

Aplicación del refinamiento Rietveld para la identificación de fases del ZnO obtenido por precipitación química

Rietveld refinement application for the identification of ZnO phases obtained by chemical precipitation

Gabriel Herrera-Pérez ^a, Víctor I. Landeros-Velázquez ^a, Rafael Vargas-Bernal ^a, Esthela Ramos-Ramírez ^b

^a Departamento de Ingeniería en Materiales, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, 36821, Irapuato, Guanajuato, México.

^b Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, 36040, Guanajuato, Guanajuato, México.

Resumen

El óxido de zinc (ZnO), es un material semiconductor del tipo II-VI, el cual posee una energía de banda prohibida (E_{bp}) de 3.37 eV a 298.15 K y la estructura cristalina termodinámicamente más estable es la del tipo de la Wurtzita (estructura hexagonal). Con estas características, el ZnO es un candidato excelente para múltiples aplicaciones industriales tales como; la electrónica, magnética, fotocatalítica, optoelectrónica, metalúrgica, alimentaria, cosmética, farmacológica, cerámica, polimérica y muchas otras más. En el presente trabajo, se identificaron y cuantificaron las fases cristalinas presentes en muestras sólidas obtenidas por precipitación química, considerando la relación estequiométrica en medio alcalino. Para el análisis de las fases cristalinas presentes en los sólidos obtenidos se empleó la técnica de Difracción de Rayos-X (DRX), los difractogramas se obtuvieron en un intervalo de 4 a 90 de 2θ , a una velocidad de paso de **0.02** y la aplicación del método de Refinamiento Rietveld se llevó a cabo con el empleo del software *Materials Analysis Using Diffraction* (MAUD). Los resultados cualitativos permitieron considerar la presencia predominante de fase Wurtzita (ZnO), la Smithsonita ($ZnCO_3$), Hidróxido de zinc ($Zn(OH)_2$) y Acetato de Zinc ($ZnC_4H_6O_4$). Los resultados del refinamiento permitieron identificar la presencia de otras fases de ZnO en estos sólidos, tales como la estructura de halita y la estructura de blenda de zinc.

Palabras Clave:

Difracción de Rayos-X (DRX), Refinamiento Rietveld, Wurtzita, Wulfgingita, Halita, Smithsonita, Acetato de zinc.

Abstract

Zinc oxide (ZnO) is a type II-VI semiconductor material, which has a band gap energy (E_{bp}) of 3.37 eV at 298.15 K, and the most thermodynamically stable crystalline structure is that of Wurtzite type. With these characteristics, ZnO is an excellent candidate for multiple industrial applications such as; electronics, magnetic, photocatalytic, optoelectronics, metallurgical, food, cosmetic, pharmacological, ceramic, polymeric and many others. In the present work, the crystalline phases present in solid samples obtained by chemical precipitation were identified and quantified considering the stoichiometric relationship in an alkaline medium. For the analysis of the crystalline phases present in the solids obtained, the X-ray Diffraction (XRD) technique was used, the diffractograms were obtained in range of 4 to 90 of 2θ , at a passing speed of 0.02 and application of the Rietveld Refinement method was carried out Using the *Materials Analysis Using Diffraction* (MAUD) software. The qualitative results allowed to consider the predominant presence of Wurtzite phase (ZnO), Smithsonite ($ZnCO_3$) and Zinc Acetate ($ZnC_4H_6O_4$). The refinement results made it possible to identify the presence of other ZnO phases in these solids, such as the halite structure and zinc blende structure.

Keywords:

X-Ray Diffraction (XRD), Rietveld Refinement, Wurtzite, Wulfgingite, Halite, Smithsonite, Zinc acetate.

1. Introducción

El óxido de zinc es un material cerámico semiconductor del tipo II-IV, que posee una energía de enlace de excitones de 60 meV a temperatura ambiente y una energía de banda prohibida de

$E_b=3.37$ eV en el espectro visible (Jamal Kizmi, 2020). Lo cual a su vez le confiere la capacidad de absorber energía UV, así como la capacidad de sintonización eléctrica y la generación de especies reactivas de oxígeno (Pushpendra Singh, 2021). Sin embargo, la composición química y la fase cristalina, son factores

*Autor para la correspondencia: LIS17111671@irapuato.tecnm.mx

Correo electrónico: gabriel.hp@irapuato.tecnm.mx (Gabriel Herrera-Pérez), LIS17111671@irapuato.tecnm.mx (Victor I. Landeros-Velázquez), rafael.vb@irapuato.tecnm.mx (Rafael Vargas-Bernal), ramosre@ugto.mx (Esthela Ramos-Ramírez)

determinantes sobre las propiedades y aplicaciones del óxido de zinc (ZnO) como un material cerámico avanzado. Dichos factores dependen en buena medida del método de síntesis empleado para obtener dicho material y a su vez, por las condiciones y reactivos que intervienen en su obtención (Pushpendra Singh, 2021). Es por ello, que la caracterización y la cuantificación de las diferentes fases cristalinas presentes en un proceso de síntesis resulta una herramienta clave para controlar las propiedades de los materiales.

1.1. Refinamiento Rietveld

La Difracción de Rayos-X (DRX), es una técnica de análisis que permite cuantificar las fases de una muestra y de la cual se destaca que representa el fenómeno de interacciones entre un haz de Rayos-X incidente y los electrones de los átomos de un componente material, el cual está relacionado con la dispersión coherente (Cláudia T. Kniess, 2012). En el que la interacción coherente del haz de rayos X interactúa de forma constructiva con las familias de planos cristalográficos característicos, de cada fase presente en una muestra. Lo cual está referido en la ecuación (1), de acuerdo a lo planteado por la ecuación de Bragg.

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{(2d_{hkl})} \quad (1)$$

Donde el ángulo θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección del haz original, λ es la longitud de onda del haz incidente y d_{hkl} es la distancia interplanar que ocasionan el reforzamiento constructivo del haz (Askeland, 2018).

Sin embargo, para la correcta interpretación y clasificación de las fases presentes en un análisis de DRX es necesario considerar que "el porcentaje de fases presentes en el material y la cuantificación de la fase vítrea, depende de las técnicas de fabricación, proceso de sinterización, materias primas empleadas, reacciones de equilibrio cinético y cambios de fase" (Cláudia T. Kniess, 2012). Por dicha razón, para la realización del análisis de las muestras referidas en este trabajo, resultó necesario considerar como factores determinantes, el proceso de síntesis, los precursores primarios y secundarios utilizados, las condiciones de temperatura, presión y pH.

Por su parte, en el Refinamiento Rietveld se hace un ajuste analítico a partir de la información cristalográfica obtenida experimentalmente con información de modelos cristalográficos creados teóricamente, a partir de análisis de diferencia de mínimos cuadrados, lo cual se calcula empleando la ecuación (2). Donde dicho ajuste de mínimos cuadrados (S_y) está dado por $y_i(obs)$ para las intensidades observadas, por $y_i(calc)$ para las intensidades calculadas teóricamente y por $w_i=1/\sigma_i$ como un valor de ponderación para el margen de error experimental del análisis (George, 2006).

$$S_y = \sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2 \quad (2)$$

El Refinamiento Rietveld también se sustenta en otras herramientas matemáticas para lograr un análisis cualitativo y cuantitativo de las muestras. Puesto que, por un lado, es posible determinar de forma cuantitativa las distintas fases presentes en una muestra, a partir de un parámetro denominado como fracción en peso W_p . El cual se muestra en la ecuación (3), donde W_p es la fracción relativa en peso de la fase p en un sistema de n fases. Y donde S, M, V, Z , son el factor de escala, peso molecular, volumen y nombre de fórmulas de cada celda para cada fase. A su vez, la sumatoria de la ecuación representa indirectamente el área de todo el espectro medido, y por tanto la suma de las W_p de las fases consideradas en el ajuste (Susana Petrick Casagrande, 2014).

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{i=1}^n S_i(ZMV)_i} \quad (3)$$

A su vez, en el Refinamiento Rietveld también es posible cuantificar un valor esperado de error (R_{exp}), el cual se deriva del error estadístico asociado con las intensidades medidas. El R_{exp} está estrechamente relacionado con el grado de avance y ajuste que tiene el análisis a partir del R_{wp} . Del cual se menciona que es un residuo que considera el error asociado con cada valor de intensidad por el número de conteos. Donde el valor típico del R_{wp} oscila de 10 a 20 % y siempre menor a 30 % en valores usualmente obtenidos (Cláudia T. Kniess, 2012).

Sin embargo, el valor típico del R_{wp} puede salir de este rango siempre que sea posible observar una coincidencia significativa de la línea de fondo (background) del refinamiento. El background es un ajuste que es obtenido a partir de los datos recopilados de forma teórica y es representado como una línea base sin variación de máximos y mínimos. El background puede presentar elevaciones en el rango de 2 a 20 2θ , respecto a la línea base del difractograma teórico. De dicha región se puede citar que la elevación de la línea de fondo proporciona información sobre el grado de ordenamiento de la fase amorfa, siendo más abierta cuanto más desorganizada es la fase (Cláudia T. Kniess, 2012).

1.2. Principales estructuras cristalográficas del ZnO

Como se ha mencionado, el ZnO es un material muy versátil, dadas sus propiedades optoelectrónicas, electrónicas, piezoeléctricas, magnéticas, antimicrobianas y ópticas (S. Koch, 2015). Sin embargo, algunas de sus propiedades se deben a su comportamiento como semiconductor. Lo cual se debe a una interacción electrónica de banda prohibida con más electrones en la banda de conducción. Esto conlleva a la formación de una capa de agotamiento de electrones. Ésta y muchas otras de las características del ZnO dependen en buena medida de las estructuras cristalinas que dicho material puede formar en función de la diferencia de radios iónicos existente entre el oxígeno de 1.4 Å y el zinc de 0.7 Å al formar ZnO.

La diferencia de radios iónicos influye en el acomodo de las estructuras cristalinas principales que forman el ZnO, siendo las más importantes y estables, la estructura de tipo wurtzita (hexagonal), la estructura de tipo cloruro de sodio (roca de sal) y la estructura de blenda (Castellan, 1988). Donde la wurtzita (mostrada en la Figura 1) es la estructura termodinámicamente más estable a condiciones estándar. Lo cual quiere decir que, que la síntesis realizada a temperatura estándar, la estructura de wurtzita será el producto predominante. Bajo dicha condición de temperatura, se sabe que es posible modificar sus longitudes axiales al variar la presión del sistema, de modo que con el aumento de la presión de síntesis, los parámetros reticulares de a y c disminuyen (Heidrun Sowa, 2006).

De la misma manera cabe mencionar que en la síntesis por precipitación, el tamaño de los cristales formados depende de la temperatura, la presión, el pH y el tiempo de cristalización. Sin embargo, también se destacan dos fenómenos como responsables del tamaño de los cristales de ZnO obtenidos por precipitación química a partir de $Zn(H_3C_2O_2)_2 \cdot 2H_2O$ y NH_4OH . El primero es la sobresaturación de OH^- y el segundo es el ya mencionado mecanismo de reacción. A una sobresaturación más alta, en la nucleación dominará el crecimiento de los cristales, lo que da como resultado cristallitos más pequeños. Además, la adición de OH^- también produce un gradiente de temperatura que promueve una nucleación más rápida (Mithun Rani Nath, 2018).

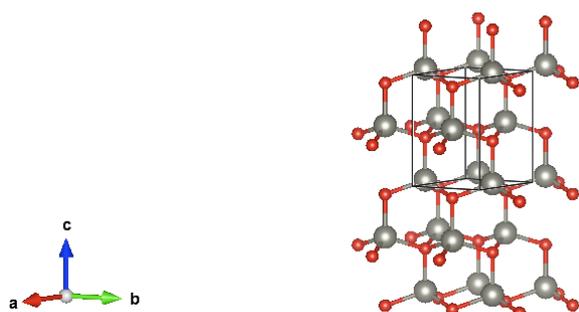


Figura 1: Modelo de la wurtzita (ZnO), volumen de celda de 47.6012 Å³, parámetros de red a=b=3.2490 Å y c=5.2070 Å, α=β=90 ° y γ=120 ° (Heidrun Sowa, 2006). Estructura simulada en VESTA 2021.

Por otro lado y como ya se ha mencionado en esta sección, aunque la wurtzita resulte ser la estructura del ZnO más estable a temperatura ambiente, las otras dos estructuras de roca de sal y blenda de zinc mostradas en la sección a y b de la Figura 2, las cuales también pueden llegar a presentarse cuando las condiciones de presión, temperatura o pH son las pertinentes para su formación, cuando el ZnO se somete a una transición de fase a aproximadamente 10 GPa a una modificación estructural, tiende a formar una estructura de tipo roca de sal (Özgür Ü., 2005).

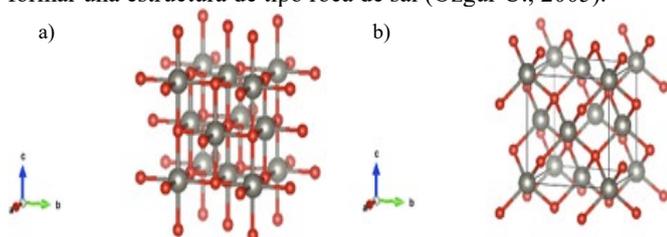


Figura 2: a) Modelo del ZnO cúbico (tipo roca de sal), volumen de celda de 99.1880 Å³, parámetros de red a=b=c=4.4280 Å (Carl H. Bates, 1967), b) Modelo del ZnO cúbico o blenda (tipo diamante), volumen de celda de 99.1880 Å³, parámetros de red a=b=c= 8.6500 Å (J. Choisnttet, 1966). Estructuras simuladas en VESTA 2021.

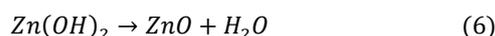
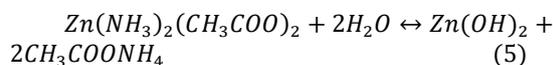
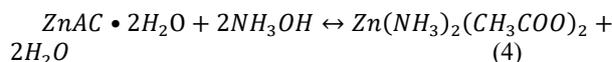
Aunque las estructuras cristalinas mostradas en esta sección son las principales de ZnO, debe considerarse la presencia de fases secundarias procedentes de los precursores o del medio utilizado para la síntesis. En los mecanismos de síntesis para obtener ZnO, es esperable la formación de fases secundarias de Zn(OH)₂ principalmente en fases de *Wulffingita* y *Sweetita*, a su vez puede esperarse la formación de ZnCO₃ como *Smithsonita*.

2. Procedimiento

2.1. Procesamiento de las muestras

Las muestras utilizadas en este trabajo, fueron sintetizadas por precipitación química. Dicho método de síntesis está basado en las reacciones de precipitación ocurridas cuando pares de iones con cargas opuestas se atraen entre sí, tan fuertemente que se forma un sólido iónico insoluble. Dicha reacción depende de un agente precursor y de un agente precursor secundario (Brown, 2014). En este caso, se utilizó como precursor primario una solución de Zn(H₃C₂O₂)₂•2H₂O representado como ZnAc, de molaridad (M) 0.119 mol/L, en agitación constante de 550 RPM y con una temperatura de reacción de 50.0 °C y a pH inicial de 5.9, a la cual, posteriormente se le añadieron 2.0 mL de NH₄OH (28 % de NH₃) como agente precipitante, a una rapidez de 75 μL/min,

hasta que se alcanzó un pH de 8.0. El mecanismo de reacción que interviene en la síntesis por precipitación a partir de ZnAc y NH₄OH como precursores, lo cual es representado en las ecuaciones (4), (5) y (6) (Ravi Kant Sharman, 2014).



La mezcla se preparó con agitación durante 15 minutos en el reactor ilustrado en la Figura 3. Posteriormente, las muestras tuvieron periodos de cristalización correspondientes a 0, 24, 72 y 144 horas, a condiciones de temperatura y presión estándar. Posteriormente, la separación del sólido de cada muestra se realizó por centrifugación a 5500 RPM durante 2 minutos. En seguida, las muestras fueron lavadas 3 veces con agua destilada a 28 °C y fueron secadas a 120 °C durante 2 horas. Finalmente, los polvos secos fueron calcinados a 400 °C con un flujo de 50 mL/min de aire seco durante 3 horas.

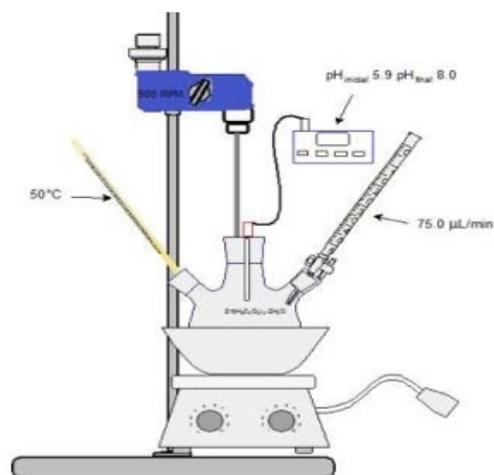


Figura 3: Representación del reactor utilizado para sintetizar las muestras por precipitación

2.2. Caracterización de las muestras por DRX y Refinamiento Rietveld

Las muestras presentadas en este trabajo, fueron analizadas por (DRX) y sus difractogramas son mostrados en la Figura 4. Dichas muestras fueron analizadas utilizando un difractómetro XDR SmartLab Rigaku, en un intervalo de 4 a 90 2θ, con una velocidad de paso de 0.02 y con una longitud de onda (λ Cu_{Kα}) de 1.540 Å.

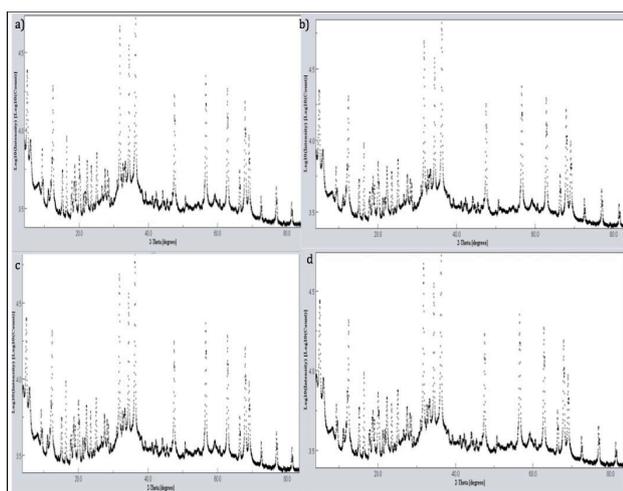


Figura 4: Patrones de DRX obtenidos experimentalmente de las muestras cristalizadas a) 0 horas, b) 24 horas, c) 72 horas y d) 144 horas.

Por otra parte, los difractogramas teóricos fueron seleccionados a partir de las especies cristalográficas presentes en las ecuaciones (4), (5) y (6). Sin embargo, también se hizo consideración de la presencia de posibles impurezas, dado que el periodo de cristalización fue desarrollado bajo condiciones ambientales estándar. De esta manera, se consideraron modelos teóricos para las posibles fases de ZnO, así como para las fases secundarias procedentes del ZnAc, ZnCO_3 , Zn(OH)_2 y del NH_4OH . Los modelos teóricos de las especies cristalográficas secundarias procedentes de la síntesis de ZnO aquí mencionada, fueron recopilados como archivos de extensión *.cif, del banco de datos *Crystallography Open Database* (COD). Para posteriormente ser simulados en VESTA 2021. Dichas simulaciones se muestran en la Figura 5, mientras que sus respectivos patrones teóricos se muestran en la Figura 6.

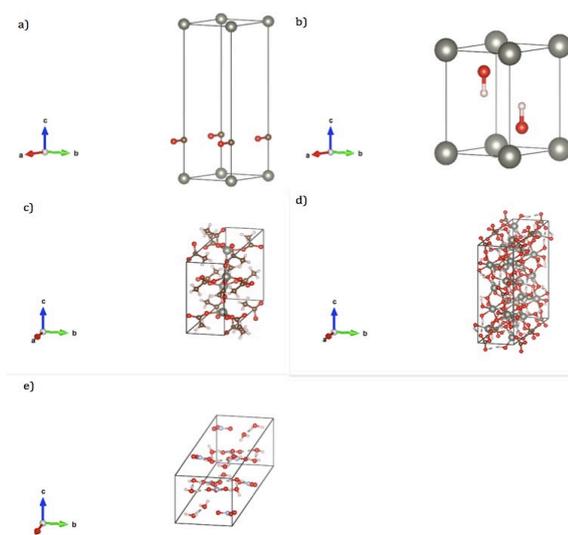


Figura 5: Modelos de las especies cristalográficas secundarias presentes en las muestras de ZnO sintetizadas: a) smithsonita (ZnCO_3), b) hidróxido de zinc (Zn(OH)_2), c) acetato de zinc ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$), d) esclarita ($\text{Zn}_7(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{10}$) y e) hidróxido de tetrahidroxiamonio (H_5NO_5), simuladas en VESTA 2021.

La información recopilada a partir de los patrones teóricos resulta vital para el análisis completo de los patrones experimentales. Debido a que, si se comparan las señales de los patrones teóricos de la Figura 6, con los patrones teóricos correspondientes a las principales fases cristalinas del ZnO (se muestran en la Figura 7), donde se constata que la mayor parte de las señales dentro del rango de 4 a 30 2θ , corresponden a fases de Zn(OH)_2 , ZnCO_3 , así como de especies cristalográficas derivadas del ZnAc, las cuales son mostradas en la Figura 6.

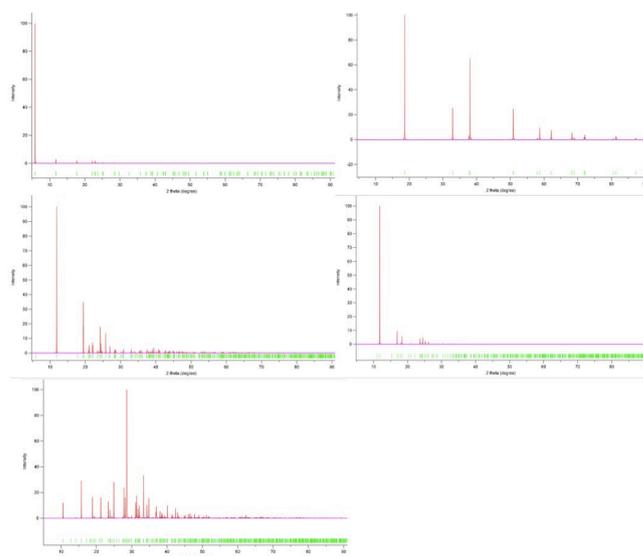


Figura 6: Patrones DRX teóricos de las fases secundarias presentes en las síntesis del ZnO sintetizadas: a) smithsonita (ZnCO_3), b) hidróxido de zinc (Zn(OH)_2), c) acetato de zinc ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$), d) esclarita ($\text{Zn}_7(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{10}$) y e) hidróxido de tetrahidroxiamonio (H_5NO_5), simuladas en VESTA 2021.

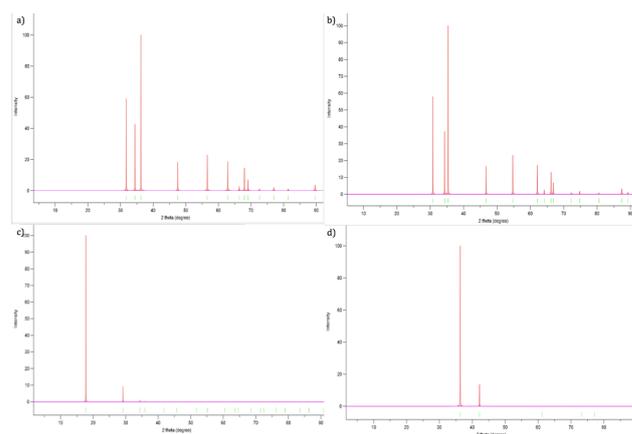


Figura 7: Patrones DRX teóricos de las fases primarias presentes en las síntesis del ZnO sintetizadas: a) wurtzita, volumen de celda de 47.5980 Å^3 , b) wurtzita, volumen de celda de 50.8220 Å^3 , c) blenda de zinc, d) roca de sal, simulados en VESTA 2021.

Tomando como punto de partida las especies y fases cristalográficas ya mencionadas, se seleccionaron y enlistaron los datos cristalográficos teóricos de las fases cristalinas utilizadas durante los refinamientos de las 4 muestras previamente mencionadas, ver Tabla 1. Las especies cristalográficas mostradas en la tabla 1, fueron incluidas como información teórica a partir de archivos de extensión "*.cif", para todos los refinamientos aquí presentados y desarrollados a partir del empleo del software *Materials Using Diffraction Analysis* (MAUD). Donde los *grupos espaciales* del ZnO con estructura de wurtzita son P63mc, Fm-3m para el ZnO con estructura de roca de sal, F-43m para el ZnO con estructura de blenda, P-3m1 para las estructuras de Zn(OH)₂, P1 para el Zn(CO)₃, C2/c para el ZnC₄H₁₀O₆ y el Zn₅C₂H₆O₁₂, Fmmm para el C₂₄O₁₃ Zn₄, A2/a para el Zn₇C₂H₁₀O₁₆ y el Zn₇C₂H₁₀O₁₆, P 21/c para el ZnC₄H₆O₄, y P121n/1 para el H₅NO₅. La información teórica de algunas de estas fases fue incluida a partir de su plantilla original y de su plantilla teórica desarrollada a partir de los radios iónicos, en función de su naturaleza y de su aparición en los refinamientos de forma independiente, dichas plantillas son señaladas como *iónicas* en este trabajo, ver Tabla 2.

Tabla 1: Datos cristalográficos de las especies teóricas del Refinamiento Rietveld de ZnO sintetizado por precipitación química. *Nota:* (H) Hexagonal, (M) Monoclinico, VC Volumen de Celda.

Estructura	a (Å)	b (Å)	c (Å)	*.cif	VC (Å)
ZnO wurtzita 1	3.22	3.22	5.15	2300114	46.21
ZnO wurtzita 2	3.35	3.35	5.23	10111259	50.82
ZnO wurtzita 3	3.25	3.25	5.21	9004179	47.73
ZnO R. S.	4.27	4.27	4.27	9006462	77.87
ZnO Blenda	4.63	4.63	4.63	1537875	99.19
Zn(OH) ₂ (H)	3.14	3.14	3.14	1000054	40.75
Zn(OH) ₂ (H)	3.19	3.19	4.71	1529590	41.65
Zn(CO) ₃ (H)	4.63	4.63	15.02	2101057	279.50
ZnC ₄ H ₁₀ O ₆ (M)	14.39	5.33	10.96	2006420	828.53
C ₂₄ O ₁₃ Zn ₄ Cúbica	25.67	25.67	25.67	4340008	1691.00
Zn ₇ C ₂ H ₁₀ O ₁₆ (M)	16.11	5.43	15.04	9001256	1310.19
ZnC ₄ H ₆ O ₄ (M)	15.10	4.80	9.24	2211299	667.12
Zn ₅ C ₂ H ₆ O ₁₂ (M)	16.11	5.43	15.04	9007481	1310.19
Zn ₇ C ₂ H ₁₀ O ₁₆ (M)	13.62	6.30	5.42	9001256	462.66
H ₅ NO ₅ (M)	17.51	7.62	6.25	2103552	795.55
Na ₂ Zn(OH) ₄ (M)	7.96	6.53	8.50	1521979	441.03

3. Resultados del Refinamiento Rietveld de ZnO obtenido por precipitación química

En la Figuras 8, se muestran los refinamientos de la muestra con 0 días de cristalización, 1 día (24 horas) de cristalización, 3 días (72 horas) de cristalización y 6 días (144 horas) de cristalización para la sección a), b), c) y d) respectivamente. En ellos puede denotarse una evolución del ajuste de la línea de fondo (background) en función de la progresión del tiempo de cristalización. Sin embargo, en ángulos menores a 4 de 2θ, se puede observar un ajuste menor entre el background y el patrón DRX experimental. Esto puede ser explicado por la presencia de fases amorfas o por aberraciones instrumentales (Cláudia T. Kniess, 2012).

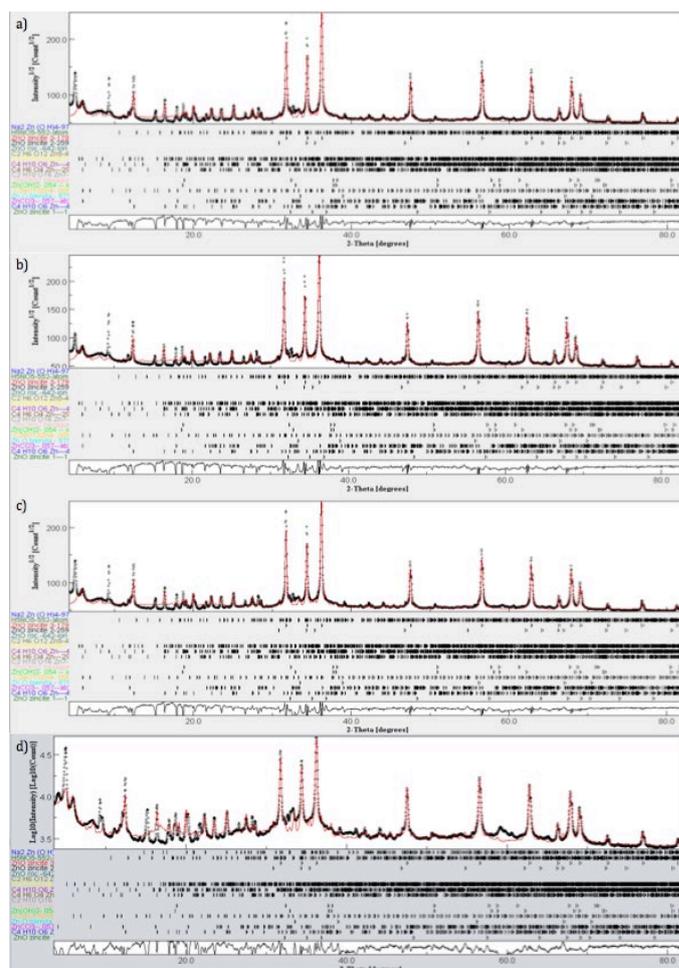


Figura 8: Refinamiento Rietveld de ZnO sintetizado por precipitación química; a) con cero días de cristalización, b) con un día de cristalización, c) con tres días de cristalización y d) con 6 días de cristalización.

Por otra parte, los datos estadísticos señalados en esta sección, fueron considerados de forma conjunta a la información cualitativa mostrada por el background en los patrones experimentales. De modo que se obtenga un adecuado ajuste de mínimos cuadrados a partir de la información cuantitativa aportada por los datos estadísticos, los porcentajes en peso de cada muestra y la información cualitativa aportada por el ajuste del background en cada patrón experimental. En la Tabla 2, se presentan los datos estadísticos obtenidos por los refinamientos de cada muestra. Donde la continua disminución del valor del R_{wpnb} hasta el R_{wp} de todos los refinamientos y un valor del R_{wp} inferior a 30 %, indica un grado de convergencia aceptable para los refinamientos. Sin embargo, debe señalarse que el grado de ajuste de este valor puede aumentar al disminuir el fondo en el patrón. Por otro lado, el valor del R_{exp} (valor esperado de error) se mantiene cercano al 1.0 %, lo cual indica que los patrones experimentales poseen un valor aproximado al esperado (Susana Petrick Casagrande, 2014).

Tabla 2: Datos estadísticos del Refinamiento Rietveld de los patrones experimentales ZnO sintetizado después de 10 iteraciones.

Indicador	Tiempo de cristalización de la muestra (días)			
	0	1	3	6
Sig	17.0	16.6	18.7	20.2
R _{wp} (%)	26.7	26.0	28.8	30.0
R _{wpnb} (%o, no bkg)	59.0	56.4	61.9	59.7
R _{wpnb1} (%o, no bkg)	46.6	45.3	50.4	49.5
R _{wpnb2} (%o, no bkg)	40.2	39.6	44.6	45.0
R _b (%)	19.3	19.6	21.4	21.9
R _{exp} (%)	1.6	1.6	1.6	1.5

De la misma manera, en la Tabla 3 se muestran los porcentajes en peso de las fases presentes en el refinamiento de cada muestra experimental señalada por el tiempo de cristalización. En dicha tabla se puede destacar que, aunque hay especies cristalográficas secundarias, las distintas fases de ZnO predominan en el porcentaje general de la muestra, destacando con un mayor porcentaje en peso la *wurtzita 3* (179), el cual fue de $71.1\% \pm 0.7$ a $45.7\% \pm 0.9$ y excluyendo la fase de roca de sal, lo cual puede deberse a la mayor estabilidad termodinámica de la estructura de wurtzita y de la estructura de blenda para el óxido de zinc (American Chemical Society, 2014).

También cabe señalar que, en los refinamientos desarrollados en este trabajo, se incluyeron 3 estructuras teóricas diferentes de wurtzita, de las cuales sólo la wurtzita 3 (9004179) mantuvo un porcentaje en peso superior al 40%. Esto se debe a la relación existente entre los parámetros reticulares de la estructura de wurtzita con la presión de síntesis (Heidrun Sowa, 2006), la cual, en este caso, fue de 1.0146 atm. Por otro lado, dicha wurtzita alcanza su porcentaje en peso máximo hasta el día 1 de cristalización. Posterior a ello, se observa un decremento paulatino hasta alcanzar su porcentaje en peso mínimo al día 6 de cristalización. Lo anterior puede deberse a la formación de fases secundarias del acetato de zinc, tal como se muestra de forma muy contrastante en la cristalización de la esclerita. La cual alcanza su porcentaje en peso mínimo, el cual fue de $1.4\% \pm 0.1$ al día 1 de cristalización y su porcentaje en peso máximo al día 6 de cristalización, el cual fue de $7.4\% \pm 0.6$.

Tabla 3: Porcentajes en peso de las especies cristalográficas presentes en las muestras de ZnO de los patrones experimentales después de 10 iteraciones.

Nota: (*) Iónico

Fase Cristalina	Muestra Tiempo de cristalización de la muestra (días)			
	0	1	3	6
ZnO wurtzita 1 (114)	3.175±0.2	2.536±0.2	2.416±0.2	2.0143±0.2
ZnO wurtzita 2 (259)	2.474±0.2	1.995±0.2	2.040±0.2	1.955±0.2
ZnO wurtzita 3 (179)	70.1±1.2	71.1±0.7	68.3±0.7	45.7±0.9
ZnO R. S. (462)	0	0	0	0
ZnO Blenda (875)	1.706±0.2	1.500±0.1	1.565±0.1	1.715±0.2
Zn(OH) ₂ (054)	0	0	0	0
Zn(OH) ₂ (054)*	0.231±0.2	0.223±0.1	0.423±0.1	0.890±0.2
Zn(OH) ₂ hex (590)	0	0	0	0
Zn(OH) ₂ hex (590)*	0.832±0.2	0.670±0.1	0.575±0.1	0.465±0.2
Zn(CO) ₃ (057)	1.3±0.4	1.6±0.2	1.8±0.2	16.0±1.3
Zn ₂ C ₄ H ₁₀ O ₆ (420)	11.0±0.2	13.2±0.4	15.0±0.5	14.4±0.8
Zn ₂ C ₄ H ₁₀ O ₆ (420)*	3.4±0.4	2.6±0.4	2.6±0.4	0.7±0.3
C ₂₄ O ₁₃ Zn ₄ (008)	0.623±0.1	0.405±0.1	0.407±0.1	0.418±0.1

Zn ₇ C ₂ H ₁₀ O ₁₆ (256)	1.8±0.2	1.4±0.1	1.8±0.2	7.4±0.6
Zn ₂ C ₄ H ₆ O ₄ (299)	0.0	0.0	0.0	0.0
Zn ₂ C ₄ H ₆ O ₄ (299)*	0.3±0.3	0.3±0.2	0.2±0.2	1.6±0.2
Zn ₅ C ₂ H ₆ O ₁₂ (481)	0.0	0.0	0.0	0.0
Zn ₅ C ₂ H ₆ O ₁₂ (481)*	0.0	0.0	0.0	0.0
Zn ₇ C ₂ H ₁₀ O ₁₆ (256)	1.844 ± 0.2	1.410±0.1	1.803±0.2	0.0
H ₅ NO ₅ (552)	2.5±1.2	2.5±0.8	2.9±0.9	4.3±1.3
Na ₂ Zn(OH) ₄ (979)	0.430±0.7	0.0	0.0	2.360±0.7

La presencia constante de Zn(OH)₂ en fase hexagonal y de ZnCO₃ en todas las muestras. La aparición de estas especies cristalográficas está ligada a las reacciones mostradas en las ecuaciones (4), (5) y (6). De manera similar, la formación de hidróxido de tetrahidroxiamonio (H₅NO₅) puede considerarse como un subproducto de dicho mecanismo de reacciones. La grafica del porcentaje en peso de las fases cristalizadas (%) en función del tiempo de cristalización (días) se muestra en la Figura 9.

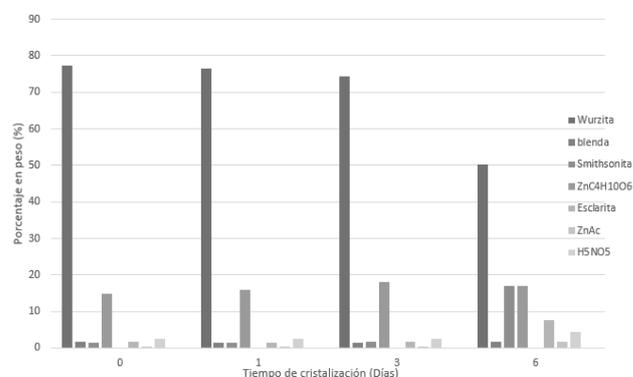


Figura 9: porcentaje en peso de las fases cristalizadas en función del tiempo de cristalización (días).

Por otra parte, en el trabajo de Ravi Kant Sharma (2014), en el que se sintetizó ZnO por precipitación química a partir de ZnAc e NH₄OH al 28 % como agentes precursores. En dicho trabajo, en la Difracción de Rayos-X también se reportó como fase dominante el ZnO con estructura de Wurtzita. Esto resulta de particular interés, puesto que estos resultados son similares con los resultados obtenidos en los refinamientos de las muestras mostradas en este trabajo. Sin embargo, Ravi Kant Sharma (2014) reportó también un porcentaje en peso significativo de Zn(OH) en fase de Swueetita, mientras que en el presente trabajo los porcentajes de las fases de Zn(OH)₂ son relativamente muy pequeños y no así el porcentaje en peso de Smithsonita, el cual osciló de 1% en el día 0 hasta 17 % en el día 6 de cristalización. Lo anterior puede hacer referencia a que en el trabajo referenciado se añadió el NH₄OH al 28 % a la mezcla con una temperatura de 85 °C, mientras que, en el presente trabajo, fue añadido a 50 °C a la solución de ZnAc. Dicha diferencia es determinante, puesto que la velocidad de nucleación está sujeta a la constante de nucleación, la cual a su vez está dada en función de la temperatura según lo descrito por la ecuación de Arrhenius.

4. Conclusiones

A partir de los porcentajes en peso de las fases cristalográficas presentes en función del tiempo de cristalización mostrados en la Tabla 3 y en la gráfica de la Figura 9, se puede concluir que a partir del día 4 hay una redisolución del porcentaje en peso total del ZnO en fase de wurtzita, para dar paso a la formación de

ZnCO₃ en fase de Smithsonita, donde el porcentaje máximo de redisolución fue del 35 % en el día 6 de cristalización. Donde el porcentaje en peso de ZnO con estructura de Wurtzita pasó de su valor máximo del 77 % en el día 0, hasta su valor mínimo de 50 % en el día 6 de cristalización. Lo anterior está determinado por las condiciones de equilibrio, el pH, la presión y por la presencia de iones carbonato, amonio e hidroxilo remanentes en el sistema.

Por otra parte, los valores de R_{wp} son inferiores a 30 en todos los refinamientos de las muestras. De la misma manera, los valores del R_{exp} de todos los refinamientos se mantiene aproximado a 1 %. De esta manera, se puede afirmar que los refinamientos mantienen un comportamiento consistente de manera conjunta.

Agradecimientos

Se le agradece al Tecnológico Nacional de México (TecNM), por el apoyo económico otorgado al proyecto de la Convocatoria 2019, del programa Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica de clave 5269.19-P.

Los autores agradecen a M. C. Beatriz Adriana Rivera Escoto, Dra. Gladis Judith Labrada Delgado y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones.

5. Referencias

- American Chemical Society. (2014). Zinc Oxide. *Molecule of the week archive*, 1.
- Askeland, D. R. (2018). *Ciencia e ingeniería de materiales*. México : CENGAGE Learning.
- Brown, T. (2014). *Química la ciencia central*. México : Pearson.
- Carl H. Bates, W. B. (1967). New High-Pressure Polymorph Of Zinc Oxide. *Science*, 137, 993.
- Castellan, G. W. (1988). *Fisicoquímica*. México: Fondo educativo interamericano.
- Cláudia T. Kniess, J. C. (2012). The quantification of crystalline phases in materials: Applications of Rietveld Method. *INTECH*.
- George, W. (2006). *Powder Diffraction: The Rietveld Method and Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*. Berlin: Springer Science.
- Heidrun Sowa, H. A. (2006). High-pressure X-ray investigation of zincite ZnO single crystals using diamond anvils with an improved shape. *Journal of applied Crystallography*, 39, 169-175.
- J. Choismntet, A. D. (1966). Substitution du zinc par le cadmium dans le spinelle Zn₂SnO₄. Etude de la repartition des cations dans la solution solide Zn_{2-2x}Cd_{2x}SnO₄. *Sciences Chimiques*, 266, 543-545.
- Jamal Kizmi, P. C. (2020). Bi-doping improves the magnetic properties of zinc oxide nanowires. *ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY*, 23297-23311.
- Mithun Rani Nath, A. N. (2018). Study on the Rietveld Analysis for Synthesis Zinc Oxide Nanoparticles. *AIP Publishing*, 030012-1; 030012-7 .
- Özgür Ü., A. Y. (2005). *J. Apply. Phys.*
- Pushpendra Singh, R. K. (2021). Journey of ZnO quantum dots from undoped to rare-eart and transition metal-doped and their applications. *ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY*, 2512-2545.
- Ravi Kant Sharman, R. G. (2014). Synthesis of ZnO nanoparticles by homogeneous precipitation method and its application in antifungal activity against Candida Albacans. *ELSEVIER*.
- S. Koch, S. S. (2015). *Air bubble promoted large scale synthesis of luminescent ZnO nanoparticles*. Dublin: Royal Society of Chemistry.
- Susana Petrick Casagrande, R. C. (2014). Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. *Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias Universidad Nacional de Ingeniería*.