el trabajo de Li¹⁰, solamente se reporta análisis de tamaño por microscopía electrónica de las nanopartículas.

Hammad y col.²¹ han estudiado el efecto de la temperatura de recocido (entre 180 y 700°C por 2 horas) sobre el tamaño y propiedades ópticas de nanopartículas de ZnO obtenidas a través del método de

disolución, encontrando que las nanopartículas variaron su tamaño entre 4 y 90nm, con un cambio en su morfología de esféricas a hexagonales, así como un cambio en el ancho de su banda prohibida, pero no reportan el efecto en propiedades luminiscentes ni la presencia de residuos de síntesis.

Bajo esta perspectiva, en este trabajo se reporta la síntesis de nanopartículas de ZnO mediante el método de Sol-Gel, sin presencia de agentes gelantes, evaluando el efecto de la temperatura de recocido en su cristalinidad y tamaño, presentándose también sus propiedades luminescentes.

Problema:

¿Cuál es el efecto de la temperatura de recocido sobre la cristalinidad y tamaño de las nanopartículas de ZnO obtenidas por Sol-Gel?

Hipótesis:

El incremento de la temperatura de recocido produce una mejor cristalinidad de las nanopartículas de ZnO y simultáneamente un aumento de tamaño.

MATERIAL Y MÉTODOS

Síntesis de nanopartículas de ZnO
Materiales
Como sal precursora se usó acetato de zinc no hidratado, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, (99.99%, Sigma Aldrich), y como solvente ácido 2-etilhexanoico (punto de ebullición 227°C, viscosidad a 20°C, 7.5mPa.s, pureza 98%, Alfa-Aesar). Ambos reactivos se usaron sin purificación adicional.

Procedimiento Experimental

La síntesis de las nanopartículas de ZnO se realizó por el método Sol-Gel modificado²², sin presencia de agentes gelantes. Se disolvió acetato de Zinc en ácido 2-ethylhexanoico en sobre un calentador eléctrico a 150°C, obteniendo una solución a 0.1M. La solución se mantuvo bajo agitación (a 150°C) durante 20 min, luego de lo cual fue colocada gota a gota en una placa Petrick sobre el calentador eléctrico a 200°C por 72 horas, para evaporar

el solvente. El sólido intermedio obtenido fue pulverizado en un mortero de Agata y sometido a tratamiento térmico a temperaturas de 350, 450, 550 y 650°C, durante 1 hora en un horno mufla. El producto obtenido fue pulverizado y sometido a caracterización. Unamuestra de sólido intermedio sin recocido se usó como testigo, y en adelante será identificado a través de la temperatura de evaporación de solvente (200°C).

Caracterización de precursores y nanopartículas

Análisis termogravimétrico

A fin de estimar el rango de temperaturas para obtener la estructura del óxido, la descomposición térmica de la sal precursora fue evaluada mediante análisis Termogravimétrico (TGA) usando un sistema TGA-Mettler Toledo, para lo cual se colocó una cantidad de acetato en un crisol de alúmina (70µl) que fue calentado desde temperatura ambiente hasta 850°C a una velocidad de 10°C/min en una atmósfera de N₂.

Análisis estructural por difracción de rayos X (DRX).

La estructura de los productos fue caracterizada mediante DRX usando un difractómetro Siemens D500, con una radiación Cu-Kα y filtro Ni, en el rango 2θ entre 20° y 80°, a un paso de 0.02° por cada segundo. El tamaño promedio de cristal fue estimado a partir de los patrones de DRX usando la fórmula de Scherrer²³:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (1)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados (1.540Å), B (expresado en radianes) es el ancho total a la mitad de máximo del pico de difracción, y θ es la posición de dicho pico. A partir de los mismos patrones de difracción, se han obtenido los parámetros de red 'a' y 'c' para las orientaciones (100) y (002), respectivamente, y usando las siguientes ecuaciones:

$$a = \frac{l}{\sqrt{3} \sin\theta} ; \quad c = \frac{l}{\sin\theta} \quad (2)$$

Análisis por espectroscopía de Infrarrojo (IR-TF)

A través de espectroscopía de IR-TF, usando un espectrómetro MIRacleTMATR FTS 1000 en modo transmitancia, se ha evaluado la presencia de grupos funcionales en el rango de 500 a 4000 cm⁻¹. Considerando que las muestras se encuentran en forma de polvo, se ha usado el modo de Reflectancia total atenuada (RTA), tomando los espectros con cámara cerrada, previo registro del patrón de la atmósfera como espectro de referencia.

Análisis por espectroscopía de Raman y Fotoluminiscencia Complementariamente, a través de espectroscopía fotoluminiscencia y Raman se han evaluado los defectos y modos vibracionales, de nanopartículas de ZnO representativas, respectivamente. Los modos vibracionales fueron evaluados a través de un sistema micro Raman Renishaw con luz laser de 514.4nm de iones de Ar. Las propiedades luminiscentes de muestras representativas fueron evaluadas usando un Espectrofluorómetro FluoroMax-2 con una lámpara continua libre de ozono de 150mW como fuente de excitación. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis termogravimétrico

La curva termogravimétrica del acetato de zinc se muestra en la Fig. 1, observándose tres etapas bien definidas. La primera etapa que ocurre hasta 100°C, con una pérdida de peso de 9%, puede ser atribuida a la evaporación de agua adsorbida en el acetato, convirtiéndolo en anhidro. La segunda etapa, que termina a aproximadamente 340°C correspondería a la descomposición del acetato anhidro, ocasionando una pérdida adicional de peso de 56%. La última etapa, que se produce sin variación apreciable de peso, indica la completa descomposición del acetato, combustión de materiales orgánicos y la cristalización del ZnO, no ocurriendo

transformación de fase adicional. La pérdida de peso total fue de 65%. Este resultado sugiere que para garantizar la completa cristalización del acetato de zinc, el recocido se debe realizar a temperaturas mayores de 350°C.

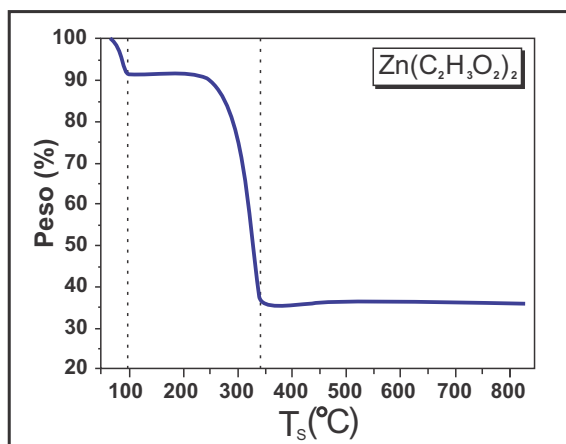


Fig. 1 Curva termogravimétrica del acetato de zinc no hidratado.

Análisis estructural por Difracción de rayos X.

Los átomos de Zinc ocupan posiciones (1/3, 2/3, 0) y (2/3, 1/3, 1/2), mientras que los átomos de Oxígeno ocupan las posiciones (1/3, 2/3, u) y (2/3, 1/3, u+1/2), donde u es el parámetro interno de la estructura wurtzita³. Los parámetros de red del ZnO masivo han sido determinados experimental y teóricamente, encontrándose una gama de valores alrededor de $a = 3.250 \text{ \AA}$ y $c = 5.206 \text{ \AA}$.³ Dado que el ZnO está compuesto de dos elementos con diferente radio iónico, la razón c/a para la celda unitaria hcp es 1.60, que es ligeramente menor que el valor ideal (c/a=1.633). Cada ión de O (o Zn) está tetrahedralmente rodeado por cuatro iones de Zn (u O) en la estructura wurtzita. Interessantemente, a pesar que el arreglo tetrahedral indica enlace covalente entre el Zn y O, el ZnO presenta una ionicidad de 0.616 en la escala de Phillips²⁴.

La Fig. 2 muestra los resultados de DRX de las nanopartículas de ZnO sin y con recocido durante 1 hora. Para todos los casos, los picos de difracción coinciden muy bien con los de la estructura wurtzita del ZnO, cuyo patrón

teórico de acuerdo a JPDS 036-1451 se muestra en la parte inferior. Este resultado significa que a través del método utilizado es posible obtener nanopartículas de ZnO sin tratamiento térmico adicional, a diferencia de lo reportado previamente³, no observándose presencia de fases secundarias. Sin embargo, de acuerdo a lo obtenido por termogravimetría, y la temperatura de secado utilizada (200°C), las nanopartículas obtenidas tendrían baja cristalinidad.

En los patrones de DRX correspondientes a las nanopartículas recocidas, se observa que a medida que aumenta la temperatura de recocido, los picos de difracción se hacen cada vez más agudos y de mayor intensidad. Asimismo, es evidente que, a diferencia de lo observado en el espectro de las nanopartículas sin recocido, los picos correspondientes a los planos de difracción (200), (112) y (201) son más claramente diferenciados a medida que aumenta la temperatura de recocido, lo que concuerda con lo reportado en trabajos previos^{17,25}. Estos dos aspectos indican que el recocido produce dos efectos bien definidos: por un lado se produce una mejora en la calidad cristalina, pero al mismo tiempo un incremento en el tamaño de las nanopartículas, como se observa en la Fig. 3.

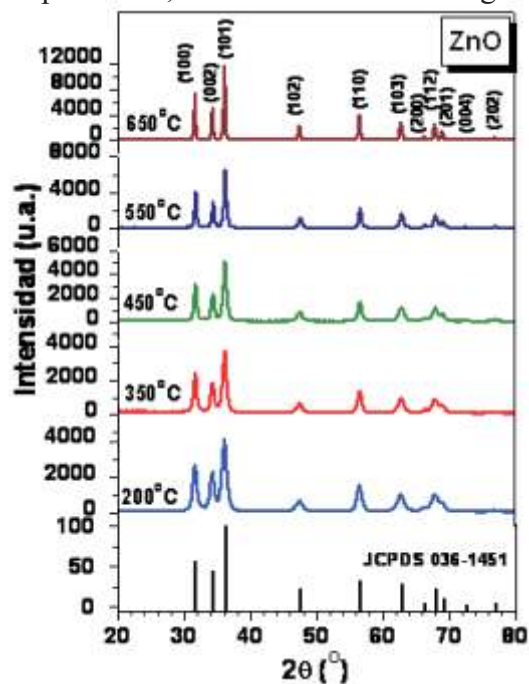


Fig. 2 Patrones de DRX de las nanopartículas de ZnO obtenidas por sol-gel.

Además de su calidad cristalina, uno de los parámetros estructurales más importantes de las nanopartículas es su tamaño, en base al cual pueden estar en diferentes regímenes de confinamiento cuántico²⁶ y cuyos efectos definen su comportamiento en aplicaciones prácticas. Aplicando la ecuación de Scherrer²³, se ha determinado el tamaño promedio del cristal de las nanopartículas producidas, y a fin de observar y/o descartar posible crecimiento preferencial, se ha realizado el cálculo en los picos correspondientes a los planos (100), (002) y (101), obteniéndose los resultados mostrados en la Fig. 3. Es evidente que las partículas obtenidas a todas las temperaturas de recocido se encuentran en régimen nanométrico (<100nm), no apreciándose diferencia significativa en el crecimiento a lo largo de las direcciones consideradas, por lo que se descarta crecimiento preferencial. Sin embargo, dado que el radio del excitón de Bohr²⁷ para ZnO es $a_B^{QD} \approx 2 \text{ nm}$, las nanopartículas estarían en el régimen de confinamiento débil. En la Tabla 1 se muestran los parámetros estructurales (posición de picos de difracción y distancia interplanar) de las nanopartículas producidas, los cuales están en concordancia con los valores esperados.

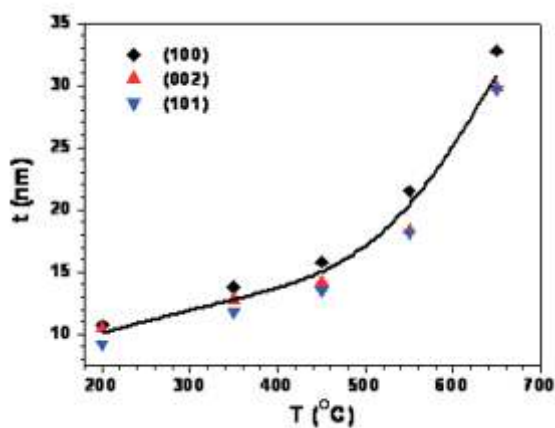


Fig. 3. Tamaño promedio del cristal de las nanopartículas de ZnO. La línea representa la curva promedio de las tres direcciones consideradas.

Análisis por espectroscopía Raman

La estructura wurtzita del ZnO pertenece al grupo espacial C_{6v}^4 con dos unidades fórmula por celda primitiva. En el punto \tilde{A} de la zona de Brillouin, del ZnO monocristalino, existen los siguientes ocho modos ópticos: $A_1, A_2, B_1, B_2, 2E_1, 2E_2$; de los cuales los modos A_1, E_1 y E_2 son activos en Raman³. Los fonones de simetría A_1 y E_1 son polares exhibiendo diferentes frecuencias para las componentes transversales (TO) y longitudinales (LO). Los modos no polares con simetría E_2 tienen dos frecuencias: E_2^H , que está asociado con los átomos de oxígeno y E_2^{low} que está relacionado a la subred de Zn. Todos los modos han sido reportados en los espectros para ZnO^{28,29}.

La Fig. 4 muestra los espectros Raman, de las nanopartículas (a) antes y (b) después de recocido a 650°C por 1 hora en aire. El espectro de la muestra sin recocido presenta tres bandas débiles a 332 cm^{-1} , 437 cm^{-1} y 578 cm^{-1} que pertenecen a la estructura wurtzita, confirmando los resultados infrarrojo y rayos X en el sentido que a través del método utilizado es posible obtener ZnO nanoestructurado sin necesidad de tratamiento térmico adicional. El hecho que las bandas sean anchas indican la naturaleza nanométrica de las partículas. Sin embargo, la baja intensidad y el ruido para altas frecuencias indicarían una baja calidad cristalina, en concordancia con lo obtenido mediante DRX.

El espectro de las nanopartículas recocidas a 650°C muestra un apreciable incremento en la intensidad de las bandas, ausencia de ruido a altas frecuencias y la presencia de otras bandas características indicando una mayor calidad cristalina de las nanopartículas de ZnO. Asimismo, es evidente un ligero desplazamiento hacia mayores frecuencias, lo que es consecuencia del aumento de tamaño de las nanopartículas. En la Tabla 2 se identifican las bandas con los respectivos procesos involucrados, sí como la simetría.

Tabla 1. Parámetros de red (hkl) y distancia interplanar (d) para las nanopartículas de ZnO.

hkl	Sin recocido		350°C		450°C		550°C		650°C		JCPDS 036-1451	
	20(°)	d(Å)	20(°)	d(Å)	20(°)	d(Å)	20(°)	d(Å)	20(°)	d(Å)	20(°)	d(Å)
100	31.79	2.815	31.83	2.812	31.87	2.808	31.90	2.806	31.78	2.816	31.77	2.814
002	34.42	2.606	34.45	2.604	34.51	2.599	34.54	2.596	34.42	2.605	34.42	2.603
101	36.23	2.479	36.28	2.476	36.34	2.473	36.37	2.470	36.25	2.478	36.25	2.476
102	47.54	1.920	47.58	1.911	47.64	1.909	47.67	1.908	47.55	1.912	47.54	1.911
110	56.63	1.625	56.66	1.625	56.71	1.623	56.74	1.622	56.62	1.626	56.60	1.625
103	62.86	1.478	62.90	1.478	62.97	1.476	63.00	1.476	62.89	1.478	62.86	1.477

Tabla 2. Simetrías y procesos a temperatura ambiente en las nanopartículas de ZnO. Asignaciones según Cuscó²⁹.

Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)		Simetría	Proceso	Zona de Brillouin punto/línea
200°C	650°C			
332	332	A ₁ (E ₂ , E ₁)	E ₂ ^{High} -E ₂ ^{Low}	Ñ
	387			
437	439	E ₂	E ₂ ^{High}	Ñ
	538	E ₁	2B ₁ ^{low} ; 2LA	Ñ, L, M, H
576	582	E ₁	E ₁ (LO)	Ñ
	663	A ₁	TA+LO	M

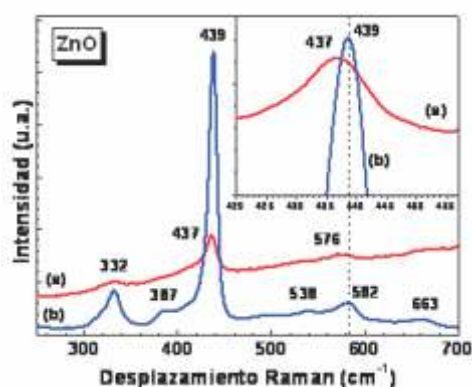


Fig. 4. Espectros micro Raman de nanopartículas de ZnO (a) sin recocido y (b) recocidas a 650°C. La figura interior muestra la posición relativa de las bandas E^H, desplazadas verticalmente para mayor claridad.

Análisis mediante Espectroscopía de Infrarrojo

Para el ZnO, de los ocho modos presentes en el punto Ñ de la zona de Brillouin, los modos

A₁ y E₁ también son activos en infrarrojo, reportándose bandas características entre 450 y 600cm⁻¹, cuya posición específica es influenciada por la presencia de defectos.

Los espectros de las nanopartículas se muestran en la Fig. 5, donde la banda aguda a 524cm⁻¹ es asignada al enlace Zn-O indicando la formación de ZnO, incluso en las muestras sin recocido, confirmando los resultados DRX. Sin embargo, en la muestra sin recocido también se observan dos bandas anchas alrededor de 1419cm⁻¹ y 1568cm⁻¹, las que son asignadas a los modos vibracionales de estiramiento asimétrico y simétrico del C=O. Esto indicaría la presencia de grupos acetato adsorbidos a la superficie, como ha sido previamente reportado.^{11,14,22} A diferencia de lo observado por Wang y Xie¹⁷, tales bandas no se observan en los espectros de las muestras recocidas, indicando la eliminación de los residuos de síntesis, lo que es de vital importancia para las aplicaciones de las nanopartículas donde se requiere ausencia de residuos de síntesis. Aunque, de

residuos de síntesis. Aunque, Joshi y col.³⁰ han propuesto que los grupos acetato sobre nanopartículas de ZnO tendrían una gran capacidad antibacterial contra E. coli en ausencia de luz, apantallando el efecto del ZnO.

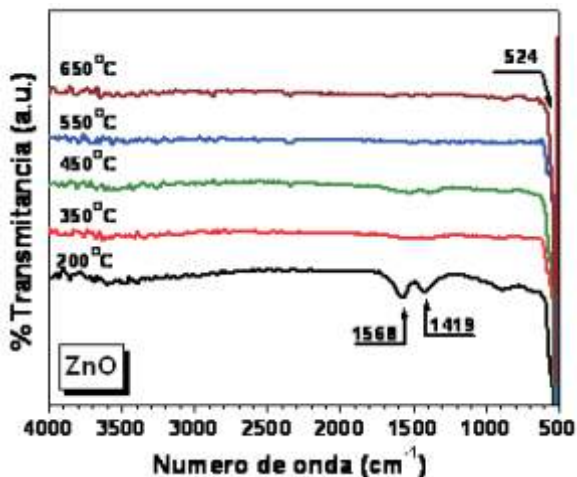


Fig. 5. Espectros FT-IR de las nanopartículas de ZnO.

Análisis mediante Espectroscopía de Fotoluminiscencia.

Uno de los métodos más efectivos para analizar los defectos estructurales es la espectroscopía de fotoluminiscencia. El ZnO es un material luminiscente que en general, a temperatura ambiente, presenta dos bandas de emisión. Una emisión en la región ultravioleta (UV), justo por debajo del umbral de absorción, y uno o más picos en la región visible. La banda UV es usualmente asignada a la aniquilación radiativa de excitones con tiempos de vida muy cortos (decenas a cientos de picosegundos). Por su parte, la emisión visible es comúnmente asignada a la aniquilación radiativa de excitones con tiempos de vida muy cortos (decenas a cientos de picosegundos). Por su parte, la emisión visible es comúnmente verde, y tiene un tiempo de vida del orden de microsegundos, aunque también se han reportado otros picos de emisión en el rango de 450 a 730nm.³¹

En general, la emisión visible es atribuida a la presencia de defectos, imperfecciones cristalinas y no estequiometría. En el ZnO, los defectos mayormente mencionados son Zn intersticial (Zn_i), vacancias de oxígeno (V_o), vacancias de Zn (V_{Zn}), Zn anti-sitio (O), etc.³¹. Sin embargo, a pesar que hasta ahora

no se ha establecido el origen exacto de la emisión visible y muchas hipótesis se han propuesto, para explicar las diferentes emisiones, la banda de emisión verde es considerada como el aspecto característico del ZnO. El origen de las emisiones amarilla y naranja son menos controversiales. La banda amarilla es comúnmente atribuida a defectos de oxígeno intersticial, aunque también se ha considerado el efecto de impurezas como el Litio³². La Fig. 6 muestra los espectros de emisión de nanopartículas de ZnO representativas (sin recocido y recocidas a 650°C), observándose una intensa luminiscencia UV alrededor de 396nm (3.13eV) que puede ser asignada a la emisión excitónica cerca del borde de banda, la cual no sufre cambio de posición en las diferentes condiciones de las nanopartículas. Las bandas intensas en 449nm (2.76eV) y 466nm (2.66eV), así como las bandas débiles en 481nm (2.58eV) y 491nm (2.52eV), han sido previamente reportadas en nanoalambres de ZnO obtenidos por evaporación de polvos de Zn,³³ películas delgadas de ZnO dopadas con Cr, obtenidas por co-sputtering³⁴ habiendo sido tomadas como evidencia de la presencia de defectos, y en nanobarras de ZnO puro, preparadas por el método hidrotermal,³⁵ las cuales muestran un comportamiento ferromagnético, con una magnetización de saturación de aproximadamente 0.004 emu/g, que según los autores se debería a la presencia de Zn intersticial en la superficie de las nanobarras. El fuerte bloqueo de la emisión visible, generalmente reportada para el ZnO, difiere del comportamiento típico observado por ejemplo en nanocristales obtenidos a partir de soluciones etanólicas¹⁴, donde es evidente una débil emisión UV y la intensa luminiscencia verde atribuida a vacancias de oxígeno. Sin embargo, también se debe tener en cuenta el posible efecto del solvente utilizado. Estos resultados confirman que las propiedades del ZnO dependen del método y condiciones de producción, lo que debe ser considerado a fin de proponer futuras aplicaciones de las nanopartículas de ZnO.

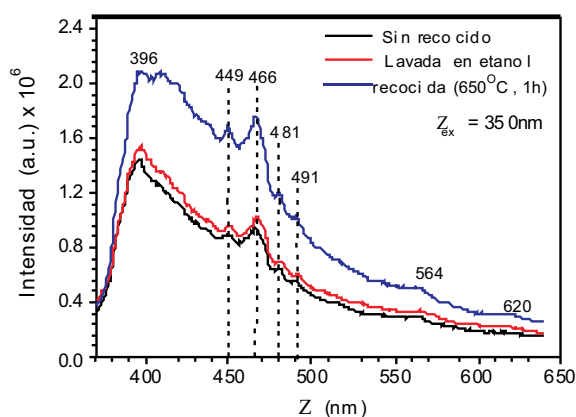


Fig. 6. Espectros de emisión de las nanopartículas de ZnO a temperatura ambiente.

CONCLUSIONES

- Se ha logrado sintetizar nanopartículas de ZnO mediante el método Sol-Gel, sin la presencia de agentes gelantes, no requiriéndose tratamiento térmico adicional al secado por debajo de la temperatura de cristalización del acetato de zinc.
- Los resultados de difracción de rayos X, confirmados por espectroscopía Raman, muestran que las nanopartículas de ZnO presentan una estructura hexagonal correspondiente a la fase wurtzita sin presencia de fases secundarias, mejorando su calidad cristalina a medida que se incrementa la temperatura de recocido.
- El tamaño de las nanopartículas se encuentra en régimen de confinamiento cuántico débil, produciéndose un aumento con el incremento de la temperatura de recocido pero sin crecimiento preferencial en una dirección cristalográfica particular.
- A través de espectroscopía de infrarrojo se muestra que el recocido permite eliminar los residuos de síntesis, lo que posibilitaría su uso en aplicaciones donde se requieren nanopartículas de alta pureza.
- Mediante espectroscopía de fotoluminiscencia se ha evidenciado una débil emisión visible, con intensa emisión ultravioleta, lo que indicaría una mínima presencia de defectos.
- Se sugiere complementar el análisis de las

nanopartículas con estudios de XPS, XAFS, EPR y otros, para confirmar la ausencia de defectos y descartar el posible efecto del solvente en su comportamiento luminiscente. Asimismo, a fin de concretar las aplicaciones de las nanopartículas producidas, se sugiere evaluar su potencial en fotocatalisis.

AGRADECIMIENTOS

A Dr. Samuel Hernández y Dr. Leonardo Pacheco, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Puerto Rico por su apoyo para las mediciones de espectroscopía Raman; al Dr. WeiYiJia y al M Sc. Omar Vásquez Mata, del Departamento de Física de la Universidad de Puerto Rico por su apoyo para las mediciones de espectroscopía de fotoluminiscencia.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Poole Ch.Jr. y Owens F.J. Introduction to nanotechnology, John Wiley&Sons, New Jersey 2003. pp. 90.
2. Lines MG. Nanomaterials for practical functional uses. J. Alloys Comp. 449 (2008) 242-245.
3. Morkoç H y Özgür Ü. Zinc Oxide. Fundamentals, Materials and Device Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Germany 2009 pp. 19.
4. Solanki PR, Kaushik A, Ansari A.A. y Malhotra B.D. Nanostructured zinc oxide platform for cholesterol sensor Appl. Phys. Lett. 2009; 94:143901
5. Rehman S, Ullah R, Butt AM y Gohar ND. Strategies of making TiO and ZnO visible light active. J. Hazard. Mater. 2009; 170:560-569.
6. Jalal R, Goharshadi E, Abareshi M, Moosavi M y col. ZnO nanofluids: Green synthesis, characterization, and antibacterial activity. Mater. Chem. Phys. 2010; 121:198-201.
7. Eskandari M, Haghghi N, Ahmadi V, Haghghi F y Mohammadi SHR. Growth and investigation of antifungal properties

- of ZnO nanorod arrays on the glass. *Physica B* 2011;406:112-114.
8. Ko S, Lee D, Kang H, y col. Nanoforest of Hydrothermally Grown Hierarchical ZnO Nanowires for a High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cell. *Nano Lett.* 2011;11:666-671.
 9. Perales O, Parra A, Singhal R, Voyles P, Zhu Y, Jia Wy Tomar M. Evidence of ferromagnetism in $Zn_{1-x}M_xO$ (M=Ni, Cu) nano crystals for spintronics *Nanotechnology* 2007;18:315606.
 10. Li J, Guo D, Wang X, Wang H, Jiang H y Chen B. The Photodynamic Effect of Different Size ZnO Nanoparticles on Cancer Cell Proliferation In Vitro. *Nanoscale Res. Lett.* 2010;5:1063-1071
 11. Jáuregui S, Perales O, Noriega L y Castillo L, Structural, Optical and Magnetic properties of Co-doped ZnO Nanopowders, en *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2011;Vol. 1292
 12. Lawes G, Risbud A, Ramirez A y Seshadri R. Absence of ferromagnetism in Co and Mn substituted polycrystalline ZnO. *Phys. Rev. B* 2005;71:045201.
 13. Baek S, Song J y Lim S. Improvement of the optical properties of ZnO nanorods by Fe doping. *Physica B* 2007;399:101-104
 14. S. Jáuregui, Perales O, Jia W, Vázquez O y Angelats L. Structural, optical and luminescent properties of ZnO:Eu³⁺ nanocrystals prepared by modified Sol-Gel method. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2009; Vol. 1174:1174- V09-07.
 15. Yang L, Wang X, Li Z, Liu P y col. (Er, Yb)-co-doped multifunctional ZnO transparent hybrid materials: fabrication, luminescent and magnetic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011;44:155404
 16. Hench LL y West JK. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* 1990;90:33-72.
 17. Wang H y Xie Ch. Effect of annealing temperature on the microstructures and photocatalytic property of colloidal ZnO nanoparticles. *J. Phys. Chem. Solids* 2008;69:2440-2444.
 18. Zak AK, Abrishami ME, Abd W. Majid, R. Yousefi y col. Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol-gel combustion method. *Ceramics International* 2011;37:393-398.
 19. Zhou J, Zhao F, Wang Y, Zhang Y y Yang L. Size-controlled synthesis of ZnO nanoparticles and their photoluminescence properties. *J. Lumin.* 2007;122-123:195-197
 20. De Berardis B, Civitelli G, Condello M y col. Exposure to ZnO nanoparticles induces oxidative stress and cytotoxicity in human colon carcinoma cells. *Toxicol. & Appl. Pharmacol.* 2010;246:116-127
 21. Hammad T, Salem J y Harrison R. The influence of annealing temperature on the structure, morphologies and optical properties of ZnO nanoparticles *Superlatt. & Microstruct.* 2010;47:335-340.
 22. Jáuregui S, Perales O, Urcia S, Asmat M y Quezada E. Structural and Magnetic Properties of $Zn_{1-x}Co_xO$ Nanoparticles Prepared by a Simple Sol-Gel Method at Low Temperature, en *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 2010; Vol. 1201:1201-H10-34
 23. Fewster, Paul F. X-Ray Scattering from Semiconductors. Imperial College Press. Singapore, 2003 pp. 73.
 24. Phillips, J.C. Bonds and Bands in Semiconductors. Academic Press. New York, 1973. pp. 42
 25. Yang J, Liu X, Yang L, Wang Y y col. Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of ZnO nanoparticles. *J. Alloys Comp.* 2009;447: 632-635
 26. Bányai, Ladislaus y Koch, Stephan. Semiconductor Quantum Dots. World Scientific, Publishing Co. Pte. Ltd. Singapore, 1993. pp. 37
 27. Irimpan L, Nampoor IVP y Radhakrishnan P. Visible luminescence mechanism in nano ZnO under weak confinement regime. *J. Appl. Phys.* 2008;104:13112.
 28. Damen TC, Porto SPS y Tell B. Raman Effect in Zinc Oxide. *Phys. Rev.* 1966;142: 570-574

29. Cuscó R, Alarcón-Lladó E, Ibáñez J, Artús, Jiménez J, Wang B. y col. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. *Phys. Rev. B* 2007;75: 165202
30. Joshi P, Chakraborti S, Chakraborti P y col. Role of Surface Adsorbed Anionic Species in Antibacterial Activity of ZnO Quantum Dots Against *Escherichia coli*. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2009;9:1-7
31. Djurišić AB, Leung YH, Tam K.H y col. Defect emissions in ZnO nanostructures. *Nanotechnology* 2007;18:095702
32. Li D, Leung YH, Djurišić AB y col. Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods. *Appl. Phys. Lett.* 2004;85:1601-1603
33. Wang X, Li Q, Liu Z, Zhang J y Wang R. Low-temperature growth and properties of ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 2004;84:4941-4943.
34. Liu H, Zhang X, Li L, Wang YX y col. Role of point defects in room- temperature ferromagnetism of Cr- doped ZnO. *Appl. Phys. Lett.* 2007;91:072511
35. Yan Z, Ma Y, Wang D y col. Impact of annealing on morphology and ferromagnetism of ZnO nanorods. *Appl. Phys. Lett.* 2008;92:081911