

Caracterización morfológica de nanotubos de ZnO

Morphological characterization of ZnO nanotubes

Alondra S. Mendoza-Villeda ^a, Lizeth Martínez-Ayala ^a, Angélica G. Hernández-Zanabria ^{a*}

Abstract:

In this paper we present the procedure for zinc oxide (ZnO) nanotubes synthesis and their corresponding characterization. ZnO nanotubes were synthesized on previously optimized substrates, which is called "seed layer" and also on glass substrates in order to compare. The optimization of the seed layer was performed previously by ultrasonic spray pyrolysis by deposition of a ZnO thin film. Nanotubes growth was carried out by chemical bath deposition method. The substrates were immersed by facing the bottom of the glass beaker. Samples were studied using atomic force microscopy in order to study their morphological characteristics. Unlike other works, the synthesis was carried out in aqueous solution by utilizing zinc nitrate precursor and monoethanolamine as a control size agent. It was observed that uniform and hexagonal cross section nanotubes grew only on substrates with the seed layer deposition. On the other hand, position of the substrate induced a vertical and uniform growth of nanotubes in the normal direction to the substrate. Average diameter of nanotubes was 31.6 nm and average aspect ratio was 2.59 nm.

Keywords:

ZnO, seed layer, chemical bath deposition, nanotubes

Resumen:

En este trabajo se presenta el procedimiento llevado a cabo para la síntesis de nanotubos de óxido de zinc (ZnO) y su correspondiente caracterización morfológica. Los nanotubos fueron sintetizados sobre sustratos previamente optimizados, los cuales se denominan "capa semilla" y también sobre vidrio, para efectos de comparación. La optimización de los sustratos se realizó mediante el depósito de una película delgada de ZnO utilizando la técnica de rocío químico ultrasónico. El crecimiento de los nanotubos de ZnO se llevó a cabo mediante la técnica depósito por baño químico, en el cual, los sustratos fueron sumergidos en dirección paralela al fondo del vaso de precipitado. Las muestras fueron estudiadas utilizando la microscopía de fuerza atómica para determinar sus características morfológicas. A diferencia de otros trabajos, la síntesis se realizó en un medio acuoso a partir del precursor de nitrato de zinc utilizando como controlador la monoetanolamina. Se observó que los nanotubos de forma hexagonal con tamaño uniforme crecieron únicamente sobre los sustratos con el depósito de la capa semilla. La posición del sustrato originó un crecimiento vertical y uniforme de los nanotubos en dirección normal al sustrato. El tamaño promedio del diámetro de los nanotubos fue de 31.6 nm y la razón de aspecto promedio de 2.59 nm.

Palabras Clave:

ZnO, seed layer, sustratos, solución, nanotubos

1.- Introducción

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto químico inorgánico perteneciente al grupo de los semiconductores que constan de elementos metálicos y no metálicos enlazados entre sí principalmente por enlaces iónicos y/o covalentes. También actúa como ácido o como base según la sustancia con la que reacciona, además puede disolverse en ácidos y es

insoluble en agua (0.0004 g por cada 100 mL de agua a 17°) [1].

Es un sólido de color blanco, inodoro y de sabor amargo. El ZnO es un semiconductor del grupo II-VI, con un ancho de banda prohibida de 3.37 eV y una energía de excitón de 60 meV a temperatura ambiente. La diferencia de electronegatividades entre los átomos de zinc y de oxígeno produce un alto grado de ionicidad del semiconductor en su enlace entre átomos,

^a Escuela Superior del Tepeji del Río, Ingeniería Industrial, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Av. del Maestro No.41, Col. Noxtongo 2ª Sección, Tepeji del Río, Hidalgo, México, C.P. 42855 Email: *angelica_hernandez@uaeh.edu.mx, lizeth_martinez@uaeh.edu.mx, mendoza.v201@gmail.com.

convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de su familia [2]. Industrialmente se emplea principalmente como aditivo en pigmentos y tecnológicamente, es utilizado como semiconductor con diversas aplicaciones. Por otra parte, la adición de impurezas se realiza para modular su conductividad intrínseca tipo n, que se debe a las vacancias del oxígeno o intersticiales de zinc [3]. El óxido de zinc posee propiedades físicas y químicas muy particulares, como son una alta estabilidad química, elevado coeficiente de acoplamiento electroquímico, amplio intervalo de absorción de la radiación, alta fotoestabilidad y biodegradabilidad; propiedades que le permiten una gama amplia de aplicaciones [4]. Este material tiene un gran interés tecnológico en estructuras de baja dimensionalidad, conocidas como nanoestructuras. Se pueden obtener múltiples tipos de estas nanoestructuras en forma de nanopartículas, nanohilos, nanofibras, nanotubos, etc. En la ref [5], U. Karlsruhe te. al. reportaron la obtención de nano varillas de este material que emiten luz visible al ser excitadas con una fuente láser en el rango del ultravioleta, éstas nanoestructuras pueden aplicarse en proyectos y dispositivos que necesiten nanoláseres en el ultravioleta debido a sus propiedades ópticas. Adicionalmente, es un excelente candidato para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, transductores acústicos [6,7], varistores [8], sensores de gas [9,10], electrodos transparentes [11,12], ventanas ópticas en paneles solares [13,14], dispositivos emisores de campo [15] y conductores transparentes [16–18]. De todas las aplicaciones mencionadas, es relevante su uso en dispositivos optoelectrónicos con emisión en el rango de longitudes de onda cortas.

2.- Desarrollo experimental

2.1.- Limpieza de sustratos

Los sustratos previamente optimizados con una capa semilla en la superficie, la cual fue depositada mediante la técnica de rocío químico ultrasónico y un sustrato de vidrio, se someten al siguiente procedimiento de limpieza descrito a continuación. En un proceso consecutivo, es decir, en tres vasos de precipitado diferentes, se colocan por separado los sustratos y se turnan para ser introducidas a la tina ultrasónica por 5 minutos, como se muestra a continuación con los solventes indicados en la Figura 1.

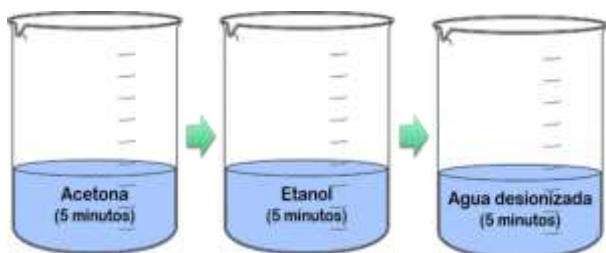


Figura 1. Sustancias utilizadas para el proceso de limpieza. Los sustratos se sumergen consecutivamente. Al termina la limpieza, los sustratos previamente limpios son secados con aire.

2.2.-Depósito por baño químico

Por otra parte, el proceso de síntesis de los nanotubos se puede describir mediante el siguiente procedimiento descrito a continuación:

a) Se lleva a cabo la preparación de las soluciones para realizar el depósito de los nanotubos mediante baño químico. Se prepararon dos soluciones para combinarse en una tercera solución.

- Solución 1. Precursor: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Nitrato de zinc diluido en agua desionizada con molaridad de 0.01. La solución se somete a agitación magnética por 1 hora a temperatura ambiente.
- Solución 2. Controlador: $HOCH_2CH_2NH_2$. Monoetanolamina diluida en agua desionizada al 0.01 molar. La solución se somete a agitación magnética por 1 hora a temperatura ambiente.

Las soluciones 1 y 2, se combinan para formar una tercera solución.

- Solución 3: Combinación de la solución 1 y la solución 2, sometida a agitación magnética por 24 horas a temperatura ambiente.

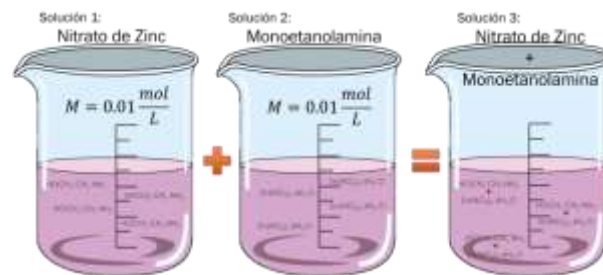


Figura 2. Preparación de las soluciones para el baño químico.

b) Con ayuda de una parrilla eléctrica se incrementa la temperatura de la solución 3 gradualmente partiendo de la temperatura ambiente hasta alcanzar los 90°C. Posteriormente, se introducen los sustratos, aquellos que contienen la capa semilla y un vidrio sin tratamiento previo. La síntesis se lleva a cabo durante 1 hora a temperatura constante (90°C). El proceso se ejemplifica en la Figura 3. La posición de los sustratos es paralela al fondo del vaso de precipitado.

c) Posteriormente se enjuagan los sustratos con agua desionizada para retirar los residuos de la solución.

d) Los sustratos son secados con aire para remover cualquier excedente de agua.

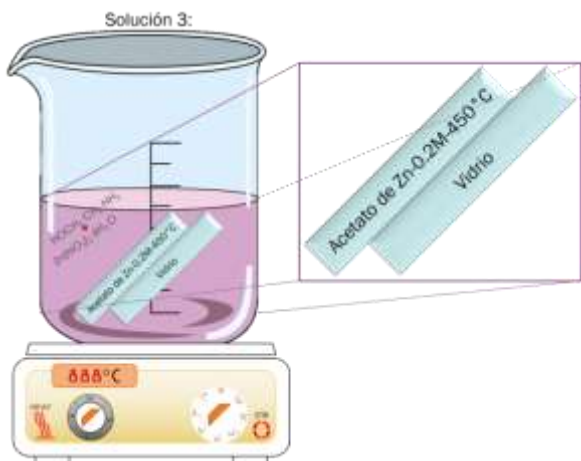


Figura 3. Depósito de los nanotubos sobre sustratos en la solución 3 a 90°C.

2.3 Microscopía de fuerza atómica

Las características topográficas de las muestras fueron analizadas por microscopía de fuerza atómica en el modo de semicontacto, utilizando un cantilever con un radio de curvatura de aproximadamente 10 nm. El microscopio utilizado es de la marca NT-MDT modelo Solver Next. Se adquirieron micrografías de 1x1 micras. Las características morfológicas fueron procesadas en la misma área utilizando el programa "Image Analysis" de la misma marca del microscopio.

3.- Análisis de resultados

Las micrografías de AFM se muestran en la Figura 4, donde se muestran los nanotubos depositados (a) sustrato con capa semilla y (b) vidrio. Resulta evidente que la formación de los nanotubos tomó lugar únicamente sobre los sustratos que contenían la capa semilla. Sobre el sustrato de vidrio se formó una película delgada de ZnO en forma de granos aglomerados. Sin embargo, no se observó morfología definida ni formación de nanoestructuras. Los nanotubos tienen forma hexagonal y mediante el análisis estadístico por software, encontramos que el diámetro promedio de los nanotubos es de 31.6 nm. Puede observarse en la Figura 4a, que una mayor proporción de los nanotubos tienen dimensiones uniformes y morfología hexagonal. El crecimiento se observa uniforme desde la base hasta la superficie del nanotubo. La relación de aspecto promedio es de 2.59 nm.

La Figura 5 muestra en 3D las características morfológicas de los nanotubos en un área de 500x500 nm. Sobre el vidrio no se llevó a cabo el crecimiento de los tubos. El controlador de partícula utilizado propició que el crecimiento de los nanotubos se diera de forma ordenada.

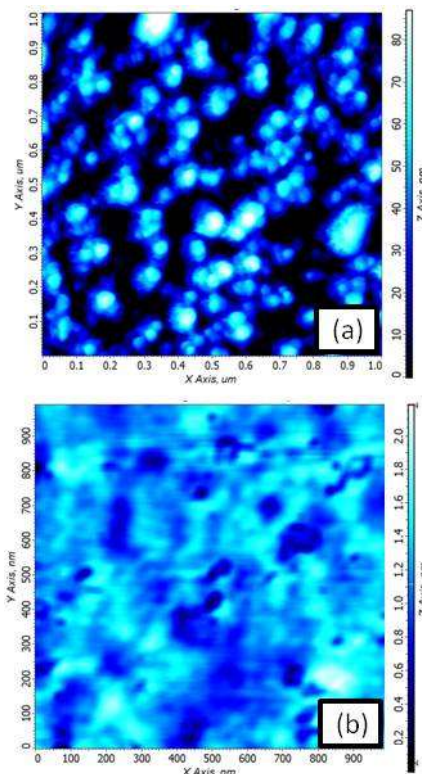


Figura 4. Micrografías de AFM de 1x1 micras en 2D. (a) sustrato con capa semilla. (b) sustrato de vidrio.

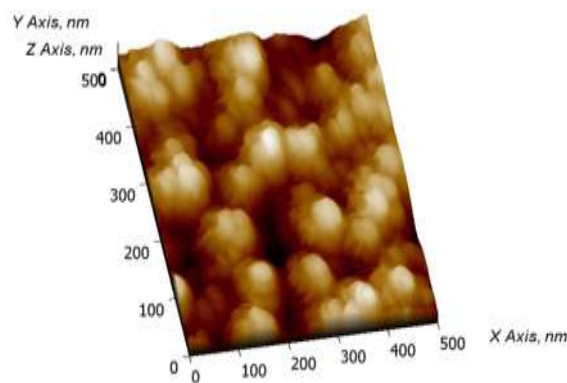


Figura 5. Micrografías de AFM de 500x500 nm en 3D de los nanotubos de Zn.

Conclusión

Mediante los resultados obtenidos pudimos percatarnos de que resulta necesario un tratamiento previo de los sustratos para obtener el crecimiento de nanotubos de ZnO. Los resultados obtenidos sobre vidrio sugieren que el efecto de la capa semilla resulta importante. Por otra parte, la posición del sustrato influye en la dirección de crecimiento de los nanotubos. En este trabajo se utilizó un medio acuoso para el crecimiento de nanotubos con dimensiones de 31.6 nm.

Agradecimientos

Este trabajo fue desarrollado y financiado bajo el marco del proyecto PRODEP número 511-6/19-8268.

Los autores quisieran agradecer especialmente al laboratorio de Nanoingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, campus Tepeji del Río por las facilidades prestadas para llevar a cabo los experimentos.

De igual manera, agradecimientos especiales a la Mtra. Georgina Ramírez del Centro de Investigación y Estudios Avanzados CINVESTAV por contribuir con el análisis de microscopía de fuerza atómica.

Referencias

- [1] Hernandez battez, A; Gonzalez, R; Viesca, J; Fernandez, J; Diazfernandez, J; MacHado, A; Chou, R; Riba, J (2008). «CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants». *Wear* 265 (3–4): 422.
- [2] A. Filipetti, V. Fiorentini, G. Capellini, A. Bosin, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 8026
- [3] Özgür, Ü.; Alivov, Ya. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.-J. *et al.* (2005). «A comprehensive review of ZnO materials and devices». *Journal of Applied Physics* 98 (4): 041301
- [4] KOŁODZIEJCZAK RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. "Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review". *Materials*. 2014, 7, 2833 2881. ISSN: 1996 1944.
- [5] U. Karlsruhe Zinctimal Spain. S. L. (2018).
- [6] G.S. Kino, R.S. Wagner, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 1480.
- [7] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, E. Mayo, Y Lu, M. Wraback, H. Shen, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 2595.
- [8] M.S. Ramachalam, A. Rohatgi, W.B. Carter, J.P. Shaffer, T.K. Gupta, *J. Electron. Mater.* 24 (1995) 413.
- [9] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, *Thin Solid Films* 102 (1983) 1.
- [10] K.S. Weissenrieder, J. Muller, *Thin Solid Films* 300 (1997) 30.
- [11] J.B. Webb, D.F. Williams, M. Buchanan, *Appl. Phys. Lett.* 39 (1981) 640.
- [12] H. Sato, T. Minami, Y. Tamura, S. Takata, T. Mori, N. Ogawa, *Thin Solid Films* 246 (1994) 86.
- [13] J.A. Aranovich, D. Golmayo, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 4260.
- [14] L. Stolt, J. Hedström, M. Ruc, J. Kessler, K.O. Velthaus, H.W. Schock, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 597.
- [15] T. Makino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 77, 1632 (2000).
- [16] J. Webb, D. Williams, and M. Buchanan, *Appl. Phys. Lett.* 39, 640 (1981).
- [17] M. Brett, R. McMohan, J. Affinito, and R. Parsons, *J. Vac. Sci. Technol. A* 1, 352 (1983).
- [18] H. Sato, T. Minami, Y. Tamura, S. Takata, T. Mori, N. Ogawa, *Thin Solid Films* 246 (1994) 86.