

## Síntesis de Puntos Cuánticos de SnO<sub>2</sub> por Precipitación Química Asistida con Radiación Ultrasónica

P. Alvarado<sup>1</sup>, D. Acosta<sup>2</sup>, M.M. Gomez<sup>1</sup>, J.L. Solis<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima 25, Perú

<sup>2</sup> Laboratorio de Películas Delgadas, Instituto de Física, UNAM, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México

*Recibido 8 de noviembre del 2018, Revisado el 10 de diciembre de 2018.*

*Aceptado el 12 de diciembre de 2018*

DOI: <https://doi.org/10.33017/RevECIPeru2018.0015/>

### Resumen

Puntos cuánticos de SnO<sub>2</sub> fueron preparados vía precipitación química asistida con ondas ultrasónicas. Análisis de difracción de rayos (XRD) confirmaron la estructura tetragonal tipo rutilo de los puntos cuánticos de SnO<sub>2</sub> con tamaño de cristalito de 1,4 nm. Las micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra en polvo obtenida muestra que los puntos cuánticos de SnO<sub>2</sub> son partículas aglomeradas alrededor de 10 nm, mientras las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) confirman que el tamaño del cristalito es similar a la medición realizada por difracción de rayos X (XRD). El ancho de banda de energía de los puntos cuánticos de SnO<sub>2</sub> medida por espectroscopia UV Vis de reflexión difusa fue de 4.3 eV, mostrando un significativo desplazamiento atribuido al confinamiento cuántico.

**Descriptores:** *Puntos cuánticos, ultrasónicos.*

### Abstract

SnO<sub>2</sub> quantum dots were prepared via chemical precipitation assisted with ultrasonic waves. X-ray diffraction analysis (XRD) confirmed the tetragonal rutile structure of quantum dots SnO<sub>2</sub> with crystallite size of 1.4 nm. The scanning electron microscopy (SEM) micrographs of the obtained powder sample show that the SnO<sub>2</sub> quantum dots are agglomerated particles around 10 nm, while the transmission electron microscopy (TEM) images confirm that the crystallite size is similar to the measurement made by X-ray diffraction (XRD). The energy bandwidth of the quantum dots of SnO<sub>2</sub> measured by UV Vis spectroscopy of diffuse reflection was 4.3 eV, showing a significant displacement attributed to the quantum confinement.

**Keywords:** *Quantum points, ultrasonic.*

### 1. Introducción

El dióxido de estaño es un semiconductor tipo n con ancho de banda de energía,  $E_g$ , de 3.6 eV y el radio de Bohr,  $a_B$ , calculado de su excitón es aproximadamente 2.7 nm [1], por lo que los puntos cuánticos del SnO<sub>2</sub> deben tener tamaños menores que 2.7 nm. Recientemente hay un creciente interés en las propiedades de los puntos cuánticos de

óxidos semiconductores como el SnO<sub>2</sub> que tiene una banda de energía ancha, porque tienen aplicaciones en varios campos, como sensor electroquímico de Cd [2], sensor de gas [3], ánodo para baterías de iones de Sodio [4] y fotocatalisis [5].

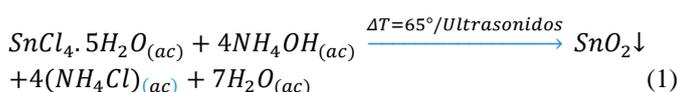
Hay diferentes métodos físico – químicos que han sido usados para sintetizar puntos cuánticos de

SnO<sub>2</sub>, como precipitación química [6], ablación laser [7] sonoquímica [8], hidrotérmico [9] y calentamiento por microondas [10]. Por lo tanto, la síntesis de puntos cuánticos de SnO<sub>2</sub> cristalinos por un método rápido y fácil es un trabajo desafiante. Aquí, desarrollamos una síntesis de puntos cuánticos de SnO<sub>2</sub> utilizando precipitación química asistida con ondas ultrasónicas en una cubeta usada para limpieza por ultrasonido con calefacción que comúnmente es utilizado en un laboratorio químico.

## 2. Metodología

Todos los productos químicos fueron de calidad analítica y se utilizaron sin purificación adicional. Una solución acuosa 0,13 M de 25 ml de tetracloruro pentahidratado de estaño, SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, (Aldrich) fue preparada en un Erlenmeyer y luego ubicada en una cubeta ultrasónica (Modelo Branson MT 1510) con 42 KHz, 75 W y a 65 °C.

Después de que la solución estuvo caliente, se agregó gota a gota 4,5 ml de amoníaco (Merck, al 25 %) a la solución anterior mientras se sonicaba, de modo que el valor del pH final de la solución fue de 9,5. El tiempo de irradiación fue de 150 min. Luego se formó un nanosol blanco de óxido de estaño, presumiblemente a través de la siguiente reacción química:



El nanosol se precipitó por centrifugación (Eppendorf Centrifuge 5810R) y se lavó varias veces con agua destilada. Finalmente, el sólido blanco resultante se secó a 70 °C durante 24 h. La estructura y el tamaño del dominio de las nanopartículas se determinaron mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro marca Rigaku modelo Miniflex II que funciona con radiación CuK $\alpha$  (longitud de onda de 0.15045 nm) a 30 kV y 20 mA con una velocidad de 3°/min. Los datos de difracción de rayos X se sometieron a un proceso de convolución general (Topas-Academic) que permite, en principio, emplear cualquier combinación de funciones apropiadas para modelar todo el perfil de polvo. Estas funciones pueden representar las aberraciones del difractómetro, así como diversas contribuciones de la muestra. La técnica se conoce como "Aproximación de Parámetros Fundamentales" [11]. Se usó junto con el método de refinamiento de Rietveld [12,13] y se

determinó el tamaño del dominio del cristalito de los puntos cuánticos de SnO<sub>2</sub>. La morfología de las nanopartículas se observó mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) utilizando un microscopio Zeiss ULTRA plus. La microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) de las muestras se realizó con microscopio electrónico de transmisión JEOL FEG 2010-F operado a 200 kV. Los espectros de reflectancia difusa (DRS) en el rango UV-Vis se midió con un espectrómetro UV Visible de doble haz (Perkin Elmer modelo Lambda 750) equipado con una esfera de integración de 60 mm y se usó el spectralon como referencia. Los polvos se rellenaron en un orificio (10 mm de diámetro y 3 mm de profundidad) de un soporte de muestra, y la superficie se alisó. La capa puede considerarse infinitamente gruesa, como lo exige la teoría de Kubelka-Munk.

## 3. Resultados y discusiones

El dióxido de estaño tiene una estructura tetragonal con grupo espacial  $P4_2/mnm$  (136) y sus parámetros de red cristalina son  $a=4.737\text{Å}$  y  $c=3.185\text{Å}$  [14]. Los iones de Sn y O están de la base están localizados en (0, 0, 0) y (0.307, 0.307, 0), respectivamente. La figura 1 muestra que todos los picos de difracción se pueden indexar como pertenecientes a la fase tetragonal del óxido de estaño. Los tamaños de dominio cristalino se determinaron a partir del ajuste de los picos de difracción de rayos X al asumir una función Voigt [15]. El tamaño de dominio promedio para la muestra de puntos cuánticos de SnO<sub>2</sub> sintetizados por precipitación asistida por ondas ultrasónicas fue de aproximadamente 1,4 nm.

La muestra seca tenía una apariencia de roca translúcida y la morfología de los puntos cuánticos de SnO<sub>2</sub> se estudió por FESEM, cuando se observó a una baja magnificación para la muestra obtenida, parece una piedra con una superficie lisa. Pero a una gran magnificación se muestra en la Fig. 2 se indica la presencia de partículas aglomeradas con una distribución de tamaño angosto y un tamaño de partícula de alrededor de 10 nm.

La Fig. 3 muestra las imágenes HRTEM de los puntos cuánticos de SnO<sub>2</sub>, y que están ligeramente aglomerados, y muestran claramente una estructura cristalina única con un tamaño de cristalito de alrededor de 2 nm, que está de acuerdo con la medida de difracción de rayos X (XRD).

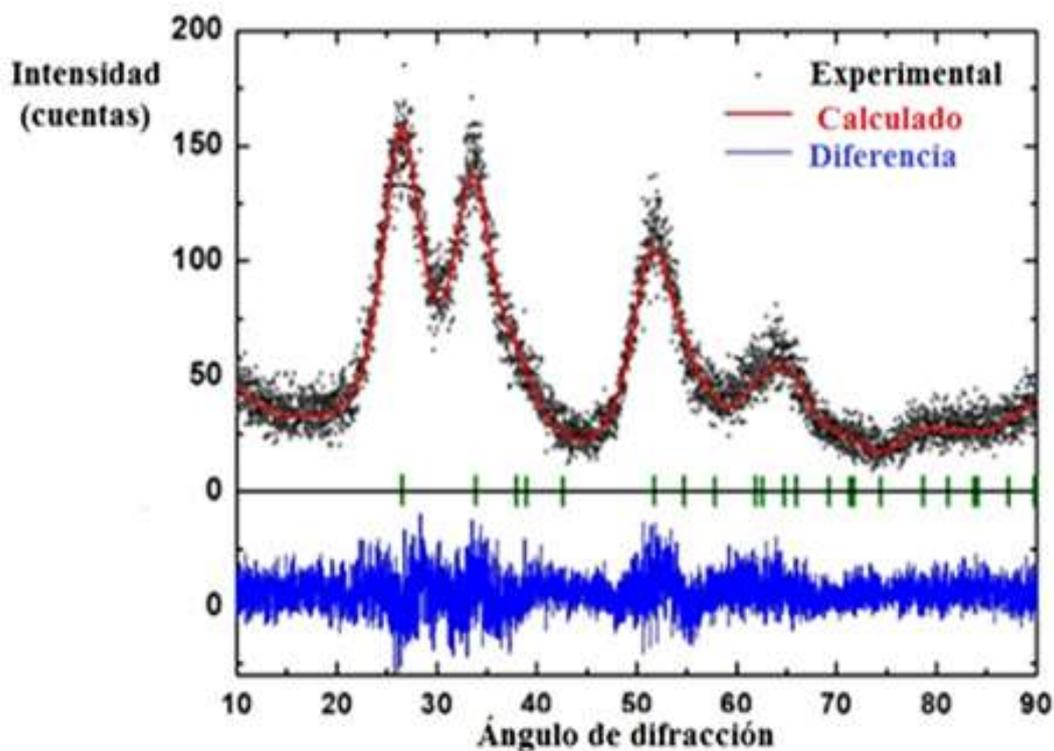


Figura 1: Difractograma de rayos X de puntos cuánticos de  $\text{SnO}_2$  (cuadrados). El patrón ajustado se muestra como curvas sólidas y las marcas de verificación indican la posición esperada de los picos de difracción para una estructura de  $\text{SnO}_2$  tetragonal modelada. La parte inferior del panel muestra la gráfica de la diferencia entre el difractograma experimental y ajustado.

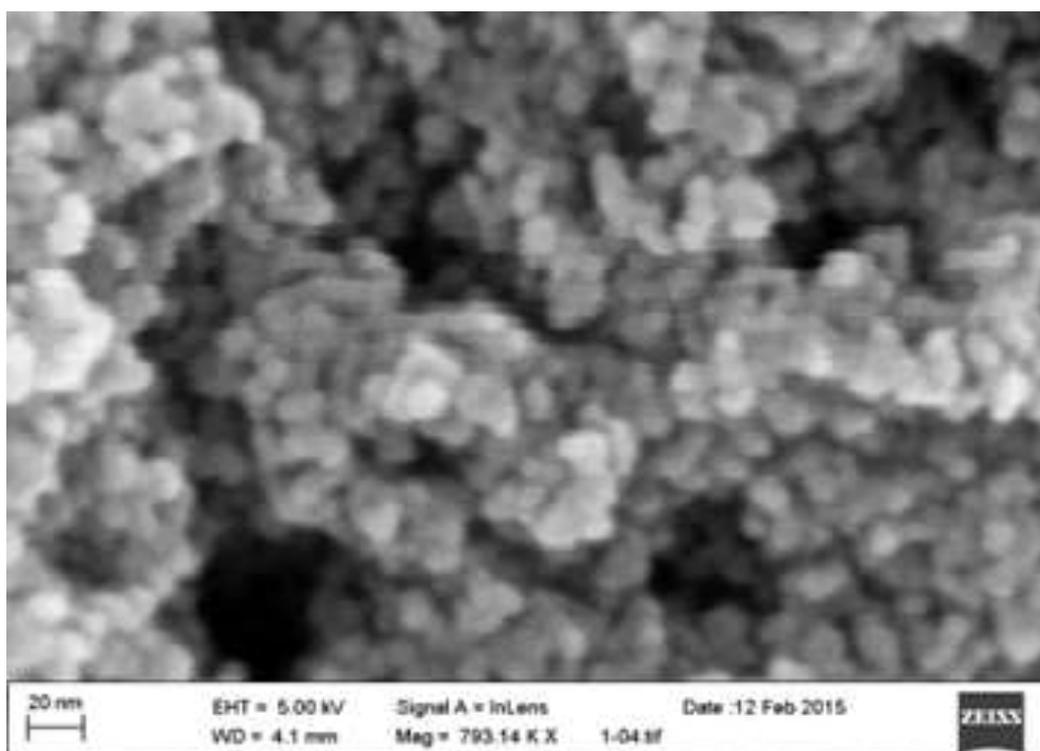


Figura 2: Imágenes de FESEM de los puntos cuánticos de  $\text{SnO}_2$  sintetizados asistidos por irradiación de ultrasonido durante 150 min. Las barras de escala indican las magnificaciones.

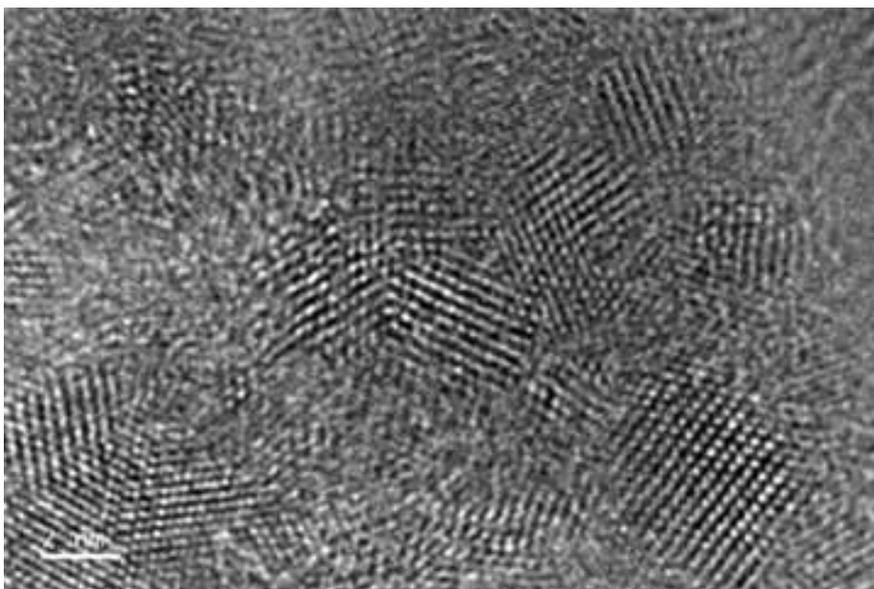


Figura 3: Imágenes de alta resolución (HRTEM) de los puntos cuánticos de SnO<sub>2</sub>

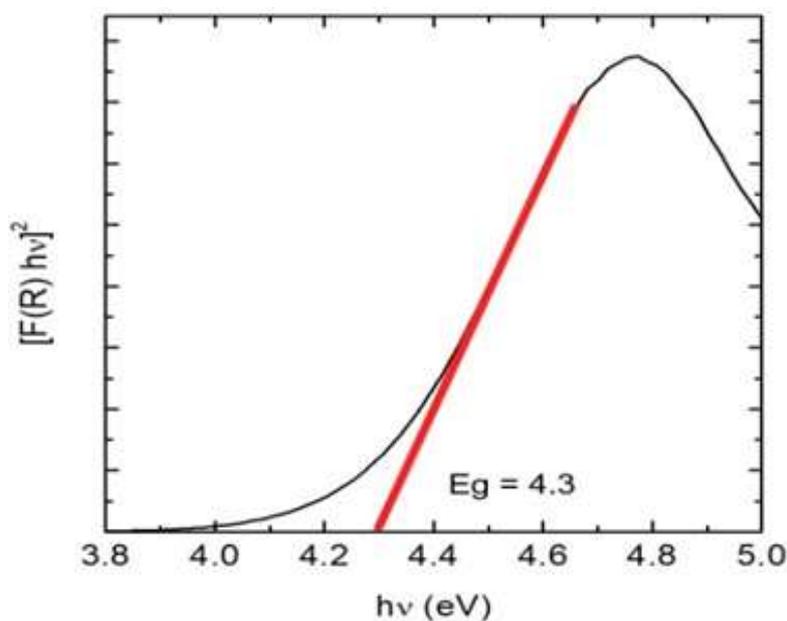


Figura 4: Gráfico de Tauc modificado:  $(F(R) hv)^2$  vs la energía de fotones ( $hv$ ) obtenido a partir del espectro de reflectancia difusa para los puntos cuánticos de SnO<sub>2</sub>.

Los puntos cuánticos de SnO<sub>2</sub> exhiben un ancho de banda directo [16]. La estimación de la banda de los puntos cuánticos de SnO<sub>2</sub> estudiados, se obtuvo utilizando la ecuación para una transición directa [17]:

$$\alpha(hv) \approx B(hv - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

Se obtuvo el espectro de reflectancia difusa de UV-Vis de los puntos cuánticos de SnO<sub>2</sub>. El ancho de banda para los puntos cuánticos de SnO<sub>2</sub> se puede

estimar a partir de la función Kubelka-Munk  $F(R)$  que es proporcional al coeficiente de absorción,  $\alpha$ , que se estima mediante la siguiente ecuación [18]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (3)$$

donde R denota la reflectancia. La figura 4 muestra la gráfica Tauc modificada de  $(F(R) hv)^2$  vs la energía del fotón ( $hv$ ) para los puntos cuánticos de SnO<sub>2</sub>. La extrapolación de esta línea al eje de energía del fotón nos da el ancho de banda como

se muestra en la figura 4. El ancho de banda de los puntos cuánticos de SnO<sub>2</sub> es de aproximadamente 4,3 eV. El ancho de banda del semiconductor con un tamaño de cristalito más pequeño que el radio de Bohr del excitón aumenta debido al confinamiento cuántico [1].

#### 4. Conclusiones

El método de síntesis para los QD de SnO<sub>2</sub> es sencillo, económico y consume menos material que otros métodos que eliminan los productos químicos al medio ambiente. El análisis de difracción de rayos X confirmó la estructura tetragonal de rutilo de los puntos cuánticos SnO<sub>2</sub> con un tamaño de cristalito de 1,4 nm. Las micrografías (SEM) del polvo obtenido mostraron que los puntos cuánticos de SnO<sub>2</sub> son aglomerados de partículas de alrededor de 10 nm, mientras que las imágenes de HRTEM confirmaron que el tamaño del cristalito es similar al medido por XRD. La energía del ancho de banda de los puntos cuánticos de SnO<sub>2</sub>

medidos a partir de su espectro de reflectancia difusa UV – Vis es de 4.3 eV, por lo tanto, hay un significativo desplazamiento debido al confinamiento cuántico.

#### Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Instituto General de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería (IGI-UNI), Lima – Perú, por su apoyo financiero.

#### Referencias

- [1] E. Lee, C. Ribeiro, T. Giraldo, E. Longo, E. Leite and J. Varela, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1745.

- [2] G. Bhanjana, N. Dilbaghi, R. Kumar, A. Umar and S. Kumar, *Electrochimica Acta* **169** (2015) 97.
- [3] S. Sedghi, Y. Mortazavi and A. Khodadadi, *Sensors and Actuators B* **145** (2010) 7.
- [4] Y. Wang, Y. Jin, C. Zhao, Y. Duan, X. He and M. Jia, *Materials Letters* **191** (2017) 169.
- [5] A. Bhattacharjee and V. Ahmaruzzaman, *Materials Letters* **139** (2015) 418.
- [6] Y. He, P. Tang, J. Li, J. Zhang, F. Fan and D. Li, *Materials Letters* **165** (2016) 50.
- [7] M. Singh, M. Mathpal and A. Agarwal, *Chem. Phys. Lett.* **536** (2012) 87.
- [8] G. Pang, S. Chen, Y. Kolytyn, A. Zaban, S. Feng and A. Gedanken, *Nano Lett.* **1** (2001) 723.
- [9] X. Xu, J. Zhuang and X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 12527.
- [10] L. Xiao, H. Shen, R. Hagen, J. Pan, L. Belkoura and S. Mathur, *Chem. Commun.* **46** (2010) 6509.
- [11] R. Cheary and A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **25** (1992) 109.
- [12] H. M Rietveld, *Acta Crystallogr.* **22** (1967) 151.
- [13] H. M Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 65.
- [14] V. Baur, *Acta Cryst.* **9** (1956) 515.
- [15] R. Cheary, A. Coelho and J. Cline, *J. Res. Natl Inst. Stand. Technol.* **109** (2004) 1.
- [16] F.J Arlinghaus, *J. Phys. Chem. Solids* **35** (1974) 931.
- [17] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, *Phys. Stat. sol. (b)* **15** (1966) 627.
- [18] P. Kubelka and F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **12** (1931) 593.

E-mail: paul721984@gmail.com