

Síntesis de nanohojuelas de ZnO mediante la técnica rocío químico por ultrasonicación

Synthesis of ZnO nanoflakes using the ultrasonic spray pyrolysis technique

Lizeth Martínez-Ayala^a, Héctor D. Molina-Ruiz^b, Godofredo García-Salgado^c.

Abstract:

In present work we report the fabrication of zinc oxide (ZnO) nanoflakes on glass substrates using the ultrasonic chemical spray technique. The fabrication of nanoflakes consisted of depositing ZnO at 260°C for 10 minutes using the chemical spray technique by nebulization and its subsequent heat treatment at 400°C during 30 minutes. The optical, morphological and structural properties were analyzed by UV-visible spectrometry, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The study of the properties of the ZnO deposited in glass corroborated the presence and formation of homogeneously interconnected ZnO nanoflakes in sizes of approximately 35 nm (thickness) and 240-350 nm (length).

Keywords:

Zinc oxide, spray pyrolysis, nanoflakes.

Resumen:

En el presente trabajo reportamos la fabricación de nanohojuelas de óxido de zinc (ZnO) en sustratos de vidrio sintetizadas mediante la técnica rocío químico por ultrasonicación. La fabricación de nanohojuelas consistió en depositar ZnO a 260°C durante 10 minutos utilizando la técnica rocío químico por nebulización y su subsecuente tratamiento térmico a 400°C durante 30 minutos. Las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales fueron analizadas mediante espectrometría UV-visible, microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX). El estudio de las propiedades del ZnO depositado en vidrio corroboró la presencia y formación de nanohojuelas de ZnO homogéneamente interconectadas en tamaños de aproximadamente 35 nm (grosor) y 240-350 nm (longitud).

Palabras Clave:

Óxido de zinc, rocío químico, nanohojuelas.

Introducción

Los materiales semiconductores transparentes han tomado gran importancia en los últimos años debido a las aplicaciones que presentan. Ingenieros en investigación han enfocado su interés en la síntesis de nuevos materiales con la capacidad de presentar múltiples propiedades sin perder la transparencia óptica que los caracteriza. El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor del grupo II-VI con ancho de banda directa de 3.37 eV y una energía de excitón de 60 MeV [1]. Sus propiedades como transparencia óptica, comportamiento piezoeléctrico y polimorfismo lo han convertido en un buen candidato en aplicaciones como: celdas solares, ventanas ópticas de paneles solares, conductores transparentes, sensores de gas [2-5].

Se han reportado diferentes técnicas para la síntesis de ZnO, entre ellas destacan deposición química de vapor, deposición física de vapor, pulverización catódica, centrifugación sol-gel, rocío químico, entre otros [5-9]. La elección de una técnica económica, de fácil reproducibilidad y con la capacidad de obtener nanoestructuras es un parámetro importante en la síntesis de ZnO. Por lo anterior, la técnica rocío químico es una técnica de fácil control y procesamiento que permite realizar la síntesis de variedades de nanoestructuras de ZnO: nanopartículas, nanohilos, nanoflores, etc [10-12].

En éste trabajo, presentamos la síntesis y el análisis de las propiedades de nanohojuelas de ZnO sintetizadas en sustratos de vidrio utilizando la técnica rocío químico por

^a Autor de Correspondencia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, <https://orcid.org/0000-0001-8231-3163>, Email: lizeth_martinez@uaeh.edu.mx.

^b Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, <https://orcid.org/0000-0003-4657-3237>, Email: hmolina@uaeh.edu.mx.

^c Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, <https://orcid.org/0000-0002-5276-5641>, Email: godgarcia@yahoo.com.

sonicación. El análisis de las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales de las nanohojuelas de ZnO fueron realizadas mediante espectrometría UV-visible, microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX).

Metodología experimental

La limpieza de los sustratos de vidrio consistió en realizar un lavado en baño ultrasónico con agua desionizada, acetona y etanol durante 5 minutos. Posteriormente, los sustratos fueron colocados sobre estaño líquido contenido en la cámara de depósito del equipo de rocío químico (previamente reportado) a 260°C, con la finalidad de lograr un depósito homogéneo [13]. La solución precursora de ZnO fue diluyendo 0.2M de acetato de zinc dihidratado ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) en metanol (CH_4O) y manteniendo un tiempo de depósito durante 10 minutos en ambiente nitrógeno [5,14]. Finalmente, las muestras fueron sometidas a tratamiento térmico en aire a una temperatura de 400°C durante 30 minutos.

En la Figura 1 se muestra el diagrama de proceso de la metodología llevada a cabo para la obtención de las nanohojuelas de ZnO.

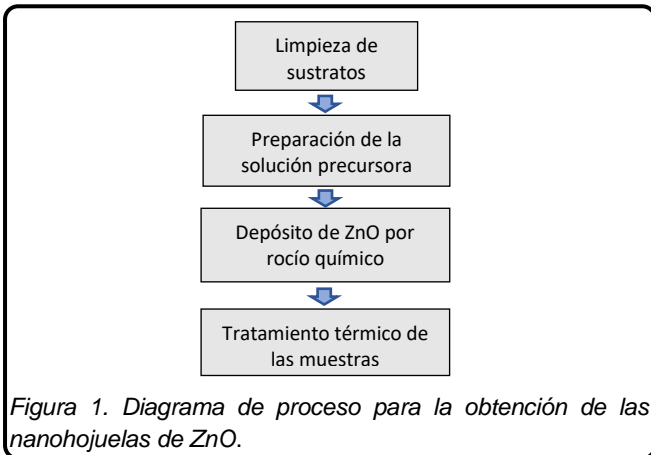


Figura 1. Diagrama de proceso para la obtención de las nanohojuelas de ZnO.

Resultados

En la Figura 2 se muestran las micrografías de MEB de las vistas superficiales (a, b) y transversal (c) de las nanohojuelas de ZnO obtenidas en las muestras. En la figura 2a, b se pueden observar pequeñas estructuras interconectadas en forma de nanohojuelas unidas unas con otras y cubriendo homogéneamente la superficie del sustrato. El grosor y longitud aproximado de las nanohojuelas es de alrededor de 35 nm y 240-350 nm, respectivamente.

En la figura 2c, se observa el espesor de película de las nanohojuelas de ZnO sobre vidrio de alrededor de 620 nm.

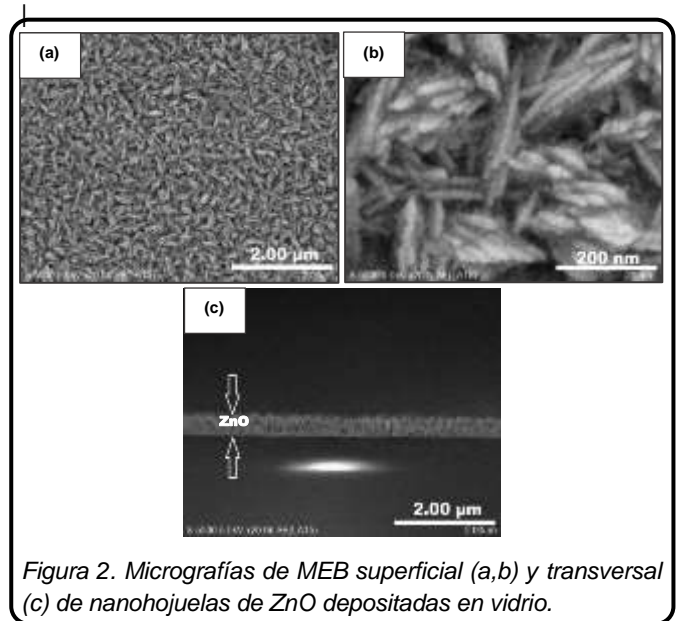


Figura 2. Micrografías de MEB superficial (a,b) y transversal (c) de nanohojuelas de ZnO depositadas en vidrio.

En la Figura 3 se presenta el patrón de difracción de rayos-X (DRX) de las nanohojuelas de ZnO obtenidas en las muestras. El patrón de difracción indica orientaciones cristalográficas en $2\theta=32^\circ, 34^\circ, 35.98^\circ, 56.74^\circ, 67.98^\circ$ y 72.54° debido a la difracción de planos (100), (002), (101), (110), (112) y (004), respectivamente. Lo anterior, confirma la formación de una película de ZnO policristalina, en donde los planos (100) y (002) representan los picos más dominantes, confirmando la formación de una estructura hexagonal wurzita, típica del ZnO (JCPDS #36-1451).

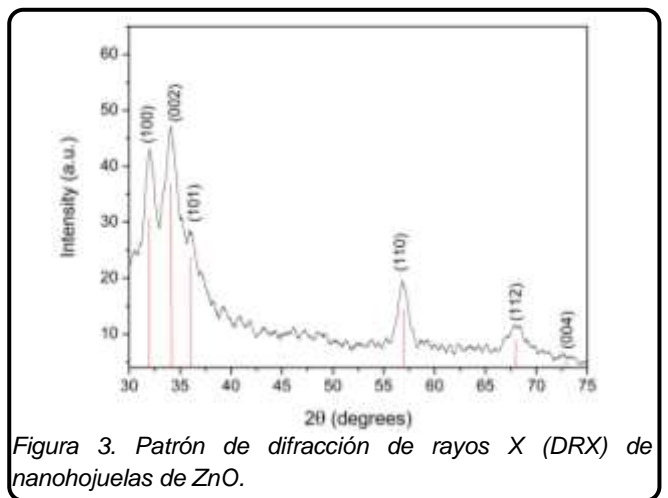


Figura 3. Patrón de difracción de rayos X (DRX) de nanohojuelas de ZnO.

La Figura 4 representa la transmitancia de las nanohojuelas de ZnO en vidrio, en ella se observa un

porcentaje de transmitancia por arriba del 87.4% en las longitudes de onda de 400 nm a 700 nm. El alto porcentaje de transmitancia significa, que las nanohojuelas depositadas en ZnO son transparentes en el rango visible y transmiten el paso de la luz por arriba de 87.4%. También, puede observarse, un decrecimiento de transmitancia alrededor de la longitud de onda de 375 nm. Lo anterior, es debido a la energía de banda característica del ZnO.

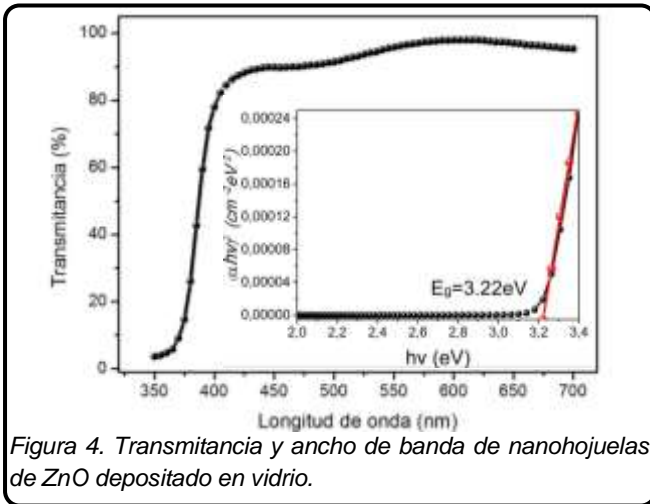


Figura 4. Transmitancia y ancho de banda de nanohojuelas de ZnO depositado en vidrio.

Para determinar el ancho de banda (E_g) de las nanohojuelas del ZnO, se obtuvo el coeficiente de absorción (α) de los datos obtenidos de transmitancia y aplicando la ecuación:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln T$$

Donde d es el espesor de película y T es la transmitancia óptica.

El ancho de banda fue calculado utilizando la ecuación:

$$(\alpha hv)^2 = A (hv - E_g)$$

Donde h es la constante de Plank, ν es la frecuencia del fotón incidente y A es una constante. De la relación anteriormente descrita se obtuvo un valor $E_g = 3.22 \text{ eV}$, revelando la buena calidad (fuera de impurezas) de las nanohojuelas del ZnO depositadas en los sustratos de vidrio.

Conclusiones

Se sintetizaron nanohojuelas de ZnO con tamaño promedio de 35 nm de grosor y 240-350 nm de longitud a partir del método rocío químico. Los espectros de difracción de rayos X corroboraron la formación de nanohojuelas de ZnO con estructura cristalina hexagonal tipo wurzita. Se obtuvo una transmitancia por arriba del

87.4%, demostrando transparencia óptica en las muestras y su posible potencial en aplicaciones como conductores transparentes y celdas solares.

Agradecimientos

El presente trabajo fue desarrollado con el apoyo del financiamiento proporcionado en el proyecto PRODEP con número 511-6/19-8268. De igual manera, los autores agradecen al Dr. Venkata Krishna Karthik Tangirala del laboratorio de Nanoingeniería aplicada en tecnología de semiconductores de la Escuela Superior Tepeji del Río (ESTe-UAEH) por las facilidades en el uso de equipos. Así mismo, agradecemos al Dr. José Campos Álvarez del Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM) por la contribución en el manejo del microscopio electrónico de barrido (MEB).

Referencias

- [1] M. S. Wagh, G.H. Jain, D.R. Patil, S.A. Patil, L.A. Patil (2006), "Modified Zinc Oxide thick film resistors as NH₃ gas sensor". *Sensors and Actuators B: Chemical* 115 (1) 128-133. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.08.030>
- [2] Hendrik Swart (2019), "ZnO thin films for solar cell and lighting applications (Conference Presentation)", *Proc. SPIE 10919, Oxide-based Materials and Devices X*, 109192E (8). <https://doi.org/10.1117/12.2518227>
- [3] Jun Sung Jang, Jihun Kim, Uma Ghorpade, Hyeong Ho Shin, Myeng Gil Gang, Sang Deok Park, Hyeong-Jin Kim, Dong Seon Lee, Jin Hyeok Kim (2019), "Comparison study of ZnO-based quaternary TCO materials for photovoltaic application", *Journal of Alloys and Compounds*, 793, 499-504. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.042>
- [4] Luis Castañeda (2011), "Present Status of the Development and Application of Transparent Conductors Oxide Thin Solid Films", *Materials Sciences and Applications*, 2 (9), 1233-1242. <https://doi.org/10.4236/msa.2011.29167>
- [5] T.V.K. Karthik, A.G. Hernández, Yu. Kudriavtsev, H. Gómez-Pozos, M. G. Ramírez-Cruz, L. Martínez Ayala, A. Escobosa-Echvarria, (2020) "Sprayed ZnO thin films for gas sensing: effect of substrate temperatura, molarity and precursor solution", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 7470-7480. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02987-7>
- [6] Shrikant Saini, Paolo Mele, Takafumi Oyake, Junichiro Shiomi, Janne-Petteri Niemela, Maarit Karppinen, Koji Miyazaki, Chaoyang Li, Toshiyuki Kawaharamura, Ataru Ichinose, Leopoldo Molina-Luna, (2019), "Porosity-tuned thermal conductivity in thermoelectric Al-doped ZnO thin films grown by mist-chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, 685, 180-185. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.06.010>
- [7] O. Tigli and J. Juhala, (2011) "ZnO nanowire growth by physical vapor deposition," 11th IEEE International Conference on Nanotechnology, Portland, OR, 608-611. <https://doi.org/10.1109/NANO.2011.6144585>
- [8] M.R. Alfaro Cruz, O. Ceballos-Sanchez, E. Luévano-Hipólito, L.M. Torres-Martínez (2018), "ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering: Effects of the annealing and atmosphere conditions on the photocatalytic hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (22), 10301-10310. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.054>

- [9] Nilam B. Patil, Amol R. Nimbalkar, Maruti G. Patil, (2018), "ZnO thin film prepared by a sol-gel spin coating technique for NO₂ detection", *Materials Science and Engineering: B*, 227, 53-60. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.10.011>.
- [10] Chin Boon Ong, Law Yong Ng, Abdul Wahab Mohammad, (2018), "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(1), 536-551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>.
- [11] Xiangxiang Chen, Yanbai Shen, Pengfei Zhou, Sikai Zhao, Xiangxi Zhong, Tingting Li, Cong Han, Dezhou Wei, Dan Meng (2019), "NO₂ sensing properties of one-pot-synthesized ZnO nanowires with Pd functionalization", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 208, 151-161. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.063>.
- [12] Yang Song, Fang Chen, Yueying Zhang, Sumei Zhang, Fangmeng Liu, Peng Sun, Xu Yan, Geyu Lu (2019), "Fabrication of highly sensitive and selective room-temperature nitrogen dioxide sensors based on the ZnO nanoflowers", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 287, 191-198. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.146>.
- [13] T.V.K. Karthik, Ivan R. Vargas, A.G. Hernández, L. Martínez, H. Molina Ruiz (2019) "Diseño y fabricación del equipo de rocío químico asistido por ultra sonicación", *TEPEXI Boletín Científico de la Escuela Superior Tepeji del Río*, 12, 14-19. <https://doi.org/10.29057/estr.v6i12.4285>
- [14] N. Lehraki, M.S. Aida, S. Abed, N. Attaf, A. Attaf, M. Poulain, *Curr.* (2012) "ZnO thin films deposition by spray pirolisis: Influence of precursor solution properties", *Current Applied Physics*, 12 (5), 1283-1287. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.03.012>