

# Síntesis de ZnO Nanoestructurado con Propiedades Luminiscentes

Guaño Sonia<sup>1,2</sup>; Fernández-Morales Patricia<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Politécnica Salesiana, GIERIM, Quito, Ecuador

<sup>2</sup>Universidad Pontificia Bolivariana, Ingeniería Industrial, Medellín, Colombia

**Resumen:** En el presente trabajo se ha sintetizado óxido de zinc por evaporación, condensación y oxidación de Zn metálico a presión atmosférica en un reactor tubular de cuarzo a temperaturas entre 900 °C y 1100 °C, con un extremo que permita la inyección de argón y oxígeno para lograr cristales puros no dopados de ZnO, y para determinar su influencia en las características morfológicas y luminiscentes de las partículas sintetizadas. Se ha encontrado predominancia de morfologías tipo tetrápodos con brazos piramidales y de dimensiones de pocas centenas de nanómetros hasta varias micras. Las partículas sintetizadas se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), y sus propiedades ópticas se analizaron por catodoluminiscencia (CL) y fotoluminiscencia (PL). Las imágenes monocromáticas adquiridas por catodoluminiscencia logran mostrar cuál región de las partículas es responsable de los picos de emisión, lo que permite focalizar el estudio en la emisión de interés.

**Palabras clave:** Nanoestructuras, luminiscencia, óxido de zinc, síntesis, tetrápodos.

## Synthesis of ZnO Nanostructured with Luminiscent Properties

**Abstract:** Zinc oxide is synthesized by evaporation, condensation and oxidation of Zn metal at atmospheric pressure in a quartz tubular reactor at temperatures between 900 °C and 1100 °C with one end that allows the injection of argon and oxygen to achieve pure crystals undoped ZnO and determine the influence on the morphological and luminescent characteristics of the synthesized particles. It has been found predominance of tetrapod type with pyramidal morphologies and dimensions arms few hundred nanometers to several microns. The synthesized particles have been characterized by X ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM), transmission electronic microscopy (TEM) and its optical properties have been analyzed by cathodoluminescence (CL) and photoluminescence (PL). Monochrome images acquired by cathodoluminescence region may show what particles region are responsible for the emission peaks, allowing the study to focus on the issue of interest.

**Keywords:** Nanostructures, luminescence, zinc oxide, synthesis, tetrapods.

### 1. INTRODUCCIÓN

Se ha evidenciado que los cristales de óxido de zinc (ZnO) presentan efectos piezoeléctricos (Verghese y Clarke, 2000), electroluminiscentes (Könenkamp, Word, y Godinez, 2005), fotoluminiscentes (Lupan, Pauporté y Viana, 2010) entre otros. El ZnO ha sido usado para la fabricación de varios dispositivos electrónicos como varistores (Olsson, 1985), diodos laser (Aoki, Hatanaka y Look, 2000), celdas solares (Li, Zhai, Bando y Golberg, 2012), sensores de presión y sensores de gas como el ozono (Katsarakis, Bender, Cimalla, Gagaoudakis y Kiriakidis, 2003). Por sus características de bio-compatibilidad y bio-seguridad (Karthika y Ravichandran, 2015) es importante para el área de la medicina, siendo componente de talcos, cremas secantes para heridas, y además como componente activo del bloqueador solar ("Manufactured Nanomaterials and Sunscreens," 2009).

En los últimos años ha surgido un gran interés por el desarrollo de dispositivos electrónicos y microelectrónicos, especialmente del ZnO, ya que es un material relativamente fácil de producir y un semiconductor conocido con nuevas propiedades como la fotoluminiscencia. El desarrollo de materiales con propiedades fotoluminiscentes también está orientado a disminuir el consumo de energía mediante el uso de nuevos dispositivos emisores de luz que disipen menor cantidad de energía térmica, y que puedan aportar en la solución al problema del calentamiento global.

Los parámetros críticos más importantes en la obtención de cristales de ZnO son: pureza, tamaño y morfología. Así, mediante el control de estos parámetros se pueden obtener cristales de mejor calidad. Estas características conjuntamente con la energía de enlace excitónico (60 meV), del *band-gap* (3,37 eV), además del pico de emisión en el verde (alrededor de 550 nm) (Katsarakis et al., 2003; Auret, Goodman, Legodi, Meyer y Look, 2002; Guaño, 2007; Pearton, 2005), hacen que este material pueda ser considerado viable para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos (Auret et al., 2002). Entre los materiales más

utilizados en el área de la optoelectrónica se encuentran los materiales tales como los nitruros de: galio (GaN), aluminio (AlN) e indio (InN) (Dupius, 1997; Keller y Denbaars, 2003), y las combinaciones de estos AlInN (Butté et al., 2007) y NiGaN (Kim et al., 2011).

Se sabe que el ZnO es un compuesto químico soluble en medios ácidos y alcalinos, pero no en agua. Los cristales de ZnO presentan efectos piezoeléctricos y son termocrómicos (cambian de color cuando se calientan, y se recuperan cuando son enfriados), y tiende a descomponerse en vapor de zinc y oxígeno alrededor de 1 400 °C (Zhu, Zhou, Liu, y Jiang, 2010). El óxido de zinc generalmente crece con una estructura cristalina hexagonal wurtzita, con parámetros de red  $a = 0,325 \text{ nm}$  y  $c = 0,512 \text{ nm}$ . Los átomos de Zn están tetraédricamente coordinados con cuatro átomos de oxígeno (Hongsih, Chairuangri, Phaechamud y Choopun, 2009; Ronning, Shang, Gerhards, Hofsäss, y Seibt, 2005), donde los electrones de la capa del Zn hibridizan con los de la capa del oxígeno, formando capas alternadas de Zn-O (Pearton, 2005).

Los principales procesos para la realización de la síntesis de cristales de ZnO son: sol-gel (Meulenkamp, 1998; Natsume & Sakata, 2000; Ohyama, 1997), hidrotérmico (Kale y Lu, 2013; B. Liu y Zeng, 2003; C. Liu, Li, Jie, Zhang, y Yu, 2006), *Chemical vapor deposition* (CVD) (Al Rifai & Domashevskaya, 2013; Baruah y Dutta, 2009; Yan, 2003), y síntesis en fase vapor (Auret et al., 2002; Chen, Lewis y Zhou, 2005; Fischer et al., 2007; Liao et al., 2005; Vanheusden, Seager, Warren, Tallant y Voigt, 1996). En el presente trabajo se reporta la obtención de ZnO mediante síntesis en fase vapor y su respectiva caracterización.

## 2. METODOLOGÍA

Los mecanismos de crecimiento del ZnO están ligados con la temperatura de trabajo (Chen et al., 2005). A partir de lo reportado en 2007 (Fischer et al., 2007; Guaño, 2007), se han realizado modificaciones al sistema con la finalidad de influir en el crecimiento y la morfología de las partículas de ZnO mediante el control de la atmósfera de síntesis.

El sistema está compuesto de un horno tubular en cuyo interior se coloca un reactor de cuarzo adaptable al flujo de gases, oxígeno y nitrógeno. El reactor tiene una región de colección de partículas con temperatura controlada y a presión atmosférica, la temperatura de trabajo se encuentra entre los 900 °C y 1 100 °C.

Una vez alcanzada la temperatura de trabajo se genera una atmósfera inerte dentro del reactor, se localizan partículas de Zn en el centro del horno, dando paso al proceso nucleación y crecimiento del ZnO que se forma mediante la reacción del Zn gas con el oxígeno inyectado. Las partículas formadas son arrastradas a través del reactor para ser recolectadas.

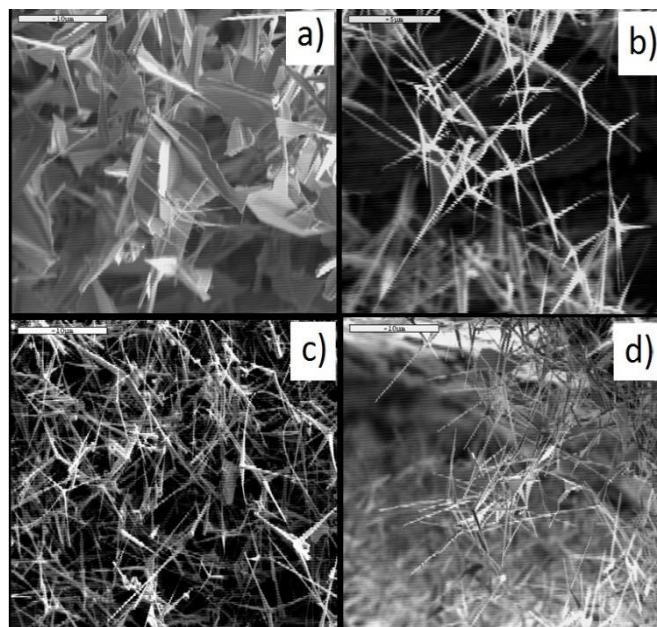
La recolección de las partículas se realiza en las regiones de deposición, siendo la zona principal el balón de recolección. Además, se recogen las partículas que se adhieren en las paredes del reactor, ya que su tamaño depende de la zona de

deposición y del tiempo de permanencia en la zona cálida del reactor (Guaño, 2007). Las partículas recolectadas fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) microscopía electrónica de transmisión (MET) fotoluminiscencia (PL) y catódoluminiscencia (CL).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Durante la síntesis del ZnO, se evidencia que las capas superficiales de los “pellets” de Zn se oxidan formando una coraza de ZnO superficial que se satura rápidamente impidiendo que todo el volumen de Zn reaccione, lo que provoca el encapsulamiento del Zn, el que inicialmente pasa a su fase líquida y posteriormente a gas, el mismo que es liberado cuando la presión interna fisura la coraza de ZnO.

El gas de Zn es liberado y los átomos reaccionan rápidamente con el oxígeno del aire, formando partículas de ZnO de varias morfologías, entre ellas, cintas, agujas, tetrápodos y estructuras de crecimiento dendrítico, como puede observarse en la Figura 1.



**Figura 1.** Micrografías de electrones secundarios (ES) de las partículas de ZnO sintetizadas, a) mayor cantidad de placas con presencia de varas, b) tetrápodos, agujas y varas, c) tetrápodos de brazos que finalizan en varas muy delgadas, y d) tetrápodos homogéneos.

La caracterización mediante DRX reveló que las partículas sintetizadas son altamente puras. Esto puede observarse en la Figura 2 que presenta un espectro de DRX que concuerda con el difractograma del ZnO de estructura hexagonal wurtzita, y con ausencia de picos de impurezas.

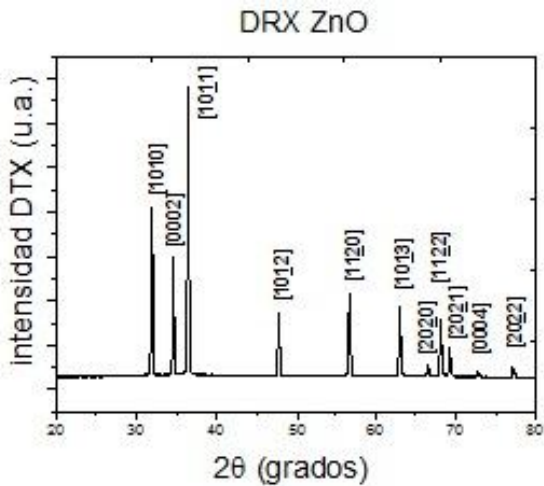


Figura 2. Espectro de DRX correspondientes al ZnO wurzita

Las partículas de ZnO caracterizadas mediante PL a 20 K (Figura 3) muestran la existencia de dos picos de emisión principales: uno correspondiente a la longitud de onda de la emisión ultravioleta, a  $375\text{ nm}$ , y otro en forma de una meseta centrada en el rango de la emisión verde ( $500\text{ nm}$ ), por lo que se puede afirmar que se han sintetizado partículas con propiedades luminiscentes.

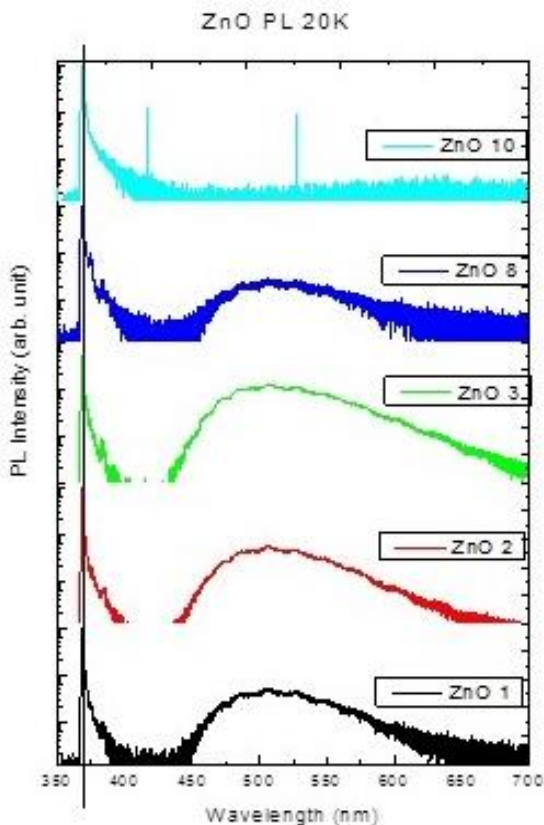


Figura 3. Espectros multinivel PL, se observa consistencia en el pico de emisión ultravioleta que indica el salto de *band-gap*, y de una meseta de emisión en la longitud de onda del verde.

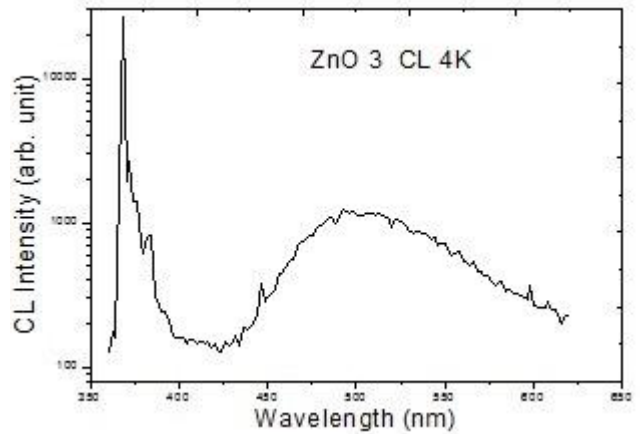


Figura 4. Espectro CL a 4 K donde se puede observar un pico UV alrededor de  $370\text{ nm}$  (I4) con dos repeticiones fonónicas y el centro de la meseta de emisión verde se encuentra en  $500\text{ nm}$ ,

Las partículas fueron caracterizadas por catodoluminiscencia de baja temperatura, a 4K, para minimizar las vibraciones de red. La Figura 4 muestra el espectro obtenido, donde se observa un pico alrededor de la longitud de onda  $368\text{ nm}$  correspondiente aproximadamente a  $3,3628\text{ eV}$  atribuido al pico I4 de energía de enlace donador-aceptor (excitón) caracterizado por Meyer et al. (2004).

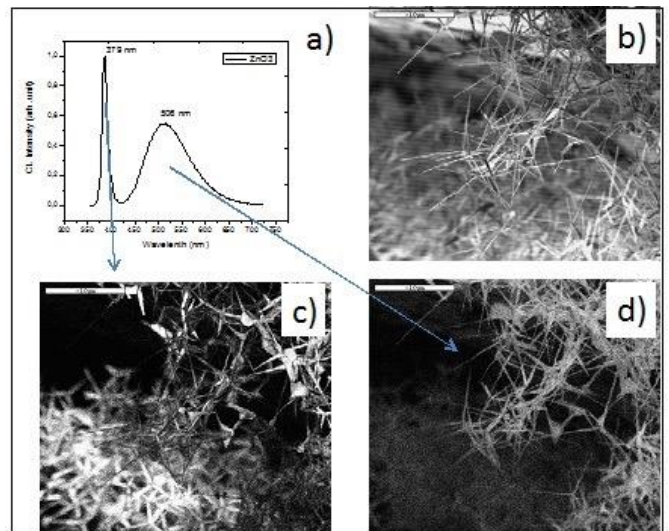
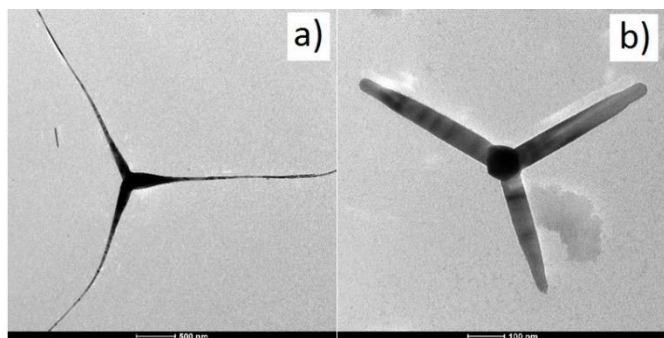


Figura 5. a) Espectro CL temperatura ambiente, b) imagen SE del ZnO-3 se observa tetrápodos de brazos delgados, c) Imagen correspondiente a la longitud de onda de  $379\text{ nm}$  se observa emisión principalmente volumétrica, d) imagen correspondiente a la longitud de onda de  $506\text{ nm}$ , puede verse que es un fenómeno superficial.

La emisión ultravioleta se encuentra bien definida para todas las especies; sin embargo la emisión verde es más intensa cuando la morfología es tipo aguja. En la Figura 5 se pueden observar las imágenes que generan las emisiones monocromáticas UV y verde. Se confirma el hecho de que la emisión verde es un fenómeno superficial, y que la emisión UV es un fenómeno volumétrico que fue reportado en 2007 (Fischer et al., 2007; Guaño, 2007).

La Figura 6 muestra imágenes en campo claro obtenidas mediante MET, donde se evidencia que una de las morfologías, los tetrápodos, presentan brazos de longitudes entre 200 nm y 5 μm y un ancho en la base entre 50 nm y una micra. La Figura 6a muestra un tetrápodo que presentan brazos 2 μm de largo y 200 nm. La partícula mostrada en la Figura 6b presenta una morfología tipo tetrápodo de brazos simétricos cuya longitud es de 400 nm.



**Figura 6.** Imágenes MET en campo claro a) tetrápodo con brazos que finalizan en agujas cuya longitud es superior a 2 μm y 200 nm de ancho en la base, b) tetrápodo de brazos simétricos, con 400 nm de largo y 50 nm de ancho en la base.

#### 4. CONCLUSIONES

Las partículas sintetizadas de óxido de zinc tienen varias morfologías típicas del ZnO. En particular, los tetrápodos presentan brazos con longitudes entre 200 nm y superiores a 2 μm.

Las medidas de CL y PL muestran que las partículas presentan una emisión ultravioleta alrededor de los 375 nm, cuya energía corresponde al ancho de banda prohibido del ZnO, que está alrededor de los 3,37 eV. Estas partículas además presentan luminiscencia alrededor de 500 nm que la ubica en el verde.

Las propiedades observadas permiten vislumbrar que estas partículas pueden ser apropiadas para aplicaciones fotónicas, dispositivos de emisión de luz, y para la fabricación de celdas solares.

#### AGRADECIMIENTO

Los autores de esta investigación agradecen a Fernando Ponce PhD, por las facilidades para realizar las mediciones de PL y CL realizadas en los laboratorios de su grupo de investigación, al CENCINAT de la ESPE por las facilidades brindadas para la caracterización en MEB y MET de las partículas.

#### REFERENCIAS

- Al Rifai, S. a., & Domashevskaya, E. P. (2013). The synthesis and optical properties of different zinc oxide nanostructures. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 87(13), 2246–2252. <http://doi.org/10.1134/S0036024413130037>
- Aoki, T., Hatanaka, Y., & Look, D. C. (2000). ZnO diode fabricated by excimer-laser doping. *Applied Physics Letters*, 76(22), 3257. <http://doi.org/10.1063/1.126599>
- Auret, F. D., Goodman, S. A., Legodi, M. J., Meyer, W. E., & Look, D. C. (2002). Electrical characterization of vapor phase grown single crystal ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, 1340. <http://doi.org/10.1063/1.1452781>
- Baruah, S., & Dutta, J. (2009). Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Science and Technology of Advanced Materials*, 10(1), 013001. <http://doi.org/10.1088/1468-6996/10/1/013001>
- Butté, R., Carlin, J.-F., Feltin, E., Gonschorek, M., Nicolay, S., Christmann, G., ... Grandjean, N. (2007). Current status of AlInN layers lattice-matched to GaN for photonics and electronics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(20), 6328–6344. <http://doi.org/10.1088/0022-3727/40/20/S16>
- Chen, Y. X., Lewis, M., & Zhou, W. L. (2005). Zn nanostructures fabricated through a double-tube vapor-phase transport synthesis. *Journal of Crystal Growth*, 282(1-2), 85–93. <http://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.04.087>
- Dupius, R. D. (1997). Epitaxial growth of III-V nitride semiconductors by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 178, 56–73.
- Fischer, a. M., Srinivasan, S., Garcia, R., Ponce, F. a., Guaño, S. E., Di Lello, B. C., Solórzano, I. G. (2007). Optical properties of highly luminescent zinc oxide tetrapod powders. *Applied Physics Letters*, 91(12), 121905. <http://doi.org/10.1063/1.2787875>
- Guaño, S. E. (2007). *Nanoestructuras de ZnO Altamente Luminescentes: Síntesis y caracterización*. PUC-Rio.
- Hongsith, N., Chairuangsi, T., Phaechamud, T., & Chooipun, S. (2009). Growth kinetic and characterization of tetrapod ZnO nanostructures. *Solid State Communications*, 149(29-30), 1184–1187. <http://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.04.029>
- Kale, R. B., & Lu, S.-Y. (2013). Hydrothermal growth and characterizations of dandelion-like ZnO nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 579, 444–449. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.118>
- Karthika, K., & Ravichandran, K. (2015). Enhancing the magnetic and antibacterial properties of ZnO nanopowders through Mn+Co doping. *Ceramics International*, 41(6), 7944–7951. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.135>
- Katsarakis, N., Bender, M., Cimalla, V., Gagaoudakis, E., & Kiriakidis, G. (2003). Ozone sensing properties of DC-sputtered, c-axis oriented ZnO films at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 96(1-2), 76–81. [http://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00488-X](http://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00488-X)
- Keller, S., & Denbaars, S. P. (2003). Metalorganic chemical vapor deposition of group III nitrides — a discussion of critical issues. *Journal of Crystal Growth*, 248, 479–486.
- Kim, H. -s., Brueckner, E., Song, J., Li, Y., Kim, S., Lu, C., ... Rogers, J. A. (2011). Unusual strategies for using indium gallium nitride grown on silicon (111) for solid-state lighting. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(25), 10072–10077. <http://doi.org/10.1073/pnas.1102650108>
- Könenkamp, R., Word, R. C., & Godinez, M. (2005). Ultraviolet Electroluminescence from ZnO/Polymer Heterojunction Light-Emitting Diodes. *Nano Letters*, 5(10), 2005–2008. <http://doi.org/10.1021/nl051501r>
- Li, L., Zhai, T., Bando, Y., & Golberg, D. (2012). Recent progress of one-dimensional ZnO nanostructured solar cells. *Nano Energy*, 1(1), 91–106. <http://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.10.005>
- Liao, L., Liu, D. H., Li, J. C., Liu, C., Fu, Q., & Ye, M. S. (2005). Synthesis and Raman analysis of 1D-ZnO nanostructure via vapor phase growth. *Applied Surface Science*, 240(1-4), 175–179. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.06.053>
- Liu, B., & Zeng, H. C. (2003). Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in

- the diameter regime of 50 nm. *Journal of the American Chemical Society*, 125(15), 4430–1. <http://doi.org/10.1021/ja0299452>
- Liu, C., Li, H., Jie, W., Zhang, X., & Yu, D. (2006). Preparation of ZnO cluster and rod-like whiskers through hydrothermal methods. *Materials Letters*, 60(11), 1394–1398. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.11.035>
- Lupan, O., Pauporté, T., & Viana, B. (2010). Low-Voltage UV-Electroluminescence from ZnO-Nanowire Array/p-GaN Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, 22(30), 3298–3302. <http://doi.org/10.1002/adma.201000611>
- Manufactured Nanomaterials and Sunscreens. (2009). *Friends of the Earth*, 2–9.
- Meulenkamp, E. A. (1998). Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 5647(98), 5566–5572.
- Meyer, B. K., Alves, H., Hofmann, D. M., Kriegseis, W., Forster, D., Bertram, F., ... Rodina, A. V. (2004). Bound exciton and donor – acceptor pair recombinations in ZnO. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 260(2), 231–260. <http://doi.org/10.1002/pssb.200301962>
- Monticone, S. (1998). Complex Nature of the UV and Visible Fluorescence of Colloidal ZnO Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 5647(97), 2854–2862.
- Natsume, Y., & Sakata, H. U. (2000). Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating. *Thin Solid Films*, (August 1999), 30–36.
- Ohyama, M.; et al. (1997). Sol-Gel preparation of ZnO Film with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution. *Thin Solid Films*, 306, 78–85.
- Olsson, E. (1985). The Microstructure of a ZnO varistor material. *J. Mater. Sci.*, 4091–4098.
- Özgür, U., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, a., Reshchikov, M. a., Doğan, S., ... Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4), 041301. <http://doi.org/10.1063/1.1992666>
- Pearson, S. (2005). Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in Materials Science*, 50(3), 293–340. <http://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.04.001>
- Ronning, C., Shang, N. G., Gerhards, I., Hofsässs, H., & Seibt, M. (2005). Nucleation mechanism of the seed of tetrapod ZnO nanostructures. *Journal of Applied Physics*, 98(3), 034307. <http://doi.org/10.1063/1.1997290>
- Roy, V. L., Djurišić, a. B., Chan, W. K., Gao, J., Lui, H. F., & Surya, C. (2003). Luminescent and structural properties of ZnO nanorods prepared under different conditions. *Applied Physics Letters*, 83(1), 141. <http://doi.org/10.1063/1.1589184>
- Vanheusden, K., Seager, C. H., Warren, W. L., Tallant, D. R., & Voigt, J. A. (1996). Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. *Appl. Phys. Lett.*, 68(November 1995), 403–405. <http://doi.org/S0003-6951>
- Verghese, P. M., & Clarke, D. R. (2000). Piezoelectric contributions to the electrical behavior of ZnO varistors. *Journal of Applied Physics*, 87, 4430. <http://doi.org/10.1063/1.373088>
- Yan, H.; et. all. (2003). Morphogenesis of One-Dimensional ZnO. *Adv. Mater.*, 15(5), 402–405.
- Zhu, Z., Zhou, J., Liu, G., & Jiang, Y. (2010). Growth of ZnO sub-millimeter crystals by microwave heating. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 25(1), 94–98. <http://doi.org/10.1007/s11595-010-1094-8>