

Universidad Nacional de Tucumán
Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología
Departamento de Física



Estudio de la interacción entre vapores orgánicos y nanoestructuras semiconductoras

Tesis de grado para acceder al título de Licenciado en Física

Tesista: Cornet Matias

Director: Dr. Oscar Alonso Marín-Ramírez

Codirectora: Dra. Mónica Cecilia Tirado

Marzo 2023

A mi mamá y papá.

Resumen

El óxido de zinc, ZnO, es un semiconductor II-VI que ha adquirido un gran interés en las últimas décadas debido al gran potencial de aplicaciones de sus propiedades electrónicas y ópticas. Con una energía de gap de 3.37 eV y una robusta energía de ligadura excitónica de 60 meV, se abren las puertas a dispositivos optoelectrónicas en el rango UV a temperatura ambiente. Mediante distintos métodos de síntesis, es posible fabricar nanoestructuras de ZnO de morfologías variadas, con relativa facilidad y potencial escalabilidad.

En este trabajo, se estudia la interacción de sistemas de nanopartículas de ZnO con distintos vapores orgánicos: etanol, metanol, e isopropanol. La presencia de estas sustancias en la atmósfera circundante a una muestra de ZnO produce notables cambios en sus propiedades ópticas, a través de la inyección de electrones al sistema. Entendiendo estos cambios, una potencial aplicación es la fabricación de sensores, de gran utilidad en la industria tucumana, y que presentan ventajas frente a sensores basados en propiedades electrónicas. Con este objetivo en mente, los principales estudios que se realizan son de fotoluminiscencia, observándose cambios en la respuesta del material ante la presencia de vapores de alcoholes. Se estudian las distintas condiciones que mejoren esta respuesta: el tamaño de las partículas (micropartículas vs nanopartículas), la cantidad de nanopartículas en el sistema, y la incorporación de dopantes (manganeso y cobre, ambos al 1 % nominal) y procesos de calcinado (en atmósferas ricas en oxígeno e hidrógeno).

Los sistemas que mejor respuesta exhiben son grandes aglomerados de nanopartículas, siendo la muestra de ZnO:Cu la que mejor respuesta tiene: la intensidad del pico UV de su espectro de fotoluminiscencia aumenta unas 7 veces ante la presencia de vapor de etanol en su atmósfera circundante.

Índice general

1. Introducción	7
1.1. Introducción a la nanotecnología	7
1.2. Semiconductores	9
1.2.1. Fundamentos	9
1.2.2. Nanoestructuras	13
1.3. Óxido de zinc	13
1.4. Interacción de vapores orgánicos con semiconductores	15
1.5. Motivaciones y objetivos	16
2. Procedimientos experimentales	18
2.1. Crecimiento de muestras	18
2.1.1. Síntesis solvotermal	18
2.1.2. Síntesis hidrotermal	20
2.2. Tratamientos térmicos	20
2.2.1. Calcinado en atmósfera de O ₂	20
2.2.2. Calcinado en atmósfera de H ₂	20
2.3. Caracterización estructural	21
2.3.1. Microscopía electrónica de barrido	21
2.3.2. Espectroscopía Raman	22
2.4. Caracterización óptica	23
2.4.1. Absorbancia UV/vis	23
2.4.2. Fotoluminiscencia	24
2.5. Atmósfera controlada	25

3. Resultados y discusión	27
3.1. Microscopía electrónica de barrido	27
3.1.1. Muestras de ZnO y ZnO dopado	27
3.1.2. Muestras de ZnO calcinado	27
3.1.3. Tamaño de grano y morfología	29
3.1.4. Micropartículas de ZnO	31
3.2. Espectroscopía Raman	32
3.3. Absorbancia UV/vis	34
3.4. Fotoluminiscencia	35
3.4.1. Sistemas de micropartículas vs nanopartículas en presencia de vapores de alcoholes	36
3.4.2. Sistemas de pocas vs muchas nanopartículas	39
3.4.3. Componentes de los espectros de fotoluminiscencia	42
3.4.4. Nanopartículas bajo la influencia de vapor de etanol	49
4. Conclusiones	52
4.1. Líneas de investigación futuras	53

Índice de figuras

1.1. Comparación del tamaño de objetos desde la escala cotidiana hasta la escala atómica.	8
1.2. Ejemplos de estructuras cristalinas típicas de los sólidos.	10
1.3. Estructura de bandas del silicio.	11
1.4. Ejemplos de nanoestructuras según sus dimensiones.	14
1.5. Estructura de wurtzita y enlaces tetraédricos en el ZnO.	14
2.1. Esquema simple de procesos involucrados en espectroscopía Raman.	23
2.2. Proceso de fotoluminiscencia, con recombinación no radiativa y recombinación a través de una trampa.	26
3.1. Imágenes de SEM de los materiales sintetizados y depositados. (a, b) ZnO; (b, c) ZnO:Mn; (c, d) ZnO:Cu.	28
3.2. Imágenes de SEM de las muestras de ZnO calcinado. (a, b) ZnO calcinado en O ₂ ; (c, d) ZnO calcinado en H ₂	28
3.3. Histogramas de las medidas de diámetros de nanopartículas de los distintos sistemas. (a) ZnO; (b) ZnO: Mn; (c) ZnO: Cu; (d) ZnO calcinado en O ₂ ; (e) ZnO calcinado en H ₂	30
3.4. Imagen de SEM de micropartículas de ZnO.	31
3.5. Espectro de micro Raman de las muestras crecidas: (a) ZnO; (b) ZnO:Mn; (c) ZnO:Cu; (d) ZnO calcinado en O ₂ ; (e) ZnO calcinado en H ₂	33
3.6. Fotografía del polvo sintetizado de ZnO calcinado en H ₂	33
3.7. Espectros de absorción UV-vis de las cinco muestras.	34
3.8. Estimaciones del gap óptico calculado para ZnO y (a) ZnO:Cu, ZnO:Mn; (b) ZnO calcinado en O ₂ , ZnO calcinado en H ₂	35

3.9. Espectros de fotoluminiscencia del sistema de nanopartículas de ZnO bajo la influencia de distintos alcoholes. (a) Etanol; (b) Metanol; (c) Isopropanol. . . .	36
3.10. Espectros de fotoluminiscencia del sistema de micropartículas de ZnO bajo la influencia de distintos alcoholes. (a) Etanol; (b) Metanol; (c) Isopropanol. . . .	38
3.11. Espectros de fotoluminiscencia de las distintas muestras, para 20 y 60 deposiciones, normalizados según intensidad máxima. (a) ZnO; (b) ZnO:Mn; (c) ZnO:Cu; (d) ZnO calcinado en O ₂ ; (e) ZnO calcinado en H ₂	40
3.12. Comparación de picos UV de los espectros de fotoluminiscencia de las diferentes muestras, para 20 y 60 deposiciones. (a) ZnO; (b) ZnO:Mn; (c) ZnO:Cu; (d) ZnO calcinado en O ₂ ; (e) ZnO calcinado en H ₂	41
3.13. Espectros de fotoluminiscencia de las distintas muestras, normalizados, comparados con la muestra de ZnO. (a) ZnO; (b) ZnO:Mn; (c) ZnO:Cu; (d) ZnO calcinado en O ₂ ; (e) ZnO calcinado en H ₂	43
3.14. Ajuste gaussiano de las emisiones UV de las muestras de ZnO con 20 (a) y 60 (b) deposiciones.	45
3.15. Bandas visibles de los espectros de fotoluminiscencia obtenidos (a) normalizados (b) sin normalizar.	46
3.16. Bandas visibles de los espectros de fotoluminiscencia de (a) ZnO; (b) ZnO:Mn; (c) ZnO:Cu; (d) ZnO calcinado en O ₂ ; (e) ZnO calcinado en H ₂	49
3.17. Espectros de fotoluminiscencia antes, durante y después de exponer las muestras a etanol. (a) ZnO; (b) ZnO:Mn; (c) ZnO:Cu; (d) ZnO calcinado en O ₂ ; (e) ZnO calcinado en O ₂	50

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se desarrollan algunos de los conceptos fundamentales a ser empleados a lo largo del trabajo, y se explican las motivaciones y objetivos del mismo.

1.1. Introducción a la nanotecnología

La nanotecnología es la manipulación de la materia a escala casi atómica con el objetivo de producir nuevas estructuras, materiales y dispositivos. El prefijo nano indica la escala a la que se trabaja:

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

Es decir, un nanómetro es una mil millonésima de metro. Para poner esto en perspectiva, un nanómetro es a un metro lo que un centímetro es al diámetro del planeta Tierra (aproximadamente 10.000 km). Dentro de la nanotecnología, típicamente se trabaja con materiales entre 10 nm y 100 nm, donde los fenómenos cuánticos tienen mayor influencia. Los radios atómicos, como referencia, suelen estar en el rango de 0.1 nm – 1 nm.

En la Fig. 1.1 (Fuente: <https://chembam.com/definitions/nanotechnology/>) se muestra una comparación de tamaños, que va desde objetos macroscópicos encontrados en la vida hasta tamaños moleculares. Una sandía, fruta típicamente consumida en verano, tiene dimensiones cercanas al metro. Las monedas se encuentra un orden de magnitud por debajo, con tamaños típicos de unos pocos centímetros. Los cabellos son de los objetos más pequeños que podemos apreciar a ojo, teniendo grosores de 0.1 mm, lo que equivale a 100 micrones, siendo un micrón 10^{-6} m. O sea, si dividiésemos el grosor de un cabello en cien mil, tendríamos un nanómetro. Evidentemente, es una escala difícil de imaginar para la mente humana, muy

lejana a los tamaños de los objetos que manejamos en nuestra vida cotidiana y a cualquier comparación posible entre ellos. La imagen continúa la comparación con objetos cada vez más pequeños, exhibiendo el tamaño típico de virus y glóbulos rojos, hasta llegar a nanopartículas de oro, que suelen tener tamaños entre 1 nm y 100 nm.

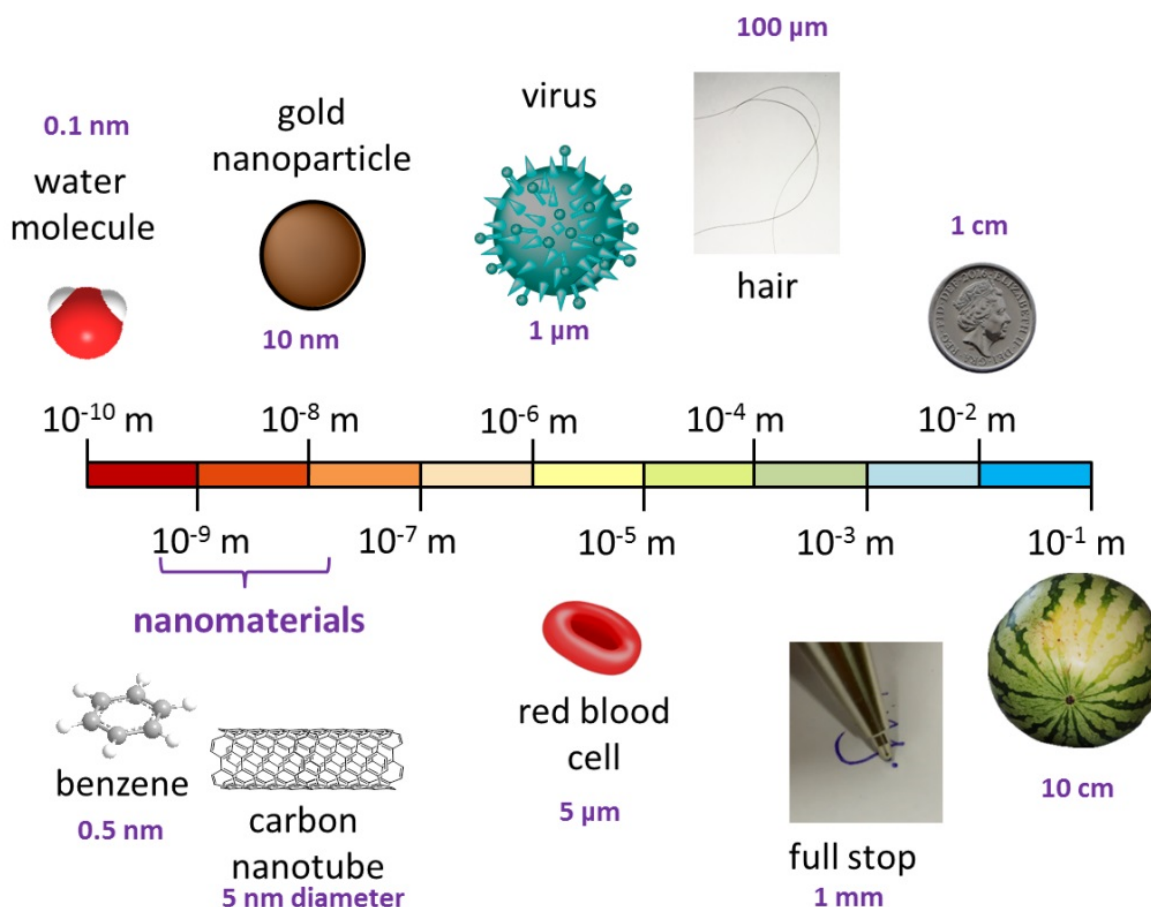


Figura 1.1: Comparación del tamaño de objetos desde la escala cotidiana hasta la escala atómica.

Ahora bien, ¿de dónde surge el interés por el estudio de los nanomateriales? Sucede que, al disminuir progresivamente el tamaño de los objetos, empiezan a tomar importancia fenómenos e interacciones que son completamente indetectables a escalas macroscópicas. Generalmente, a escalas nanométricas los efectos y fenómenos de origen mecánico cuántico empiezan a dominar el comportamiento de los sistemas.

El campo de la nanotecnología tiene como objetivo explotar los efectos cuánticos que gobiernan la escala nanométrica, con el objetivo de desarrollar aplicaciones útiles para la

humanidad. En efecto, desde hace décadas se investiga una infinidad de nanomateriales, y se han desarrollado aplicaciones que permitieron avances enormes en un gran abanico de áreas, como ser la electrónica, óptica, medicina, industria de los alimentos, o la ciencia de materiales [1].

En el presente, se continúan produciendo avances y encontrando explicaciones y aplicaciones a distintos fenómenos. Pero también es importante remarcar que en las últimas décadas aumentó la preocupación por el efecto que los nanomateriales pueden tener tanto en el cuerpo humano como en el medio ambiente. Es por esto que se estudia el impacto en la salud humana y en el planeta Tierra de distintos tipos de nanomateriales, presentes en laboratorios de investigación y fábricas, e incluso en forma de contaminación en el agua y alimentos que consumimos. Sobre todo en los últimos casos, debido a la dificultad que implica filtrar objetos tan pequeños [2, 3]. Todo esto ha llevado a la creación de regulaciones en ambientes de trabajo que involucren objetos nanométricos.

En conclusión, si bien los nanomateriales han abierto puertas a tecnologías que antes ni se podían imaginar, y han tenido un impacto importante en el estilo de vida humano, es de interés conocer los perjuicios que pueden traer a la salud en ciertos contextos, y cómo prevenirlos.

1.2. Semiconductores

1.2.1. Fundamentos

En los sólidos cristalinos ideales, los átomos ocupan posiciones fijas en una red, acomodándose en diferentes tipos de estructuras que respetan un orden de largo alcance. Es decir, el patrón que define a la estructura atómica del material se repite a lo largo del mismo; y en consecuencia el entorno es idéntico independientemente de qué átomo se tome como referencia. En la Fig. 1.2 se muestran algunos ejemplos de estructuras típicas (Fuente: <https://www.ck12.org/c/chemistry/crystal-structures-of-metals/lesson/Crystal-Structures-of-Metals-CHEM/>).

En los sólidos reales, el orden de largo alcance se ve afectado por la existencia de defectos en la estructura. Los defectos pueden ser puntuales, lineales, superficiales, o tridimensionales, y pueden tener un impacto definitorio en las propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas del material.

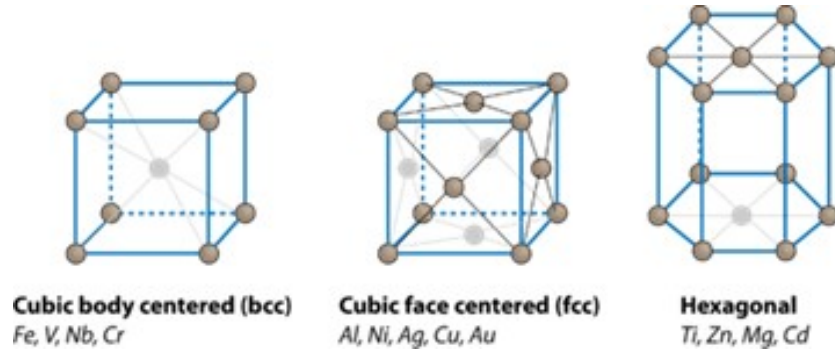


Figura 1.2: Ejemplos de estructuras cristalinas típicas de los sólidos.

Debido a la estructura periódica en la cual se acomodan los átomos en los sólidos, sus electrones se ven inmersos en un potencial eléctrico que sigue la misma simetría que la red. Como consecuencia fundamental, esto lleva a que los niveles de energía de los electrones se dividan en bandas [4]. La estructura de niveles de energía de los electrones en un sólido, se conoce como estructura de bandas. En la Fig. 1.3 (Fuente: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Band_structure_Si_schematic.svg) se muestra la estructura de bandas del silicio, el semiconductor más utilizado en aplicaciones electrónicas a nivel mundial. Aquí, la energía se grafica en función del momento $\mathbf{k}$ del electrón, y los símbolos en el eje de las abscisas indican la dirección del momento en el espacio $\mathbf{k}$. Se observan las distintas bandas, correspondientes a continuos de niveles de energía dados en las diferentes direcciones del cristal. Un concepto fundamental que surge aquí, definitorio para los materiales conocidos como semiconductores, es el de banda prohibida. El silicio es un semiconductor, así como lo es el óxido de zinc. La franja gris en la gráfica exhibe una separación, o gap, entre dos bandas. Más precisamente, estas bandas se conocen como:

1. Banda de valencia. Es la última banda con todos sus niveles de energía ocupados a cero absoluto, y se encuentra por debajo del gap.
2. Banda de conducción. Es la última banda parcialmente ocupada a cero absoluto, y se encuentra por encima del gap.

Además, es importante destacar que el gap se dice directo si el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción están alineados en la estructura de bandas, y se llama indirecto si no lo están. En el ejemplo del silicio, se observa un gap indirecto. El tipo de gap del material impacta sus propiedades ópticas. En los materiales con gap directo,

en materiales extremadamente versátiles y manipulables. Para este trabajo, se sintetizaron muestras de óxido de zinc puro y también dopado con manganeso y con cobre. Dopar un semiconductor significa introducirle pequeñas cantidades de otro elemento, para modificar las propiedades electrónicas, ópticas y estructurales según se desee. En este punto, es importantísimo mencionar que tanto la introducción de dopantes como la presencia de ciertos tipos de defectos, pueden llevar a la creación de estados energéticos en la banda prohibida. Esto se retoma y discute con mayor profundidad en el capítulo dos.

Un semiconductor conduce la corriente eléctrica con dos tipos de portadores de carga: electrones de la banda de conducción y huecos de la banda de valencia. Si los huecos son los portadores mayoritarios se trata de un conductor tipo p; si lo son los electrones es tipo n. En los metales, en cambio, la conducción eléctrica se debe únicamente a los electrones libres y no existe una distinción clara entre las bandas de valencia y de conducción, por lo cual no es posible trasladar a ellos muchas de las aplicaciones más importantes de los semiconductores.

También es posible que un hueco, considerado como una cuasi partícula de carga positiva, se enlace con un electrón para formar un excitón. En este caso, tanto el hueco como el electrón dejan de participar en el proceso de conducción eléctrica.

Algunas de las aplicaciones más importantes de los semiconductores son las lámparas LED y los transistores. Las lámparas LED utilizan el concepto de heteroestructura: combinando distintos materiales semiconductores, se pueden construir pozos de potencial nanométricos, que confinan a los electrones del material de manera que solo pueden realizar transiciones de emisión de luz verde, roja y azul, dando como resultado luz blanca con una enorme eficiencia [5]. Las viejas lámparas incandescentes emiten luz de todo el espectro, y más del 90 % de la energía requerida para su uso se convierte en calor en vez de luz visible. En cuanto al transistor, se podría decir que es uno de los inventos más importantes del siglo XX. Se utiliza, principalmente, para fabricar las unidades de procesamiento de las computadoras. Con el avance de la nanociencia, se ha logrado aumentar la cantidad de transistores que componen las unidades de procesamiento de las computadoras exponencialmente. Así, las computadoras de hoy tienen poder de procesamiento millones de veces mayor que hace unas décadas.

En conclusión, la existencia de esta banda prohibida o gap tiene profundas consecuencias en el comportamiento electrónico, y abre las puertas a un sinnúmero de aplicaciones tecnológicas. En este trabajo, se busca estudiar y aprovechar fenómenos presentes en nanoestructuras de óxido de zinc en particular.

1.2.2. Nanoestructuras

Una clasificación simple para los materiales nanoestructurados es según su dimensionalidad. Se habla de nanoestructuras 0D, 1D, 2D y 3D [6]. La dimensión de las estructuras que componen a una muestra define la superficie total de la misma, lo cual tiene un rol importantísimo en sus propiedades, como se verá más adelante. Además, el control de la dimensionalidad de una estructura permite explotar distintos efectos cuánticos según se desee. La Fig. 1.4 (Fuente: <https://www.intechopen.com/chapters/73019>) muestra ejemplos de nanoestructuras de diferentes dimensiones.

Las principales estructuras 0D son las nanopartículas, objetos con diámetros que suelen estar entre los 10 nm y 100 nm. Su forma puede ser más bien esférica, así como también amorfa e irregular. Durante el proceso de crecimiento, las nanopartículas se forman mediante nucleaciones individuales, lo cual puede llevar a un rango de tamaños variado (pero siempre dentro del mismo orden de magnitud). Las nanopartículas tienen aplicaciones muy útiles en procesos de catálisis, y un área de investigación que ha tomado importancia en las últimas décadas es la aplicación de nanopartículas magnéticas a tratamientos para la eliminación de tumores.

Los nanomateriales 1D se conocen como nanohilos y nanotubos. Como sus nombres lo indican, ambos tienen estructuras alargadas, con un interior hueco en el caso de los nanotubos. Sus aplicaciones más importantes son en la óptica y electrónica, siendo una de las principales en la fabricación de celdas solares.

Los nanomateriales 2D se llaman películas delgadas, y son láminas con espesores entre los 10 nm y 100 nm aproximadamente. Las películas delgadas pueden emplearse como capas protectoras o filtros en todo tipo de sistemas.

Por último, las nanoestructuras 3D suelen tener formas más complejas, y sus aplicaciones de interés se encuentran en dispositivos electrónicos, ópticos, sensores, y almacenamiento de energía.

1.3. Óxido de zinc

El óxido de zinc, ZnO, es un semiconductor compuesto II-VI de gap directo, por lo cual se suele emplear en aplicaciones de carácter óptico. En particular, destaca su aplicación a celdas solares de última generación, capaces de una buena eficiencia y bajos costos de fabricación.

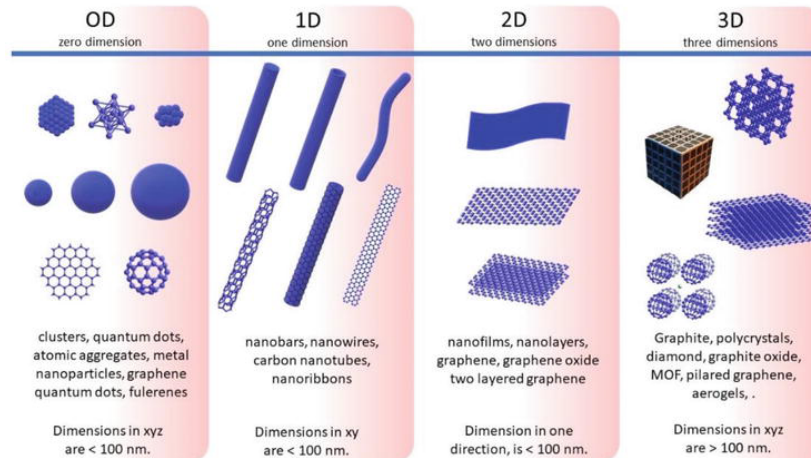


Figura 1.4: Ejemplos de nanoestructuras según sus dimensiones.

Distintas nanoestructuras de ZnO son fabricables a gran escala mediante métodos sencillos y ampliamente disponibles, como ser la síntesis solvotermal y sol-gel [7–9].

En cuanto a la estructura del ZnO, esta suele presentarse principalmente en dos formas: blenda y wurtzita. Esta última es la más común por ser más estable en condiciones normales de presión y temperatura, y los enlaces atómicos son tetraédricos, como se muestra en la Fig. 1.5 (Fuente: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wurtzite_polyhedra.png).

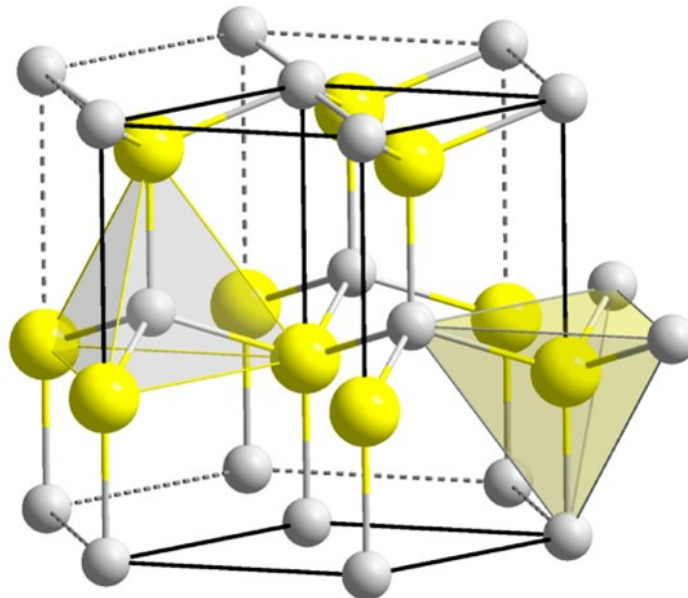


Figura 1.5: Estructura de wurtzita y enlaces tetraédricos en el ZnO.

En este trabajo, se estudia la fotoluminiscencia del ZnO bajo ciertas condiciones. Ahora

bien, el estudio de la fotoluminiscencia del ZnO en general, se ve motivado, principalmente, por dos características. Primero, el gap es de unos 3.37 eV, por lo que cuando hay transiciones energéticas de la banda de conducción hacia la banda de valencia se emiten fotones con energías en el UV cercano. En muchas aplicaciones, es deseable aprovechar al máximo la emisión de estos fotones debido a su elevada energía. Segundo, el ZnO posee una energía de ligadura excitónica de 60meV, por lo cual exhibe buena fotoluminiscencia a temperatura ambiente. En otras palabras, los excitones tienen “robustez” suficiente como para producir buena fotoluminiscencia a temperaturas típicas de la vida diaria; la energía térmica no es suficiente para destruir una cantidad significativa de estados ligados de pares electrón-hueco [10]. Esto posibilita aplicaciones a dispositivos optoelectrónicos variados, en una amplia gama de contextos.

Si bien el ZnO puro en principio muestra la mencionada emisión en el UV cercano, la inevitable existencia de defectos en su estructura complejiza la cuestión. Los distintos defectos presentes en la estructura del ZnO generan estados energéticos dentro de la banda prohibida, que crean nuevas posibilidades de transiciones electrónicas, modificando el espectro de fotoluminiscencia. Así, se tienen dos bandas en el espectro: una en el UV cercano, relacionada al comportamiento excitónico, y otra en el verde-amarillo-naranja, relacionada a transiciones que involucren estados energéticos generados por distintos defectos. Esto se tratará en detalle en el capítulo dos.

Finalmente, es importante mencionar el papel central que juega la relación superficie/volumen en los sistemas nanoestructurados, en especial en sistemas de nanopartículas como los que se sintetizarán para este trabajo. Muchas propiedades de los sistemas nanométricos dependen en gran medida de su superficie. Fabricando sistemas con diferentes morfologías, o modificando los tamaños de las mismas, se puede controlar la relación superficie/volumen, para obtener sistemas con el mismo volumen (o misma masa, si se quiere), pero distinta superficie total. En este trabajo en particular, es relevante porque los defectos que dan lugar a las emisiones visibles en el espectro de fotoluminiscencia son de carácter superficial.

1.4. Interacción de vapores orgánicos con semiconductores

El efecto de la interacción entre diferentes vapores orgánicos y semiconductores ha sido estudiado extensamente durante las últimas décadas [11–16]. Las interacciones resultan en

cambios en las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales, lo cual se puede aprovechar para el diseño de sensores.

En el caso de óxidos semiconductores, como el ZnO, un proceso de transferencia de electrones es el mecanismo responsable de los cambios de propiedades observados. La conductividad superficial depende de la densidad de vacancias de oxígeno, que actúan como donadoras, y oxígeno atmosférico adsorbido, que actúa como aceptor. El oxígeno atmosférico es adsorbido en la superficie del semiconductor en forma de O^- y O^{2-} , de manera que se remueven electrones de la banda de conducción. Los vapores orgánicos, como el etanol y metanol, reaccionan con este oxígeno adsorbido, y el proceso resulta en la reinyección de portadores, incrementando así la conductividad del óxido semiconductor [12, 13].

La inyección de electrones, además, puede tener un gran impacto en la fotoluminiscencia [17], como se explicará en mayor detalle en el capítulo 2. Este será el enfoque principal de este trabajo.

1.5. Motivaciones y objetivos

El principal objetivo de este trabajo es estudiar la fotoluminiscencia de sistemas de nanopartículas de ZnO, tanto puro como dopado, bajo la influencia de vapores orgánicos, principalmente alcoholes, presentes en la atmósfera circundante a las muestras. Este interés surge de los resultados de un trabajo previo del grupo NanoProject, en el cual se reportó un comportamiento modificado de la fotoluminiscencia del ZnO en sistemas compuestos por aglomerados de nanopartículas de ZnO [17]. Además, se observó una fuerte respuesta por parte de su fotoluminiscencia ante la presencia de vapor de etanol en la atmósfera circundante a las muestras. Se han propuesto mecanismos que expliquen los efectos observados, tanto con los sistemas en aire atmosférico y en una atmósfera rica en vapor de etanol.

El objetivo de este trabajo es indagar sobre estos hallazgos, evaluando los efectos que tiene la aglomeración de nanopartículas en distintos tipos de sistemas. Se realizarán experimentos de fotoluminiscencia para sistemas de micropartículas y nanopartículas de ZnO, para sistemas de nanopartículas de ZnO puro, dopado con Mn, dopado con Cu, calcinado en O_2 y calcinado en H_2 . Se estudiará el espectro de fotoluminiscencia para las distintas muestras, y finalmente su respuesta ante distintos vapores orgánicos: etanol, metanol e isopropanol. El hallazgo de una buena respuesta de fotoluminiscencia puede llevar a aplicaciones en sensores de vapor,

por ejemplo, de gran utilidad en la industria local.

Capítulo 2

Procedimientos experimentales

En este capítulo se describen las técnicas empleadas para la síntesis y caracterización de las distintas muestras crecidas. Además, se explican los experimentos realizados para estudiar los fenómenos de interés.

2.1. Crecimiento de muestras

Las técnicas de síntesis empleadas para este trabajo, solvotermal e hidrottermal, consisten en reacciones químicas basadas en soluciones, llevadas a cabo en contenedores cerrados en un ambiente con temperatura mayor a la temperatura de ebullición del solvente. De esta forma se logran condiciones de presión y temperatura favorables para el crecimiento de las estructuras deseadas. En función de los precursores y solvente utilizados, se puede controlar el tamaño y la morfología de las estructuras crecidas. Para este trabajo se sintetizaron micropartículas y nanopartículas de ZnO.

Estas técnicas traen consigo grandes ventajas: permiten un buen control de morfología y de cristalinidad sin necesidad de equipamientos costosos, y son fácilmente transferibles a producción a escala, además de producir buenas cantidades de material en un proceso relativamente rápido.

2.1.1. Síntesis solvotermal

La síntesis solvotermal se lleva a cabo introduciendo reactivos en reactores de acero inoxidable, que luego son llevados a un horno a temperatura elevada. Con el objetivo de crecer nanopartículas de ZnO, se procedió de la misma manera que en trabajos previos del mismo

grupo [17, 18]. Se realizaron varias síntesis, con el objetivo de crecer nanopartículas de:

1. ZnO
2. ZnO:Cu (1 % nominal)
3. ZnO:Mn (1 % nominal)

Como precursores, en todos los casos se emplearon acetato de zinc dihidratado, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, y hexametilentetramina (HMTA), $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Para las muestras dopadas se incluyó, además, $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (ZnO:Cu) y Cl_2Mn (ZnO:Mn).

Para la síntesis de las nanopartículas de ZnO, se utilizaron soluciones de 0,3 M de acetato de zinc y HMTA en metanol, en vasos de 25 ml. Teniendo en cuenta que

$$\text{PM} [(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}] = 219,5 \text{ g/mol}$$

y

$$\text{PM}[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] = 140,2 \text{ g/mol}$$

se calcularon 1,646 g de acetato de cinc y 1,051 g de HMTA respectivamente. Luego de introducir los precursores y el metanol en sus respectivos vasos, las soluciones se mezclaron utilizando un agitador magnético durante cinco minutos. Cuando se observó que las sustancias eran completamente homogéneas, se distribuyeron en partes iguales en cinco vasos de teflón, que a su vez fueron introducidos en reactores de acero inoxidable y llevados a un horno a 125 °C durante cuatro horas.

Pasadas las cuatro horas, los reactores se removieron del horno y se dejaron enfriar durante una hora. A continuación, las soluciones se llevaron a tubos Falcon y se centrifugaron a 4000 rpm durante tres minutos, tres veces, empleando agua destilada. Se obtuvieron polvos, que fueron suspendidos en etanol y juntados en un único tubo Falcon. La suspensión se depositó en una pequeña caja de vidrio y se llevó a un horno a 100 °C durante 12 hs. Transcurridas las 12 hs, la caja se removió del horno y se procedió a extraer los polvos obtenidos. Finalmente, los mismos fueron macerados y guardados en tubos Eppendorf para su posterior estudio.

Para el crecimiento de nanopartículas de ZnO:Cu y ZnO:Mn se procedió de la misma manera, pero recalculando la cantidad de acetato de zinc e incluyendo los respectivos precursores mencionados anteriormente, para así obtener muestras con concentración al 1 % nominal de dopantes.

2.1.2. Síntesis hidrotermal

La síntesis hidrotermal se realiza de manera análoga, pero se utiliza agua destilada como solvente en lugar de metanol. Como precursores, se emplearon nitrato de Zinc hexahidratado, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, y dietanolamina (DEA). La modificación del solvente y del precursor resulta en cambios en el proceso de nucleación durante el crecimiento, y en una aglomeración que da estructuras de escala micrométrica [19].

2.2. Tratamientos térmicos

Se sometió a las partículas de ZnO obtenidas a procesos de calcinado para estudiar la influencia de dichos procesos en la fotoluminiscencia de las mismas. El proceso consiste en colocar las muestras en un horno en vacío a temperatura elevada, al mismo tiempo que ingresa un flujo del gas deseado.

Se realizaron dos procesos separados; uno en una atmósfera rica en O_2 y el otro en una atmósfera rica en H_2 . En ambos casos, se utilizó gas de argón para facilitar el transporte de los gases de O_2 y H_2 , y las muestras se dejaron una hora bajo flujo de gases 600°C , más el tiempo que el horno tarda en calentarse.

2.2.1. Calcinado en atmósfera de O_2

Para el proceso de calcinado en O_2 , se colocó la muestra en el horno y se encendió el mismo. Una vez a 150°C , se encendió la bomba de vacío. Cuando la presión dentro del horno alcanzó los 150 mTorr y la temperatura 600°C , se abrió los tubos de Ar/O_2 para dar inicio al proceso de calcinado. Esto resultó en un incremento de la presión dentro del horno hasta llegar a los 300 mTorr. Se utilizaron flujos de 10 sccm para el Ar y de 5 sccm para el O_2 .

2.2.2. Calcinado en atmósfera de H_2

Se utilizó Ar/H_2 , con flujos de 10 sccm para el Ar y de 5 sccm para el H_2 . La bomba se encendió con la muestra dentro del horno a 100°C , y la presión a la que se dio inicio al flujo de Ar/H_2 fue de 325 mTorr.

2.3. Caracterización estructural

2.3.1. Microscopía electrónica de barrido

Un microscopio electrónico de barrido (SEM) es un tipo de microscopio electrónico que utiliza electrones en vez de luz para generar imágenes. Es un recurso fundamental en la nanociencia, puesto que las longitudes de onda de la luz visible (entre 400nm y 700nm) imponen un límite teórico en la resolución de los microscopios ópticos. Los electrones, en cambio, tienen longitudes de onda mucho menores, permitiendo así mejor resolución.

El SEM emplea un haz de electrones de alta energía que genera distintos tipos de señales al interactuar con la muestra. De estas señales se puede obtener información variada, como la morfología, composición química y estructura cristalina de la muestra. En este trabajo, la principal utilidad del SEM consiste en determinar la morfología y calidad de los sistemas de nanopartículas a estudiar, y, a partir de las imágenes obtenidas, realizar distintas estimaciones.

El haz de electrones del SEM interactúa con los átomos de la muestra de distintas maneras, obteniéndose así distintos tipos de señal, cada una con un propósito diferente. Los tipos de señales producidas incluyen electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE), y rayos x característicos.

Los electrones secundarios son electrones generados como productos de ionización debido a radiación externa. En el caso del SEM, el haz de electrones disparado cumple el rol de radiación externa, cuya energía es suficiente como para vencer el potencial de ionización de los átomos de la muestra y así producir SE. Estos tienen energías bajas, del orden de los 50eV, lo cual limita su camino libre medio. Es por esto que los SE solo pueden escapar de los primeros nanómetros de la superficie de una muestra. Los BSE son electrones del haz que son reflejados por la muestra mediante dispersión elástica. Poseen energías mucho menores que las de los SE y emergen de zonas más profundas de la muestra. Por lo tanto, la resolución de las imágenes que se pueden obtener con este tipo de señal suele ser menor. Por otra parte, el hecho de que los BSE emerjan del interior de la muestra puede aprovecharse para inferir información acerca de la distribución de diferentes elementos en la muestra. Los rayos X característicos son emitidos cuando el haz de electrones remueve un electrón de coraza interna de la muestra, causando que un electrón de mayor energía tome su lugar y libere energía en forma de rayos X. Puede utilizarse un EDXS para medir la longitud de onda de esta radiación, y utilizada para identificar los elementos en la muestra.

En este trabajo, se empleó un microscopio marca Carl-Zeiss modelo supra 55-VP, del Centro Integral de Microscopía Electrónica (CIME).

2.3.2. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que permite determinar, principalmente, los modos vibracionales de moléculas. Las moléculas de distintos elementos exhiben modos de vibración distintos, por lo cual la medición de estos modos se puede emplear para identificar los elementos que las componen.

Esta técnica utiliza la dispersión inelástica de fotones, conocida como dispersión Raman. Se suele utilizar una fuente de luz monocromática, ya sea en el visible o en el UV/IR cercano. La misma interactúa principalmente con fonones, produciéndose procesos de dispersión inelástica, de manera que los fotones son reflejados pero su energía aumenta o disminuye. Esta variación energética da información acerca de los modos de vibración del sistema. Los datos obtenidos se pueden comparar con los de la literatura, y así realizar inferencias sobre la estructura que se está estudiando.

El proceso dispersivo Raman se modela planteando un nivel de energía electrónico virtual, correspondiente a la energía de los fotones del láser incidente que excitan la muestra. La absorción de fotones excita a las moléculas a los estados virtuales, y la re emisión lleva a dispersión Raman (inelástica) o dispersión Rayleigh (elástica). En cualquier caso, la energía electrónica final es igual que la inicial, pero la energía vibracional puede ser mayor (dispersión Stokes-Raman), menor (dispersión anti Stokes-Raman), o igual (dispersión Rayleigh).

La Fig. 2.1 (Fuente: https://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy) esquematiza el proceso, y se muestran emisiones debidas a distintos tipos de dispersión (dispersión de Rayleigh, dispersión de Stokes-Raman y dispersión anti Stokes-Raman).

Las mediciones se realizaron empleando un láser con longitud de onda de 532 nm a una potencia de 10 mW, modelo DXR Smart Raman Spectrometer, de Thermo Fisher Scientific (INQUINOA).

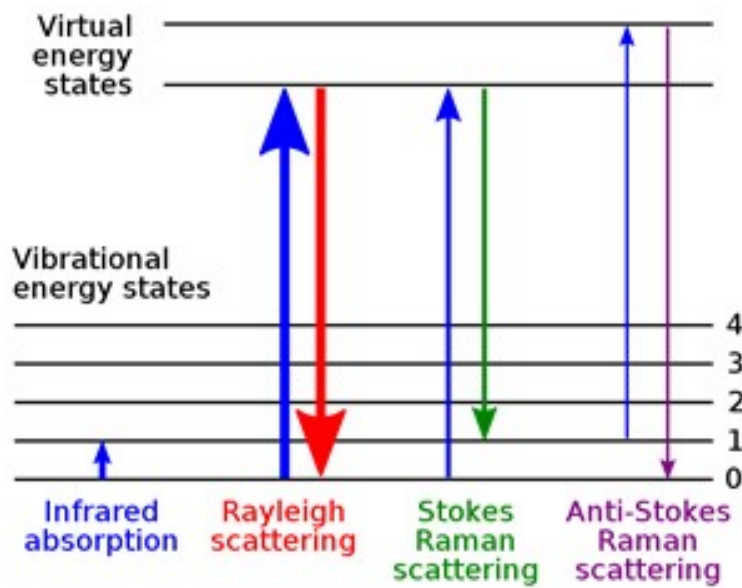


Figura 2.1: Esquema simple de procesos involucrados en espectroscopía Raman.

2.4. Caracterización óptica

2.4.1. Absorbancia UV/vis

La espectroscopía de absorción UV/Vis consiste en evaluar la absorbancia de luz de una muestra en la región visible y UV cercana del espectro. Para ello se utiliza una fuente de luz intensa en las regiones de interés (como una lámpara) y un analizador. Este sistema se conoce como espectrofotómetro; es capaz de medir la intensidad de la luz luego de que atraviesa la muestra, y compararla con la intensidad de la luz antes de pasar por la muestra. La relación entre estas cantidades permite determinar la transmitancia, a partir de la cual se puede calcular la absorbancia.

Las moléculas y los iones de la muestra absorben energía de la radiación incidente, dando lugar a transiciones electrónicas hacia estados excitados. Es por esto que no toda la luz de la fuente puede atravesar la muestra, reduciéndose así su intensidad. Como fuente, se puede utilizar una lámpara de deuterio, que emite luz en la región UV. El ZnO es transparente en el visible y absorbe en el UV, por lo cual es un buen candidato para aplicar esta técnica.

Para realizar las mediciones, se debe preparar la muestra. Pequeñas cantidades de material se suspenden en etanol, y la suspensión se coloca en un contenedor rectangular transparente.

El mismo se inserta en un soporte entre la fuente de luz y el analizador.

Esta técnica se utiliza, principalmente, para determinar el gap óptico del material. Al ser el ZnO un material de energía de ligadura excitónica alta, es posible que un fotón incidente en el material tenga suficiente energía como para crear un excitón (un par electrón-hueco, ligados por su interacción Coulombiana) pero no para separar al electrón y al hueco. En este caso, se distingue entre gap óptico, que es el mínimo de energía que un fotón necesita para ser absorbido, y gap electrónico, la energía necesaria para crear pares electrón-hueco no ligados (excitón libre).

El gap óptico se puede estimar mediante la siguiente relación [20]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A * (h\nu - E_g) \quad (2.1)$$

Donde α es el coeficiente de absorción óptica, $h\nu$ es la energía fotónica, E_g es la energía de gap del material, y A es una constante dada por varios valores propios del material (índice de refracción, masa efectiva de electrones y masa efectiva de huecos). El gap de las distintas muestras se obtiene graficando $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, y luego extrapolando la sección linear de la gráfica cercana al borde de absorción para encontrar el punto de intercepción con el eje de las abscisas.

2.4.2. Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es un fenómeno que ocurre cuando los electrones de un material son excitados a niveles de energía mayores mediante una fuente de luz externa, y posteriormente relajan mediante distintos mecanismos, emitiendo fotones de menor energía que los de la fuente incidente. En la espectroscopía de fotoluminiscencia, se puede medir la intensidad de la luz emitida en función de la longitud de onda empleando un espectrómetro. Como fuente de luz, se utiliza un láser de alta intensidad, de manera de maximizar la fotoexcitación de electrones. Además, la monocromaticidad y coherencia del láser permiten estudiar el fenómeno con mayor precisión.

En semiconductores con gap directo, la estructura de bandas es tal que los extremos de las bandas de valencia y de conducción están alineados. De esta forma, al incidir fotones de energía suficiente sobre el material, electrones de la banda de valencia absorben estos fotones y sufren transiciones energéticas, pasando a formar parte de la banda de conducción y dejando huecos en la banda de valencia. Los pares de electrones excitados y huecos forman

estados ligados, llamados excitones, debidos a la interacción Coulombiana. Posteriormente, los excitones sufren procesos de relajación de momento y energía, los cuales los llevan hacia el mínimo del gap. Finalmente, los electrones recombinan con los huecos, y la transición de la banda de conducción a la banda de valencia da lugar a emisión fotónica.

Si bien, en principio, la fotoluminiscencia resulta de la recombinación radiativa de pares electrón-hueco, también existen procesos de recombinación no radiativos, es decir, que no resultan en la emisión de fotones. Es importante tener esto en cuenta a la hora de realizar espectroscopía de fotoluminiscencia, y por eso es importante comparar las mediciones en muestras dopadas y calcinadas con las mediciones en muestras de ZnO, cuya fotoluminiscencia es conocida y ha sido estudiada por décadas.

Es muy importante aclarar que los procesos de recombinación no necesariamente se dan entre electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. La presencia de defectos y de dopantes puede generar estados energéticos dentro de la banda prohibida (a veces llamados trampas), ya sea en las cercanías de la banda de conducción como en la cercanía de la banda de valencia. Los electrones en dichos niveles energéticos también pueden recombinar con los huecos, emitiendo así fotones de menor longitud de onda que los involucrados en recombinaciones de banda a banda. De hecho, a esto se debe la forma del espectro de fotoluminiscencia del ZnO. Las recombinaciones banda a banda dan lugar a emisiones en el UV cercano, mientras que las recombinaciones que involucren a estados energéticos dentro de la banda prohibida dan lugar a emisiones visibles. Esto se estudiará en más detalle en el capítulo 3.

Para dar una guía visual intuitiva, en la Fig. 2.2 se esquematizan la recombinación no radiativa y la recombinación a través de una trampa

2.5. Atmósfera controlada

En este trabajo se estudia la fotoluminiscencia de distintas muestras de micropartículas y nanopartículas de ZnO, tanto puras como dopadas. Si bien el ZnO es un semiconductor con gap directo y exhibe recombinación radiativa de banda a banda, las impurezas presentes en su estructura generan estados energéticos dentro de la banda prohibida. Estos defectos tienden a ubicarse en la superficie de las estructuras, y es por esto que la relación superficie/volumen es crucial a la hora de estudiar sistemas nanoestructurados. La recombinación de pares electrón-



Figura 2.2: Proceso de fotoluminiscencia, con recombinación no radiativa y recombinación a través de una trampa.

huevo se ve afectada por la presencia de estos estados, puesto que ahora existen más posibles caminos de transiciones energéticas.

Por lo general, para aprovechar al máximo el fenómeno de fotoluminiscencia, es deseable la pasivación de estos estados, para así maximizar la emisión de fotones UV, que poseen mayor energía. Una forma de lograr esto, es mediante el control de la atmósfera que rodea a la muestra. En este trabajo, se estudia cómo la presencia de vapores orgánicos, principalmente alcoholes, en la atmósfera circundante a la muestra, afecta a la relación de intensidades de emisión UV y visibles del espectro de fotoluminiscencia del ZnO. Para ello, se confeccionó una caja, de las menores dimensiones posibles tal que quepan la muestra y un recipiente con líquido dentro de la misma. Se procedió a realizar experimentos llenando el recipiente con distintos alcoholes, que a temperatura ambiente empiezan a vaporizar en pequeñas cantidades, y estudiar la fotoluminiscencia de las muestras bajo estas circunstancias.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos, con el objetivo de interpretar los mecanismos y comportamientos subyacentes y comparar con lo reportado en la literatura.

3.1. Microscopía electrónica de barrido

La caracterización según tamaño y forma de las muestras se basa en los resultados obtenidos de SEM, microscopía electrónica de barrido, explicada en el capítulo 2. Se analiza e intenta explicar la distribución de tamaños de las distintas muestras.

3.1.1. Muestras de ZnO y ZnO dopado

La Fig. 3.1 (a-f) muestra las imágenes obtenidas mediante SEM de los materiales sintetizados (polvos de ZnO, ZnO:Mn y ZnO:Cu) y depositados en sustratos de silicio. En todas las muestras, las nanopartículas constituyentes exhiben morfologías esféricas.

3.1.2. Muestras de ZnO calcinado

La Fig. 3.2 (a-d) presenta las imágenes de SEM de las muestras de ZnO calcinado en O_2 y ZnO calcinado en H_2 . Las morfologías de ambas muestras son idénticas entre sí y con la muestra de ZnO expuesta en la Fig. 1a; es decir, nuevamente se observan nanopartículas esféricas.

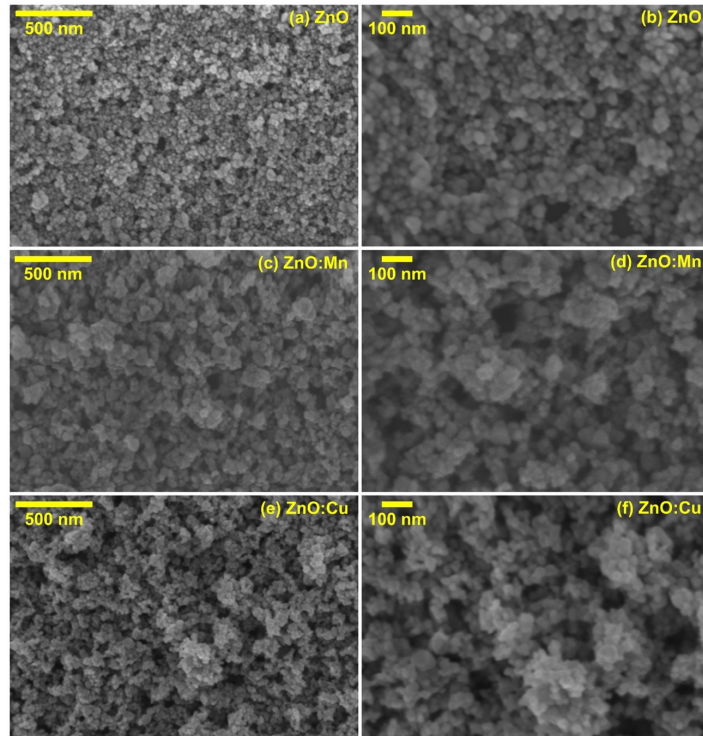


Figura 3.1: Imágenes de SEM de los materiales sintetizados y depositados. (a, b) ZnO; (b, c) ZnO:Mn; (c, d) ZnO:Cu.

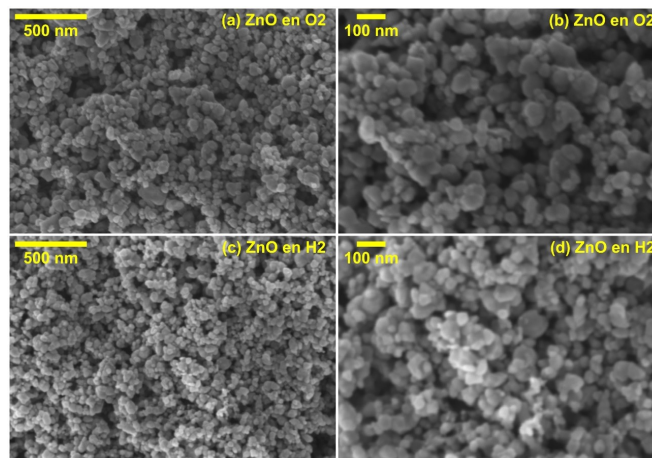


Figura 3.2: Imágenes de SEM de las muestras de ZnO calcinado. (a, b) ZnO calcinado en O_2 ; (c, d) ZnO calcinado en H_2 .

3.1.3. Tamaño de grano y morfología

La relación entre superficie y volumen de las nanopartículas crecidas tiene una notable influencia en las propiedades ópticas de interés [21]. Por ejemplo, la banda verde del espectro de fotoluminiscencia del ZnO debe su origen a defectos superficiales, a saber, vacancias de oxígeno y vacancias de zinc [22]; mientras que el pico UV del espectro corresponde a recombinación excitónica. Es decir, si se tuviesen dos sistemas de nanopartículas de igual volumen, pero de diferentes superficies totales, el sistema con menor superficie tendrá mayor proporción entre emisiones UV y emisiones visibles. Esta es una de las motivaciones de estudiar sistemas en la escala nanométrica.

Con la finalidad de estudiar el tamaño de grano en las distintas muestras, se empleó el software ImageJ Fiji para medir los diámetros de las nanopartículas en las micrografías a partir de la escala provista por el equipo de SEM. En cada caso, se seleccionó una zona de la micrografía con buena visibilidad y se procedió a medir los diámetros de cien nanopartículas. Con estas mediciones se realizaron histogramas y ajustaron curvas Gaussianas, como se muestra en la Fig. 3.3. Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que se presentan dos fuentes de incerteza en las mediciones. Primero, la incerteza del instrumento de medición, el SEM; segundo, la incerteza de definición al medir los diámetros para realizar el análisis estadístico. Ambas se encuentran en el orden de un nanómetro. Los resultados se toman más como un análisis semicualitativo que cuantitativo, como para dar una estimación del tamaño de las partículas con las que se trabaja.

Muestra	Diámetro promedio (nm)	Valor central (nm)	Desviación estándar (nm)
(a) ZnO	20	20	4
(b) ZnO:Mn	24	22	4
(c) ZnO:Cu	21	21	5
(d) ZnO en O ₂	32	30	7
(e) ZnO en H ₂	23	22	5

Cuadro 3.1: datos obtenidos del análisis estadístico de los tamaños de grano en las distintas muestras.

En la Tabla 3.1 se exponen los resultados del análisis estadístico del tamaño de grano de las distintas muestras. En todos los casos, a excepción de la muestra de ZnO calcinado en O₂,

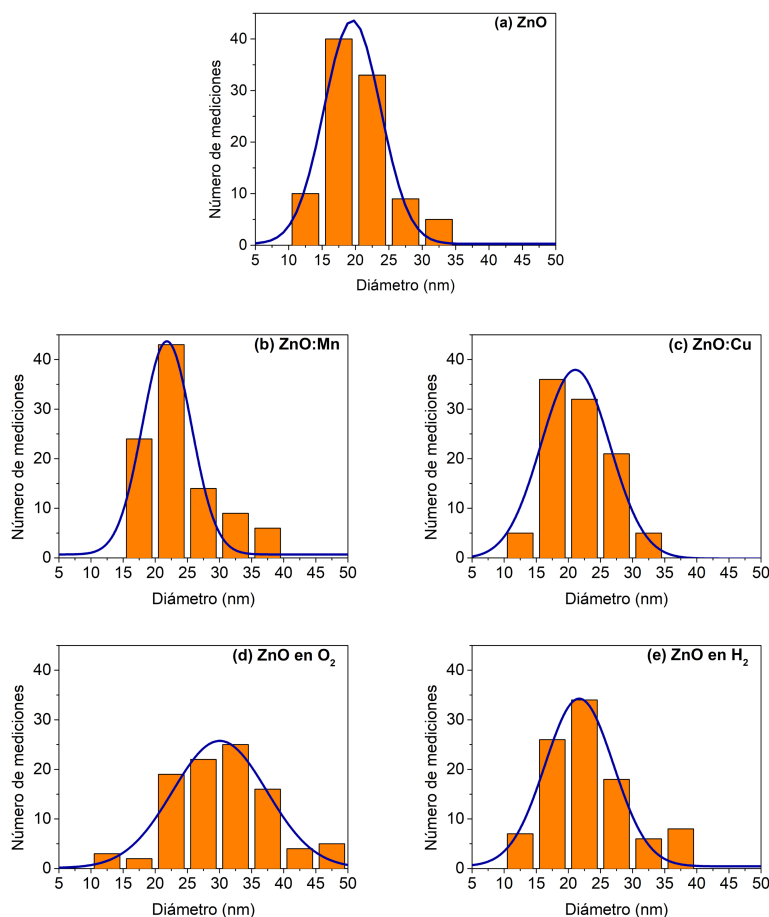


Figura 3.3: Histogramas de las medidas de diámetros de nanopartículas de los distintos sistemas. (a) ZnO; (b) ZnO: Mn; (c) ZnO: Cu; (d) ZnO calcinado en O₂; (e) ZnO calcinado en H₂.

las nanopartículas tienen diámetros promedio de 20 nm aproximadamente. En cuanto a la distribución de tamaños, la mayoría se encuentra en el rango 15 nm – 25 nm. Estos resultados, y puntualmente la muestra de ZnO, coinciden con resultados previos alcanzados mediante síntesis con parámetros de crecimiento similares [17, 19]. Cabe destacar que el solvente utilizado en la síntesis solvotermal tiene gran influencia en la morfología resultante de las nanoestructuras crecidas [19]. Para la síntesis de estas nanopartículas se empleó exclusivamente metanol.

Las nanopartículas se pueden crecer en una amplia variedad de formas. El resultado final depende del método de crecimiento utilizado y los parámetros empleados. Durante el proceso de crecimiento, se pueden inhibir o alentar diferentes mecanismos con el objetivo de modificar la morfología final de las nanopartículas. A pesar de que el ZnO tiene una estructura hexago-

nal, la formación de nanopartículas esféricas tiende a ser naturalmente favorecida porque los cuerpos esféricos poseen la mínima relación superficie/ volumen posible. Por lo tanto, representan el caso energéticamente más favorable. Así, la morfología esférica es la más común al crecer nanopartículas.

En el caso del sistema compuesto por nanopartículas de ZnO calcinadas en O_2 , se aprecia un aumento sustancial en el tamaño de las nanopartículas. Una posible explicación sería que el calcinado a temperatura elevada ($600\text{ }^{\circ}C$) facilita procesos de difusión y los defectos presentes en los bordes de grano causan la combinación de nanopartículas [23]. Sin embargo, este aumento de tamaño se observó al calcinar ZnO en O_2 pero no al calcinar en H_2 , por lo que la explicación propuesta es insuficiente y se requiere estudiar más en detalle la interacción entre el polvo de ZnO y los gases utilizados en los procesos de calcinado.

3.1.4. Micropartículas de ZnO

Por último, se presenta una imagen de SEM de micropartículas crecidas por método hidrotermal, siguiendo el protocolo de trabajos previos del mismo grupo [18]. Para la síntesis, se empleó 0,5 M de nitrato de zinc dihidratado y 0,5 M de dietanolamina como precursores y agua destilada como solvente. Las cantidades correspondientes de precursores se pesaron e introdujeron en vasos de 25 ml con agua destilada. Las soluciones se mezclaron con un agitador magnético, para luego ser introducidas en vasos de teflón y llevadas a un horno a $125\text{ }^{\circ}C$ durante 4 hs. Se observa que, si bien la técnica de crecimiento es la misma que en el caso de las nanopartículas, modificar las condiciones de síntesis lleva a morfologías diferentes. En la Fig. 3.4 se puede ver que las micropartículas obtenidas son del orden de 1 micrómetro, es decir, cien veces más grandes que las nanopartículas.

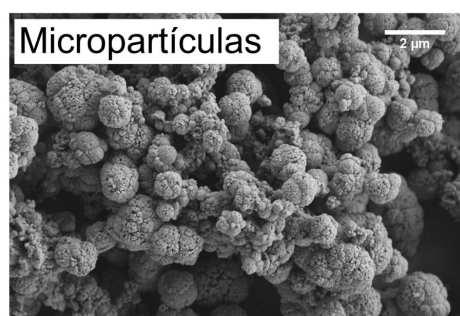


Figura 3.4: Imagen de SEM de micropartículas de ZnO.

3.2. Espectroscopía Raman

En la Fig. 3.5 se presentan los espectros de micro Raman obtenidos. A partir de ellos, se puede obtener información acerca de las propiedades vibracionales de la muestra, y sobre algunas características de su estructura cristalina y defectos.

Según las predicciones teóricas, el ZnO tiene los siguientes modos de vibración activos: $A_1 + 2E_2 + E_1$. De ellos, A_1 y E_1 son modos polares, con frecuencias diferentes para fonones ópticos transversos (TO) y ópticos longitudinales (LO): $A_1(TO)$ a 379 cm^{-1} , $A_1(LO)$ a 574 cm^{-1} , $E_1(TO)$ a 410 cm^{-1} y $E_1(LO)$ a 591 cm^{-1} . Los modos E_2 , no polares, se presentan a 102 cm^{-1} E_2^{bajo} y a 439 cm^{-1} E_2^{alto} [17, 18]. En todas las muestras, los picos dominantes son E_2^{bajo} y E_2^{alto} , que se asocian con las subredes de zinc y oxígeno, respectivamente, y confirman el crecimiento con estructura wurtzita. Además, se observa en todos los casos un pico de segundo orden asociado a $E_2^{alto}-E_2^{bajo}$.

Es posible que, para las diferentes muestras, se observen pequeños (pero apreciables) corrimientos de los picos. La incorporación de dopantes es responsable de esto, pues pueden introducir desorden en la estructura del material [18]. Como se emplearon pequeñas concentraciones de dopantes (1 % nominal en ambos casos), los corrimientos son muy pequeños.

Para entender esto, se puede pensar en la frecuencia angular de un oscilador armónico, dada por:

$$\omega = \frac{1}{2\pi} * \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Donde k es la constante de fuerza y μ la masa efectiva. Estos parámetros pueden variar según la dirección de las vibraciones en la red, debido que diferentes tipos de átomos a diferentes distancias se ven involucrados.

En el caso de la muestra de ZnO calcinado en H_2 , para el cual se observan picos de baja intensidad, hay que tener en cuenta lo siguiente. Durante el proceso de calcinado, se produjeron cantidades no despreciables de nanopartículas de zinc metálico, lo cual se observa a simple vista en el polvo de la muestra (tinte gris característico, Fig. 3.6). Como los materiales metálicos no tienen señal Raman, no afectan el espectro. Entonces, la poca señal que se observa en este caso, podría deberse a que simplemente se tiene menos cantidad de nanopartículas de ZnO, ya que una parte se convirtió en zinc metálico. Para profundizar este análisis, y poder sacar más conclusiones acerca de la estructura de esta muestra, se requieren estudios de microscopia de transmisión electrónica.

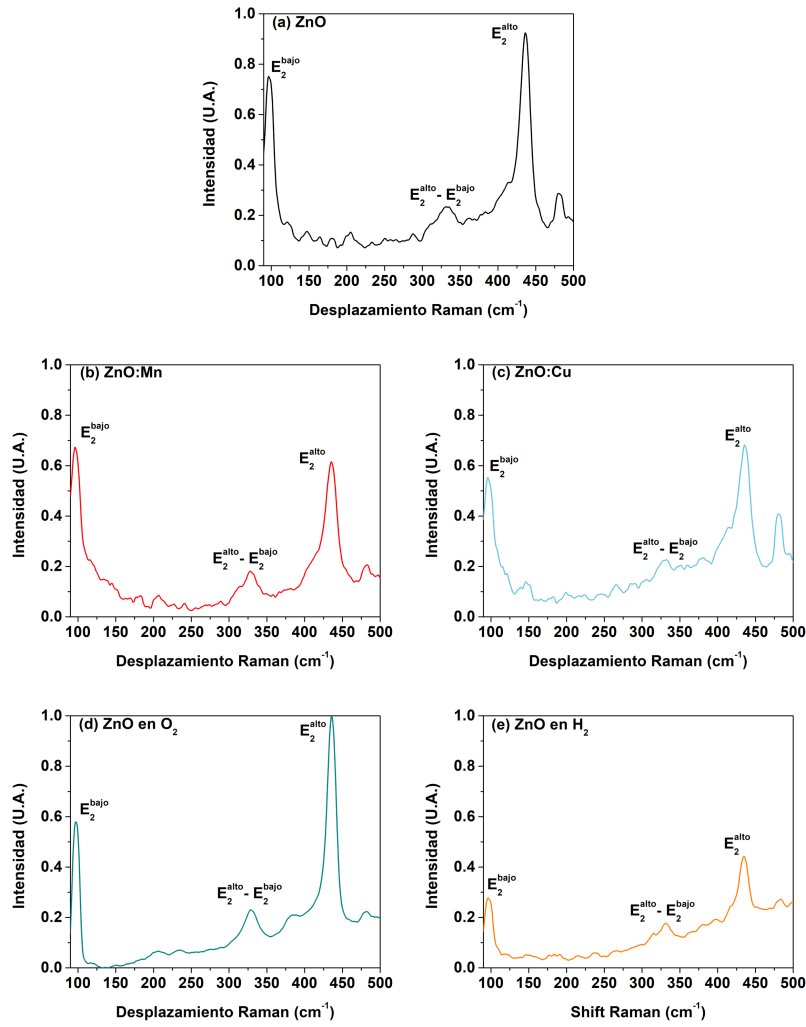


Figura 3.5: Espectro de micro Raman de las muestras crecidas: (a) ZnO; (b) ZnO:Mn; (c) ZnO:Cu; (d) ZnO calcinado en O₂; (e) ZnO calcinado en H₂.

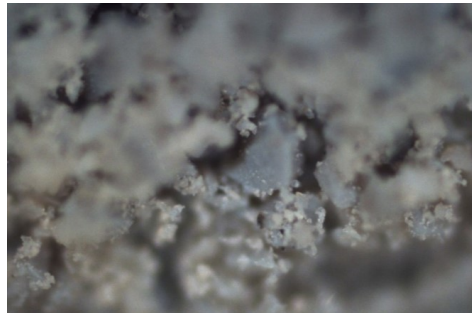


Figura 3.6: Fotografía del polvo sintetizado de ZnO calcinado en H₂.

3.3. Absorbancia UV/vis

Los experimentos de absorbancia UV/vis son parte importante del estudio de las propiedades ópticas de las muestras. Para realizar las mediciones, se suspendieron pequeñas cantidades (del orden de miligramos) de polvos de las muestras en etanol. Los resultados se presentan en la Fig. 3.7. Todos los espectros obtenidos son espectros típicos de absorción de nanopartículas de ZnO [24–31], con el borde de absorción en el rango UV, comportamiento esperable debido a que el ZnO tiene su gap en esa misma región, y además es transparente en el visible.

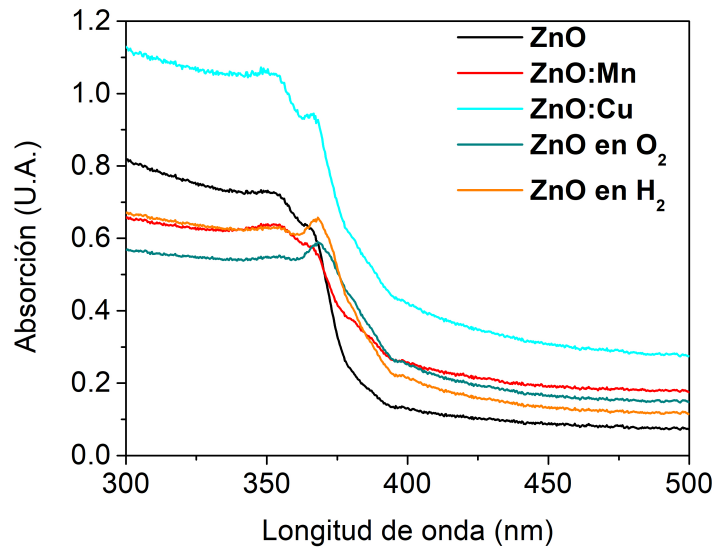


Figura 3.7: Espectros de absorción UV-vis de las cinco muestras.

Los resultados se presentan en la Fig. 3.8. En todos los casos, se observa una disminución del gap, correspondiente con el corrimiento hacia el rojo de la banda UV de fotoluminiscencia, estudiado en dicha sección. En el caso de ZnO:Mn, este corrimiento hacia el rojo ha sido explicado mediante la interacción de intercambio entre electrones d de los iones de Mn^{2+} y los electrones sp de la banda de valencia y la banda de conducción, que lleva a modificaciones de las bandas de energía, disminuyendo el gap como resultado [25]. Sin embargo, se han reportado tanto aumentos como disminuciones en el gap, para distintos métodos de síntesis y concentraciones de Mn^{2+} [24–31]. Para poder llegar a conclusiones más definitivas, se requieren experimentos más controlados. En cuanto a la muestra de ZnO:Cu, también se reportan diversos resultados, observándose tanto aumentos como disminuciones del gap [32–35]. El corrimiento hacia el rojo puede explicarse mediante la creación de nuevos estados energéticos

dentro de la banda prohibida, debido a la incorporación del Cu^{2+} a la red. De manera similar al caso del Mn^{2+} , se ha propuesto como explicación teórica de este corrimiento hacia el rojo, la interacción de intercambio entre electrones s, p y d [34].

Para estimar el gap óptico de las muestras, se utilizó la ecuación 2.1 junto con las mediciones realizadas.

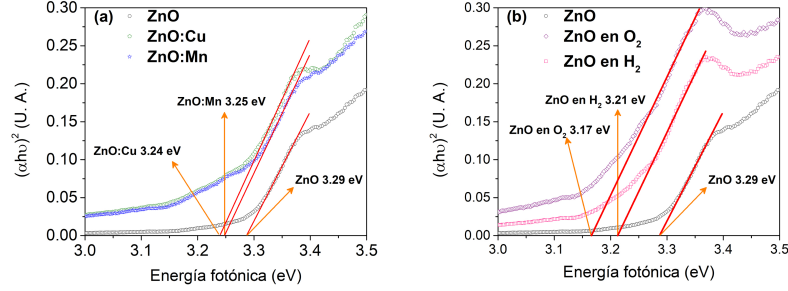


Figura 3.8: Estimaciones del gap óptico calculado para ZnO y (a) ZnO:Cu, ZnO:Mn; (b) ZnO calcinado en O_2 , ZnO calcinado en H_2 .

En el caso de las muestras calcinadas, en principio, la disminución del gap no debería deberse a la presencia de nuevos elementos. Los procesos de calcinado pueden afectar de manera notable la presencia de defectos en la estructura de las muestras. La disminución del gap, entonces, está relacionada con la introducción de nuevos defectos durante los procesos de calcinado. Esto se evidencia, además, en el gran aumento de intensidad de la banda visible del espectro de PL correspondiente a estas muestras, tal como se observará y discutirá más adelante.

3.4. Fotoluminiscencia

Esta sección se divide en cuatro partes, con el objetivo de presentar los resultados de fotoluminiscencia obtenidos de manera progresiva. Primero, se exhibe un estudio preliminar en el que se compara la fotoluminiscencia de sistemas de micro y nanopartículas. De allí se desprende parte de la motivación de orientar este trabajo exclusivamente a sistemas en la escala nanométrica. En la segunda parte, se presentan las mediciones de fotoluminiscencia en aire de las distintas muestras de ZnO sintetizados, comparando entre sistemas de pocas y muchas nanopartículas. En la tercera parte, se estudia más en detalle el espectro de fotoluminiscencia de las muestras con muchas nanopartículas, y se atribuye el origen de las diferentes emisiones

a varios mecanismos de recombinación. Por último, se examina la respuesta de estos sistemas a la presencia de alcoholes en su atmósfera circundante.

3.4.1. Sistemas de micropartículas vs nanopartículas en presencia de vapores de alcoholes

Como primera instancia, se partió estudiando la fotoluminiscencia de sistemas de nanopartículas de ZnO. Para ello, se buscó replicar resultados de un trabajo previo [17] en el cual se analizó la respuesta de fotoluminiscencia de sistemas de nanopartículas de ZnO depositadas sobre un sustrato de Si, según el número de deposiciones realizadas y en presencia de vapor de etanol en la atmósfera circundante a la muestra. Además, para profundizar, se evaluó la respuesta de fotoluminiscencia ante la presencia de vapores de distintos alcoholes – metanol e isopropanol, además de etanol.

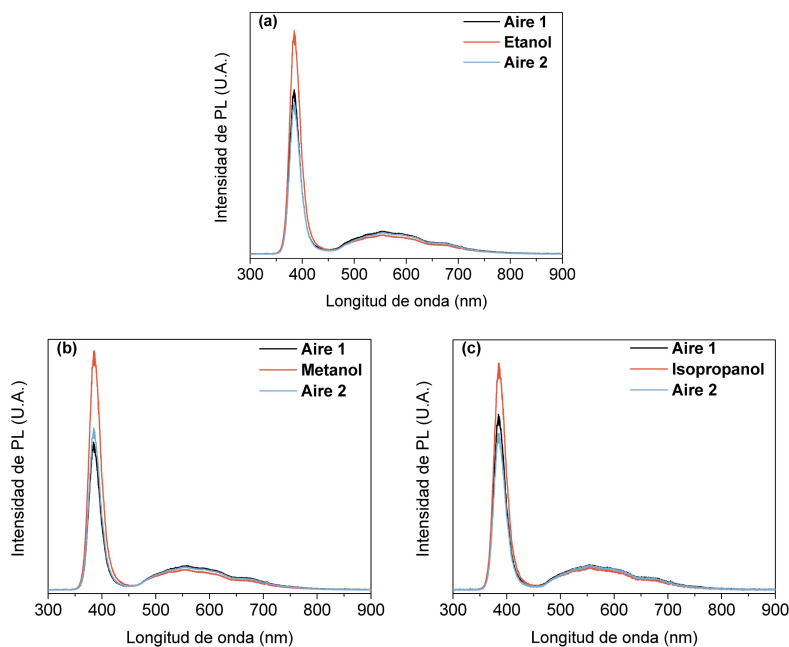


Figura 3.9: Espectros de fotoluminiscencia del sistema de nanopartículas de ZnO bajo la influencia de distintos alcoholes. (a) Etanol; (b) Metanol; (c) Isopropanol.

Las muestras se prepararon depositando nanopartículas de ZnO (Fig. 3.1 de la sección de SEM) en sustratos de silicio. Para ello, se suspendió 7.8 mg de material en 1 ml de etanol y se hizo sonicar durante 30 minutos. Una vez completado este proceso, se realizaron deposiciones sobre un sustrato de silicio utilizando una pipeta para realizar extracciones de a 10 μ l, y

dejando secar en un horno a ~ 125 °C durante 5 minutos luego de cada deposición. En total, se realizaron 16 deposiciones.

En la Fig. 3.9 se presentan los resultados, graficando la señal de fotoluminiscencia antes (Aire 1), durante (Etanol/ Metanol/ Isopropanol) y después (Aire 2) de exponer la muestra a pequeñas cantidades de vapores de alcohol.

Lo primero a destacar es el espectro de fotoluminiscencia en aire, antes de exponer la muestra a vapor de alcohol (Aire 1). Se observa que, para el número de deposiciones realizadas, el pico UV sufre un corrimiento aparente hacia el rojo respecto a muestras con menor número de deposiciones [17]. Esto ha sido explicado planteando que, al realizar deposiciones de material de manera sucesiva, empiezan a tomar importancia mecanismos de fotoluminiscencia distintos a los presentes en muestras con pocas deposiciones de material. Uno de ellos es la auto absorción de fotones emitidos. La luz emitida en capas profundas de la muestra es parcialmente reabsorbida por capas superiores, y, como el ZnO es transparente en el visible, esto solo ocurre para fotones con energía en el UV. Esto resulta en un corrimiento aparente del pico UV hacia el rojo, porque los fotones con energía ligeramente menor no sufren reabsorción y toman un rol más protagónico en cuanto al espectro observado.

Lo segundo a destacar es la respuesta de fotoluminiscencia de la muestra durante su exposición a los vapores de alcohol. En [17], se ha propuesto que los estados energéticos superficiales en las nanopartículas y los estados interfaciales entre nanopartículas juegan un rol importante en la fotoluminiscencia en muestras con varias deposiciones de material. Se ha propuesto que estos estados, combinados con la posible difusión de excitones a lo largo de la red de nanopartículas, lleva a canales de recombinación no radiativa. Este comportamiento es más evidente a medida que la red crece, es decir, a medida que se realizan más deposiciones. Para evaluar esto, se realizaron mediciones de fotoluminiscencia en muestras cuya atmósfera circundante es rica en vapor de etanol. Bajo estas condiciones, se observó un aumento en la intensidad de la banda UV y una disminución en la intensidad de la banda visible, y que además esta influencia del etanol crece con el número de deposiciones. Ante la presencia de etanol, la cantidad de oxígeno atmosférico en la superficie de la muestra disminuye. Además, la naturaleza reductora del etanol resulta en una inyección de electrones en la banda de conducción del ZnO [28, 29]. Según las observaciones experimentales, se ha propuesto que estos electrones son atrapados en estados superficiales o interfaciales entre nanopartículas, generando así una pasivación que inhibe la recombinación a través de trampas superficiales.

Así, se desfavorecen tanto la radiación no radiativa como la emisión en el visible, mientras que se favorece la emisión excitónica, resultando en un notable aumento en la proporción de emisión UV/vis.

Los resultados presentados en la Fig. 3.9a coinciden con los reportados. Para profundizar el estudio, se repitió la experiencia empleando vapores de metanol e isopropanol, por una parte, y utilizando muestras de micropartículas por otra parte. Como es de esperarse, la similitud entre los tres vapores de alcoholes lleva a resultados muy parecidos.

Es interesante analizar el caso de las micropartículas, presentadas en la Fig. 3.4 de la sección de SEM. Se espera poder explicar las observaciones con los mismos mecanismos detallados más arriba. Pero, en este caso, hay dos cuestiones que cambian, principalmente. Primero, para dos muestras de igual masa del mismo material, aquella cuyos constituyentes sean de menor tamaño tendrá mayor superficie total. Es decir, las muestras de micropartículas tendrán menor relación superficie/ volumen que las muestras de nanopartículas. Por otra parte, al tener partículas de mayor tamaño, las barreras de potencial entre partículas, y por ende los estados interfaciales micropartícula/micropartícula, también se ven afectados.

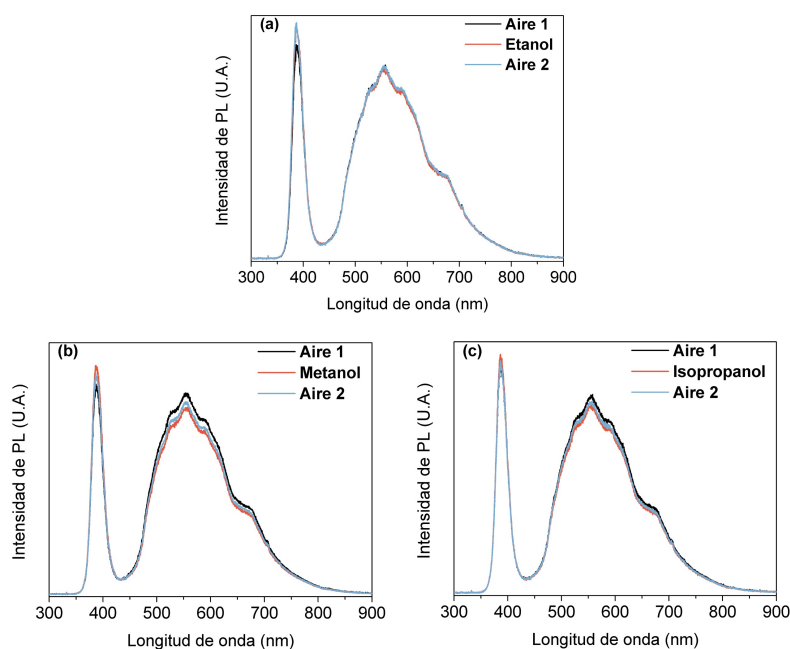


Figura 3.10: Espectros de fotoluminiscencia del sistema de micropartículas de ZnO bajo la influencia de distintos alcoholes. (a) Etanol; (b) Metanol; (c) Isopropanol.

Los resultados de los experimentos de fotoluminiscencia, en aire atmosférico y bajo la

influencia de vapores de alcohol, se plasman en la Fig. 3.10. Se observa que, en todos los casos, la presencia de alcoholes tiene una influencia medible, pero pequeña. Esto se puede explicar teniendo en cuenta distintos factores. Primero, al tenerse esta vez partículas de mucho mayor tamaño, la relación superficie/volumen disminuye notablemente. Segundo, el aumento de las barreras de potencial podría implicar una disminución de estados interfaciales. Se puede pensar que, si bien los alcoholes inyectan electrones en la banda de conducción del sistema, la influencia de trampas, estados superficiales y estados de interfaz partícula/partícula no es tan importante en el caso de micropartículas como en el caso de nanopartículas. Por lo tanto, la influencia de los alcoholes es apreciable y sí aumenta la emisión UV porque sí se inhiben canales de recombinación no excitónicos, pero es mucho menos marcado que en el caso de nanopartículas.

Los resultados de esta sección muestran que el caso de sistemas nanoparticulados es de mucho mayor interés, pues su fuerte respuesta ante la presencia de alcoholes abre las puertas a múltiples aplicaciones. Además, viendo que los tres alcoholes empleados dan resultados muy similares, se utilizará únicamente etanol.

3.4.2. Sistemas de pocas vs muchas nanopartículas

Partiendo de los resultados de la sección anterior, en la presente se estudia la fotoluminiscencia de varios sistemas de nanopartículas: ZnO, ZnO:Mn, ZnO:Cu (en ambos casos, 1 % nominal), ZnO calcinado en O₂, y ZnO calcinado en H₂. Se compara el espectro de fotoluminiscencia de las muestras para distintos números de deposiciones en sustratos de silicio. Las muestras a utilizar son las estudiadas en la sección anterior (SEM). Para los experimentos de fotoluminiscencia, se suspendió 7.8 mg de cada polvo en 1 ml de etanol, se dejó sonicar durante 30 minutos, y luego se realizaron deposiciones sobre sustratos de silicio utilizando una pipeta para hacer extracciones de a 10 μ l, y dejando secar en un horno a $\sim$ 125 °C durante 5 minutos luego de cada deposición. Inicialmente, para poner a prueba los mecanismos discutidos en la subsección anterior, se realizaron 20 y 60 deposiciones para cada muestra.

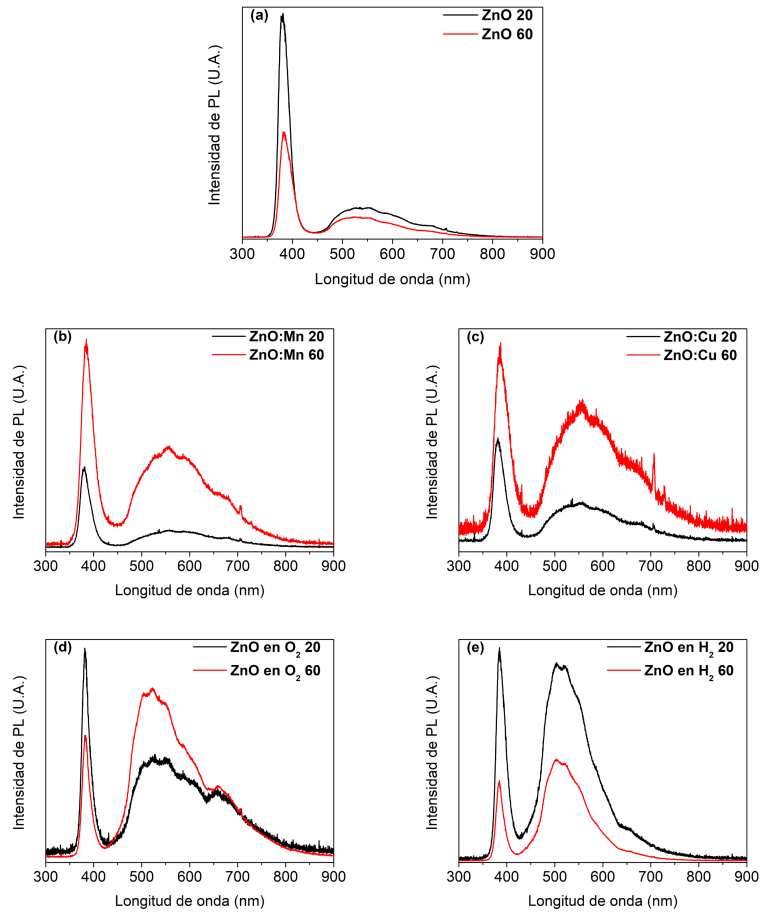


Figura 3.11: Espectros de fotoluminiscencia de las distintas muestras, para 20 y 60 deposiciones, normalizados según intensidad máxima. (a) ZnO; (b) ZnO:Mn; (c) ZnO:Cu; (d) ZnO calcinado en O_2 ; (e) ZnO calcinado en H_2

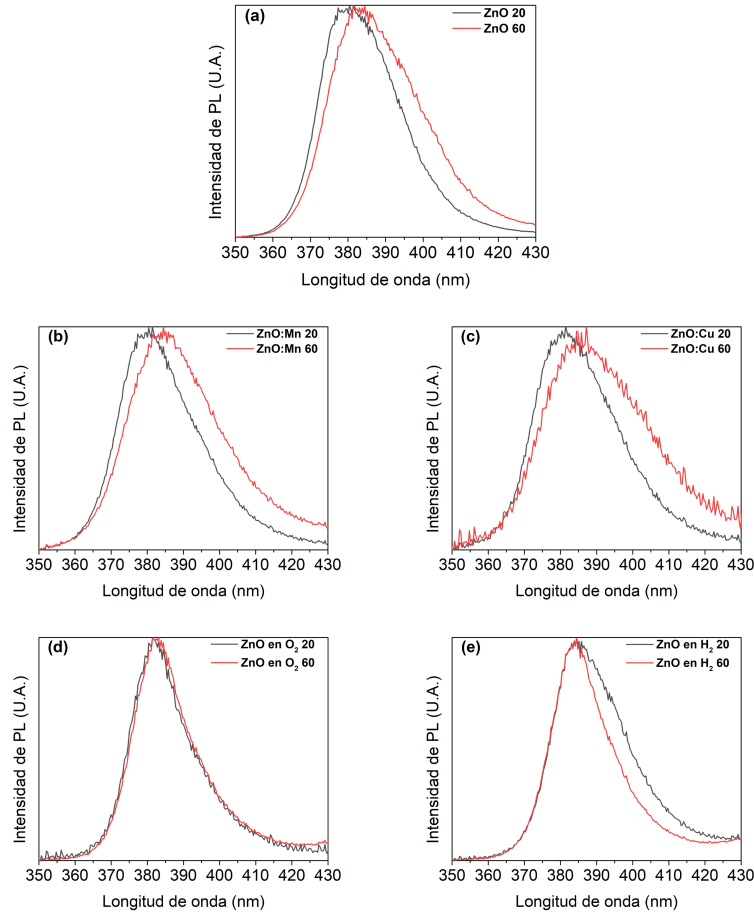


Figura 3.12: Comparación de picos UV de los espectros de fotoluminiscencia de las diferentes muestras, para 20 y 60 deposiciones. (a) ZnO; (b) ZnO:Mn; (c) ZnO:Cu; (d) ZnO calcinado en O_2 ; (e) ZnO calcinado en H_2

En la Fig. 3.11 se presentan los espectros de fotoluminiscencia correspondientes a las distintas muestras, comparando entre 20 y 60 deposiciones. En todos los casos se observa que, al aumentar el número de deposiciones, disminuye la relación entre máximos de emisión UV/vis, en correspondencia con los fenómenos de auto absorción y difusión de fotoportadores discutidos en la subsección anterior. Esta disminución se expone en la Tabla 3.2. Se observa en la Fig. 3.12 que, además, debido a estos mismos fenómenos, el pico de emisión UV sufre leves corrimientos aparentes hacia el rojo en los casos ZnO, ZnO:Mn y ZnO:Cu al aumentar el número de capas. En los casos de ZnO calcinado en O_2 y ZnO calcinado en H_2 , no se observa corrimiento. Esto podría deberse a que, para estas muestras, 20 capas son suficientes para alcanzar el límite de este efecto. Siguiendo la misma lógica, se puede explicar por qué

los corrimientos son tan leves para las demás muestras, a pesar de triplicar el número de deposiciones. Se destaca que, particularmente en las muestras de ZnO calcinado, las emisiones en el visible pasan a dominar en intensidad en el caso de 60 capas.

El efecto de auto absorción tiene mayor influencia en las muestras de 60 capas que en las de 20 capas. Debido a esto, las muestras de 60 capas responden mejor a la presencia de etanol en su atmosfera circundante, y, por lo tanto, en lo que resta del trabajo se utilizarán muestras de 60 capas únicamente.

Muestra vs tasa UV/vis	20 capas	60 capas	Cambio porcentual (nm)
(a) ZnO	7.2	4.1	-67 %
(b) ZnO:Mn	4.0	2.0	-50 %
(c) ZnO:Cu	2.3	1.3	-58 %
(d) ZnO en O ₂	2.0	0.7	-37 %
(e) ZnO en H ₂	1.1	0.8	-74 %

Cuadro 3.2: variación de la relación de intensidades del máximo UV y del máximo visible.

3.4.3. Componentes de los espectros de fotoluminiscencia

A continuación, se procede con un estudio detallado de los espectros de fotoluminiscencia de cada una de las muestras.

En la Fig. 3.13 se presentan los espectros de fotoluminiscencia de cada una de las muestras, contrastando con el espectro de la muestra de ZnO como referencia. La referencia, al igual que las demás mediciones, se toma en aire atmosférico. Inmediatamente se observan, para todos los casos, las dos bandas características del ZnO: una en la región UV, debido a réplicas fonónicas resultantes de procesos de aniquilación excitónica, y otra en la región visible, debido a estados energéticos generados por la presencia de defectos en la estructura del material. Los principales son vacancias de zinc, vacancias de oxígeno, e intersticiales de oxígeno, que generan estados energéticos dentro de la banda prohibida, que pueden ubicarse en las cercanías de la banda de valencia o de la banda de conducción. De esta forma, surgen nuevas rutas de recombinación, pero de menor energía que la recombinación banda a banda. Viendo la figura, lo primero que llama la atención es el gran aumento de intensidad de la banda visible en las muestras de ZnO calcinado en O₂ y ZnO calcinado en H₂. Esto podría sugerir la formación de

grandes cantidades de defectos durante los procesos de calcinado. Hay que recordar que este tipo de comparación, aun siendo cualitativa, es válida porque las muestras fueron crecidas en condiciones que buscan asegurar el mismo número de nanopartículas en todos los casos. De esta forma, se evita que el efecto de auto absorción lleve a conclusiones erróneas. Por ejemplo, si de una misma muestra se separan dos grupos de diferentes cantidades de nanopartículas y se estudia su fotoluminiscencia, se observarán diferencias en los espectros.

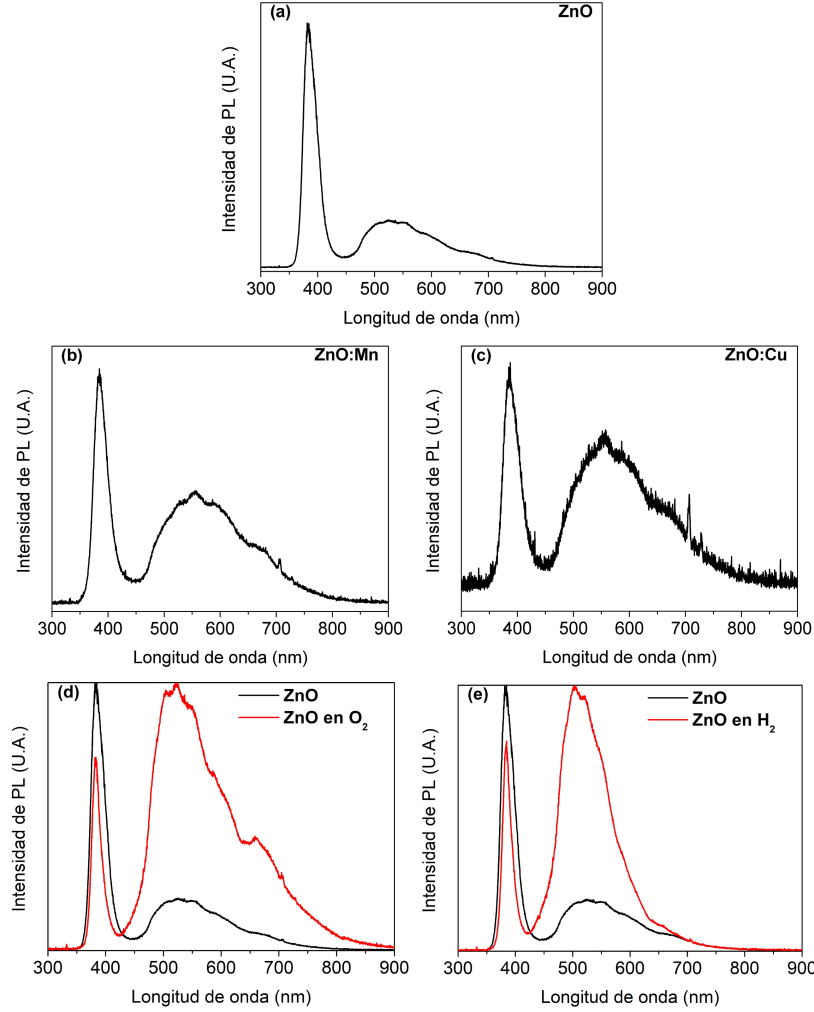


Figura 3.13: Espectros de fotoluminiscencia de las distintas muestras, normalizados, comparados con la muestra de ZnO. (a) ZnO; (b) ZnO:Mn; (c) ZnO:Cu; (d) ZnO calcinado en O_2 ; (e) ZnO calcinado en H_2 .

Es sabido que, a temperatura ambiente, la fotoluminiscencia UV del ZnO está dominada por las réplicas de fonones ópticos longitudinales, producidas por los procesos de aniquilación

de excitones [36]. Generalmente, el máximo de intensidad se encuentra cerca de la primera réplica, FX-1LO, con la segunda replica, FX-2LO, teniendo levemente menor energía. A temperatura ambiente, sus líneas de emisión se ensanchan debido a la energía térmica, y dan como resultado una curva de fotoluminiscencia asimétrica. La energía de los fonones ópticos longitudinales es $\hbar\omega_{LO} \approx 72\text{meV}$, por lo que esta es la separación esperada (aproximadamente) entre los picos correspondientes a ambas réplicas [18, 36]. A temperaturas mayores a ~ 250 K, las réplicas de fonones ópticos longitudinales no pueden apreciarse en el espectro a simple vista [10], por lo cual usualmente se procede a descomponer el espectro de fotoluminiscencia en sus componentes gaussianas para estimar la posición de dichos máximos. En los sistemas en estudio en este trabajo ese proceso se vuelve poco claro debido al efecto que tiene el número de deposiciones realizadas en el espectro de fotoluminiscencia del sistema. Como ejemplo, en la Fig. 3.14 se realiza la descomposición en componentes gaussianas de las muestras de la emisión UV observada para las muestras de ZnO de 20 (a) y 60 (b) capas. Para empezar, se supone que las líneas azules corresponden a FX-1LO y las celestes a FX-2LO. Las líneas naranjas corresponden a picos que pueden estar dados por recombinaciones entre estados de defectos poco y muy profundos, pero no son relevantes para este análisis. En el caso (a), los picos están centrados en ~ 375 nm y ~ 383 nm, mientras que en el caso (b), en ~ 380 nm y ~ 390 nm respectivamente. Se observa un corrimiento hacia el rojo, debido al mayor número de capas. La diferencia energética entre estos picos debería ser igual a la energía de los fonones ópticos longitudinales; calculando, se obtienen (a) 66.12 meV y (b) 83.92 meV respectivamente, valores razonablemente cercanos al valor de referencia $\hbar\omega_{LO} \approx 72\text{meV}$. Al tratarse de muestras preparadas con deposiciones del mismo producto, las energías correspondientes a las réplicas deberían ser iguales en ambos casos, esto es, los picos deberían estar centrados en los mismos valores para ambas muestras. Sin embargo, esto no es lo observado, debido a los efectos previamente discutidos de la cantidad de deposiciones realizadas al preparar las muestras. Además de todo esto, hay que tener en cuenta que, si bien a temperatura ambiente la banda UV está conformada principalmente por la recombinación de excitones libres (FX) y sus réplicas de fonones ópticos longitudinales (LO), también entran en juego excitones ligados a donores neutrales (D^0X), pares donador aceptor (DAP) y excitones ligados a aceptores (A^0X) [37–39], en especial para las muestras dopadas y calcinadas. En definitiva, es difícil llegar a conclusiones detalladas sobre la banda UV del espectro de fotoluminiscencia de las muestras presentes. Aun así, el objetivo principal del trabajo es estudiar la respuesta total

del espectro ante la presencia de vapor de etanol en su atmósfera circundante, por lo cual se puede proceder sin mayores problemas.

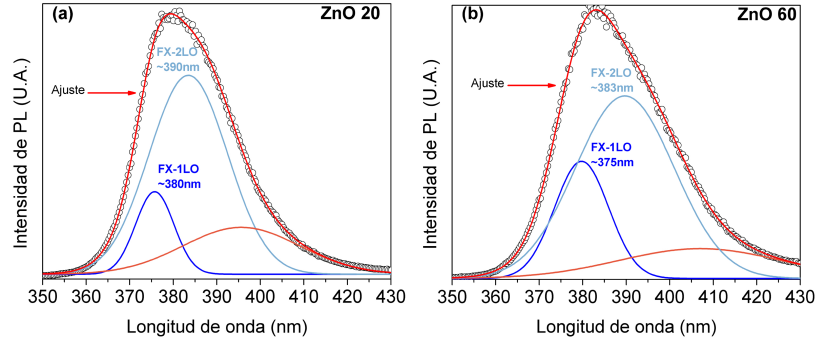


Figura 3.14: Ajuste gaussiano de las emisiones UV de las muestras de ZnO con 20 (a) y 60 (b) deposiciones.

La banda visible del espectro de fotoluminiscencia del ZnO ha sido t3pico de debate durante d3cadas. Distintos procesos de crecimiento llevan a una variedad de defectos puntuales en la red, como ser vacancias de ox3geno y de zinc (V_O y V_{Zn}), e intersticiales de ox3geno y de zinc (O_i e Zn_i). En la literatura, el origen de la banda visible ha sido atribuidos a m3s de un tipo de defecto sin llegar a un consenso definitivo.

En la Fig. 3.15, se compara la banda visible de los espectros de fotoluminiscencia obtenidos para las distintas muestras. Se muestran los espectros normalizados, para comparar sus formas, y sin normalizar, para comparar las intensidades relativas de emisi3n. Lo primero a notar, es que, en todos los casos, se observan m3ximos de intensidad entre ~ 500 nm y ~ 555 nm, que han sido atribuidos tanto a V_O como a Zn_i [40, 41]. En particular, muchos estudios se3alan a las V_O como principales responsables, pero est3 claro que entran en juego varios caminos de recombinaci3n radiativa que complejizan el espectro de fotoluminiscencia.

Antes de profundizar, es conveniente partir de un an3lisis cualitativo simple. Se supone que la incorporaci3n de dopantes al proceso de crecimiento o los procesos de calcinado pueden favorecer la generaci3n de ciertos tipos de defectos intr3nsecos del ZnO. Adem3s, la incorporaci3n de dopantes puede generar nuevos tipos de defectos, as3 como esfuerzos de tensi3n o compresi3n en la red [18]. La posici3n de los m3ximos para las distintas muestras est3 relacionada a la concentraci3n de distintos defectos, la cual lleva a mayor o menor tasa de recombinaci3n mediante distintos caminos, y como consecuencia a mayor o menor emisi3n para distintas longitudes de onda. En cuanto a las muestras dopadas, se observa que sus espectros

tienen prácticamente la misma forma, de lo cual se puede deducir que tanto el crecimiento de ZnO:Mn como ZnO:Cu (1 % nominal) mediante síntesis solvotermal, y con los parámetros de crecimiento empleados, produce efectos muy similares. La incorporación de Mn^{2+} y Cu^{2+} puede incidir en la densidad de defectos puntuales. Por ejemplo, observando la Fig.13, se ve que en caso de las muestras dopadas la contribución cerca de 500 nm (banda verde) es menor que en el caso de ZnO. Por otra parte, los átomos de estos dopantes pueden actuar como sitios de recombinación, introduciendo estados energéticos en la banda prohibida. Además, pueden estabilizar defectos puntuales a través de la formación de complejos. El cambio observado en el espectro de fotoluminiscencia, debido a los dopantes, está dado entonces por la competencia de estos fenómenos: por un lado, los defectos y estados generados dentro de la banda prohibida dan lugar a un aumento de emisiones visibles; por otro lado, la estabilización o pasivación de defectos da lugar a una disminución de emisiones visibles. El efecto neto estará dado según cuál fenómeno predomine.

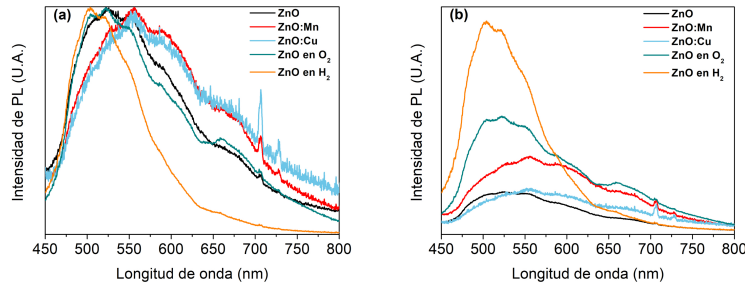


Figura 3.15: Bandas visibles de los espectros de fotoluminiscencia obtenidos (a) normalizados (b) sin normalizar.

Los espectros de las muestras calcinadas, por su parte, tienen formas comparables al espectro del ZnO, en especial el correspondiente a la muestra calcinada en O₂. El espectro de la muestra calcinada en H₂ muestra una importante disminución de intensidad luego de alcanzar su máximo. Es decir, la concentración de defectos asociados al máximo de emisión es mucho mayor que la de los defectos asociados a emisiones menos energéticas (mayores longitudes de onda).

Para entrar más en detalle, se analizan los espectros de manera individual, presentados en la Fig. 3.16. Con este objetivo, las bandas visibles de los espectros de las distintas muestras se descompusieron en sus componentes Gaussianas, suponiendo tres componentes principales: verde, amarilla y naranja. La Tabla 3.3 resume los resultados obtenidos de esta

descomposición. Cabe aclarar que los colores asignados a cada pico no necesariamente son una correspondencia exacta con las longitudes de onda tradicionalmente asignadas a los colores, sino más bien una forma de analizar las distintas fuentes de emisión de manera más ordenada.

Muestra vs posición del pico	Verde	Amarillo	Naranja
(a) ZnO	496 nm	532 nm	608 nm
(b) ZnO:Mn	508 nm	577 nm	-677 nm
(c) ZnO:Cu	509 nm	568 nm	669 nm
(d) ZnO en O ₂	496 nm	533 nm	626 nm
(e) ZnO en H ₂	493 nm	522 nm	554 nm

Cuadro 3.3: posiciones de los picos de las distintas componentes visibles de fotoluminiscencia de las muestras.

En el caso del espectro (a), correspondiente a la muestra de ZnO, las componentes del espectro tienen sus máximos en 496 nm, 532 nm y 608 nm respectivamente. Cada componente, a su vez, es producto de contribuciones de emisiones provenientes de diferentes canales de recombinación. En la literatura, para una amplia variedad de muestras y situaciones experimentales, se han propuesto distintos mecanismos. La banda verde ha sido atribuida a V_{Zn} y V_O , principalmente [37, 40, 41]. Además, estos defectos tienden a concentrarse en la superficie de las nanoestructuras (nuevamente se aprecia la importancia de la relación entre superficie y volumen) y su energía de formación es la más baja de todos los defectos puntuales [42]. Por su parte, la banda amarilla ha sido asociada a V_O e O_i [37, 43]. Por último, para la banda naranja, las emisiones observadas en este rango se han atribuido a O_i , V_O y Zn_i [37, 43, 44].

Los espectros (b) y (c), correspondientes a las muestras de ZnO:Mn y ZnO:Cu respectivamente, presentan formas y características muy similares. Se observa un corrimiento hacia el rojo en comparación a la muestra de ZnO, lo que sugiere un aumento en la concentración de defectos, en especial aquellos responsables de emisiones amarillas y naranjas. Es importante recordar que, para diferentes métodos de crecimiento, parámetros de crecimiento, y concentraciones de dopantes, la generación de diferentes tipos de defectos se puede ver favorecida o inhibida. Por lo tanto, el corrimiento hacia el rojo observado en este caso no es generalizable a otras muestras (al menos no sin realizar un estudio mucho más profundo).

En cuanto a las muestras de ZnO calcinado en O₂ y ZnO calcinado en H₂, se sabe que, en principio, los procesos de calcinado no deberían resultar en la incorporación de otros elementos

a las nanopartículas (al menos no en cantidades significativas). En el caso de la muestra (d), ZnO calcinado en O_2 , se observa un espectro muy similar al de la muestra (a), ZnO. Esto implica que las proporciones entre los defectos responsables por las emisiones visibles deben ser similares. La muestra (e), de ZnO calcinado en H_2 , exhibe un estrechamiento de la banda visible; en particular, las emisiones naranjas son pequeñas en comparación a las verdes y amarillas. Esto sugiere una menor proporción de defectos asociados a este tipo de emisión.

Se ha reportado [37, 45] que el calcinado en O_2 resulta en aumentos de la intensidad de las emisiones visibles, tanto en la banda verde como en la banda amarilla. El proceso de calcinado lleva a la creación de V_{Zn} y O_i , cuya concentración es proporcional a la presión parcial de oxígeno durante el proceso (también depende de la temperatura). Hay que tener en cuenta que las muestras crecidas con diferentes técnicas y bajo diferentes condiciones tienen diferentes concentraciones de defectos. Por lo tanto, se pueden observar diferencias en la reacción de diferentes muestras ante el proceso de calcinado, incluso si las condiciones fueran idénticas. En cuanto al calcinado en H_2 , también se han reportado aumentos significativos de las emisiones visibles [45]. Esto se ha explicado argumentando que se crean V_O y Zn_i durante el proceso. Además, para temperaturas suficientemente altas, las moléculas de hidrogeno pueden difundir, removiendo oxígeno de la red y creando así V_O . Este proceso se vuelve más influyente en sistemas de partículas pequeñas, como en el caso de este trabajo, debido a que la relación superficie/volumen es grande, y el proceso de difusión se ve facilitado. Por último, también se ha reportado que el calcinado en H_2 a temperaturas elevadas puede resultar en la reducción de ZnO a zinc metálico, tal como lo reportado en la sección de Raman (Fig. 3.6).

Por último, hay que recordar que el análisis precedente se realizó utilizando las bandas visibles de los espectros de fotoluminiscencia normalizados. Es decir, si bien se puede sacar conclusiones sobre las proporciones de defectos y mecanismos de fotoluminiscencia, estas son resultado de un análisis semi cualitativo en el que se compara la intensidad de emisiones, dentro de la banda visible, para una misma muestra. O sea, no se comparó la respuesta de las muestras dopadas y calcinadas con la muestra de ZnO (a). Volviendo a la Fig. 3.11, se pueden realizar un par de observaciones adicionales. Primero, en todas las muestras se observa una disminución en la intensidad del pico UV, fuertemente marcada en los casos de ZnO:Cu (b) y ZnO calcinado en O_2 (c). Segundo, en todos los casos se observa un aumento de intensidad de la señal en la región visible, pequeño en la muestra de ZnO:Cu, marcado en las de ZnO:Mn y ZnO calcinado en O_2 , y muy marcado en la de ZnO calcinado en H_2 . Este comportamiento se

estudia a continuación, al evaluar cómo cambia la respuesta de las muestras al ser expuestas a vapor de etanol.

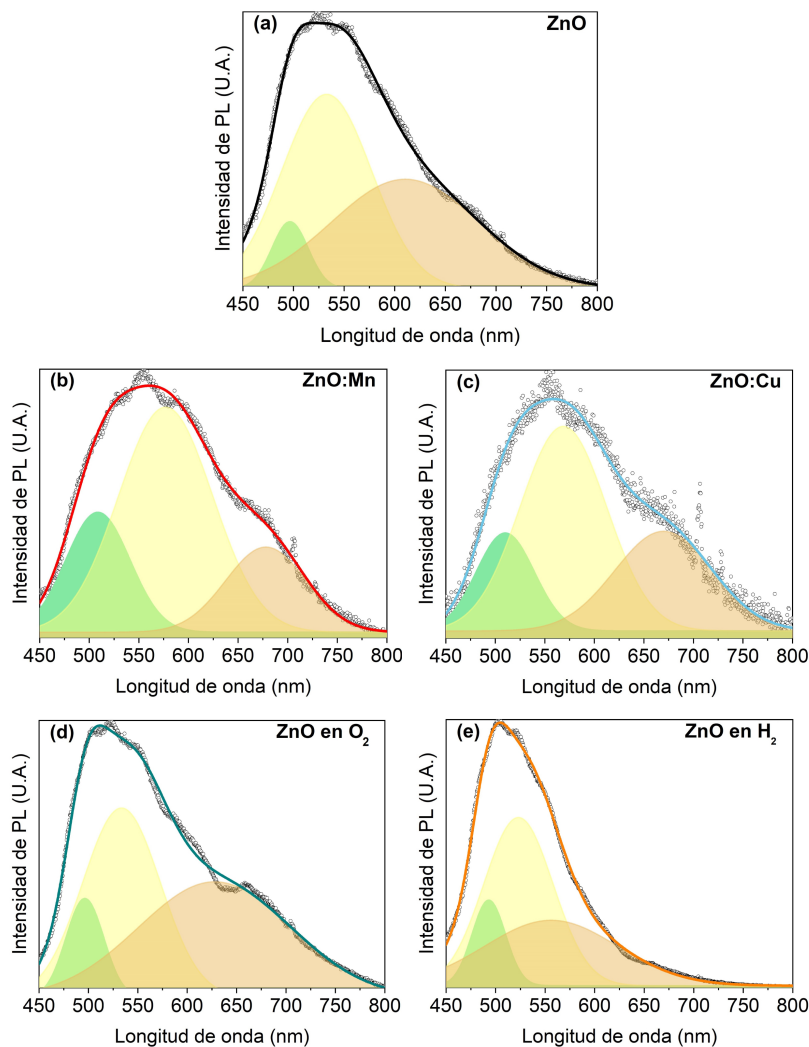


Figura 3.16: Bandas visibles de los espectros de fotoluminiscencia de (a) ZnO; (b) ZnO:Mn; (c) ZnO:Cu; (d) ZnO calcinado en O_2 ; (e) ZnO calcinado en H_2 .

3.4.4. Nanopartículas bajo la influencia de vapor de etanol

En la Fig. 3.17 se muestran los resultados de fotoluminiscencia obtenidos al exponer a las muestras a vapor de etanol durante 5 minutos. Para comparar, se incluyen además los espectros antes de la exposición (aire 1), y 3 minutos después de detener la exposición (aire 2).

Lo primero a notar es que, en todos los casos, el efecto del etanol sobre la intensidad de

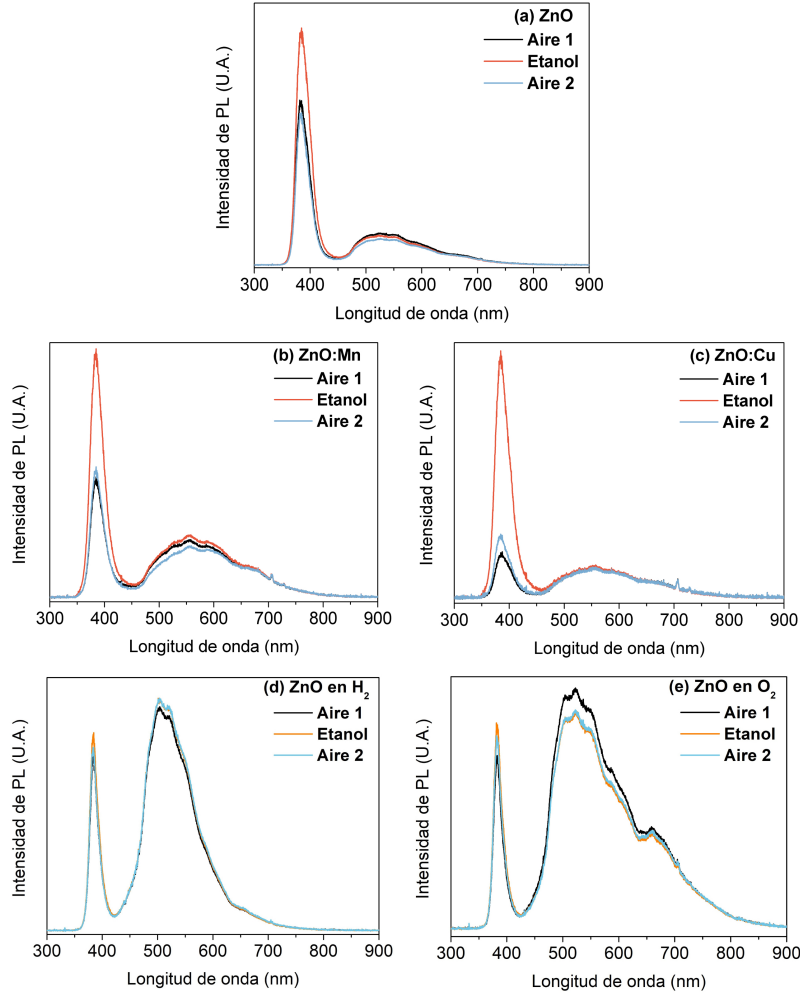


Figura 3.17: Espectros de fotoluminiscencia antes, durante y después de exponer las muestras a etanol. (a) ZnO; (b) ZnO:Mn; (c) ZnO:Cu; (d) ZnO calcinado en O_2 ; (e) ZnO calcinado en O_2 .

las emisiones es uniforme, para cada banda de emisión (UV y visible). En otras palabras, para cada banda, la forma del espectro no se ve modificada, solo su intensidad. Esto quiere decir que el efecto del etanol favorece o inhibe por igual a todos los mecanismos de recombinación dentro de una misma banda. Esto sugiere que el alcohol inyecta enormes cantidades de electrones. También es importante destacar que, tras detener la exposición de etanol, la respuesta de fotoluminiscencia tiende a retornar a su forma original.

Todas las muestras exhiben una mejora de la fotoluminiscencia UV al encontrarse expuestas a vapor de etanol. La fotoluminiscencia visible se ve inhibida en los casos (a), ZnO, y (d), ZnO calcinado en O_2 , comportamiento similar a lo reportado en [17], y se ve mejorada en los

casos (b), ZnO:Mn, y (e), ZnO calcinado en H_2 . La adsorción del vapor de etanol por parte de las nanopartículas lleva a reacciones que resultan en una inyección de electrones en la banda de conducción de las mismas. Los aumentos de intensidad observados se deben a que parte de los electrones inyectados recombinan de manera radiativa, mientras que las disminuciones podrían deberse a que parte de los electrones se ven atrapados en estados superficiales o interfaciales, bloqueando ciertos canales de recombinación. Este bloqueo solo involucra estados que energéticamente se encuentran dentro de la banda prohibida, por lo que solo se ven inhibidas las emisiones visibles.

Por último, las muestras de ZnO, ZnO:Mn y ZnO:Cu muestran un excelente aumento de emisiones UV durante la exposición a etanol. En particular, la muestra de ZnO:Cu exhibe unas ~ 7 veces mejor respuesta UV durante la exposición, mientras que su respuesta visible se mantiene constante. Esto, junto con el quenching observado para la banda UV en aire, en comparación con la muestra de ZnO, es señal indirecta de una importante presencia combinación no radiativa, que se ve pasivada gracias al efecto del etanol.

Capítulo 4

Conclusiones

- Se logró crecer micropartículas y nanopartículas de ZnO mediante síntesis hidrotermal y solvothermal respectivamente. Se observó la diferencia de tamaños y morfologías producto de variaciones en los parámetros de crecimiento.
- A partir de la incorporación de distintos precursores en el proceso de síntesis, se obtuvieron nanopartículas dopadas con manganeso y cobre.
- Se realizaron tratamientos térmicos, uno en atmósfera de O_2 y otro en atmósfera de H_2 , para evaluar el impacto de estos tratamientos en el espectro de fotoluminiscencia de las muestras; puntualmente en su respuesta a la presencia de vapores orgánicos.
- Las muestras fueron caracterizadas exitosamente según sus propiedades estructurales y ópticas mediante una variedad de técnicas experimentales: microscopía electrónica de barrido, espectroscopía Raman, absorbancia UV/vis y espectroscopia de fotoluminiscencia. Se observaron características esperables, típicas de muestras de este tipo según lo reportado en la literatura.
- Se comparó la fotoluminiscencia de sistemas de micropartículas y sistemas de nanopartículas, a través de la influencia de la presencia de vapores orgánicos (etanol, metanol e isopropanol) en la atmosfera circundante a las muestras. De esta manera, se puso en evidencia el rol fundamental que juega el tamaño de las partículas en los procesos de absorción y emisión. Se observó una respuesta mucho mayor en sistemas de nanopartículas, con lo cual se justifica que este trabajo se enfoque exclusivamente en sistemas de escala nanométrica. Además, se observaron respuestas muy similares para los tres vapores

puestos a prueba, y se decidió seguir adelante con etanol exclusivamente.

- Se comparó la fotoluminiscencia de sistemas con diferentes cantidades de nanopartículas. Se prepararon muestras mediante la deposición de nanopartículas suspendidas en etanol sobre sustratos de silicio. De esta manera, se prepararon muestras con 20 y 60 deposiciones. Se observó que el efecto de auto absorción es mucho mayor en sistemas de 60 capas. Esto implica que la respuesta ante la presencia de vapor de etanol también es mucho mayor en estos sistemas. Así se justifica la decisión de enfocar el resto del trabajo en dichas muestras.
- Se estudió la fotoluminiscencia de las muestras, tanto en el rango UV como en el visible. En todos los casos, se observaron espectros con características típicas, de acuerdo a lo reportado en la literatura. Se indagó sobre el origen de las distintas bandas de emisión, identificándose diferentes componentes que responden a ciertos tipos de defectos presentes en la estructura de las muestras.
- Se estudió la influencia de la incorporación de dopantes (Mn 1 %, Cu 1 %; ambos nominales) y de los procesos de calcinado en la fotoluminiscencia de las muestras, observándose variaciones importantes respecto de la muestra de ZnO en cuanto a la forma de los espectros de fotoluminiscencia y la proporción entre emisiones UV y visibles.
- Se realizaron experimentos de fotoluminiscencia con vapor de etanol en la atmósfera circundante a las muestras. El resultado para la muestra de ZnO fue el esperado, según las hipótesis basadas en lo reportado previamente en la literatura. Las muestras dopadas mostraron una respuesta notablemente mejor, en especial en el caso de la muestra de ZnO:Cu. Por su parte, la respuesta de las muestras calcinadas fue notablemente más débil.

4.1. Líneas de investigación futuras

A partir de los resultados de este trabajo, se proponen las siguientes ideas para trabajos futuros:

- Analizar cómo varía la respuesta de fotoluminiscencia según la concentración de vapor en la atmósfera circundante a la muestra. Este era uno de los objetivos del presente trabajo, pero no se pudo alcanzar debido a factores externos al mismo.

- Analizar cómo varía la respuesta de fotoluminiscencia, bajo la presencia de vapor de etanol, según la concentración de dopantes y para muestras que hayan sido sometidas a diferentes tratamientos térmicos.
- Realizar estudios similares para otros tipos de compuestos.
- Evaluar las potenciales aplicaciones de lo aquí reportado; por ejemplo, a la purificación de agua mediante fotocátalisis o a la fabricación de sensores de vapor de etanol que exploten la respuesta de fotoluminiscencia del ZnO ante la presencia del mismo.

Bibliografia

- [1] G Ali Mansoori and T.A.F. Soelaiman. Nanotechnology — an introduction for the standards community. *Journal of ASTM International*, 2:1–21, 06 2005.
- [2] Terry Tetley. Health effects of nanomaterials. *Biochemical Society transactions*, 35:527–31, 07 2007.
- [3] Arindam Malakar, Sushil Kanel, Chittaranjan Ray, Daniel Snow, and Mallikarjuna Nadagouda. Nanomaterials in the environment, human exposure pathway, and health effects: A review. *Science of The Total Environment*, page 143470, 11 2020.
- [4] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2004.
- [5] G H B Thompson. Semiconductor lasers and heterojunction leds. *Physics Bulletin*, 29(11):527, nov 1978.
- [6] V. Pokropivny and V. Skorokhod. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Materials Science and Engineering: C*, 27:990–993, 09 2007.
- [7] Ü Özgür, Yahya Alivov, Chunli Liu, Ali Teke, Michael Reshchikov, Seydi Dogan, V. Avrutin, Seong-Jun Cho, and H. Morkoç. A comprehensive review of zno materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98:041301–041301, 08 2005.
- [8] C. Klingshirn. Zno: From basics towards applications. *physica status solidi (b)*, 244:3027–3073, 09 2007.
- [9] Michał Borysiewicz. Zno as a functional material, a review. *Crystals*, 9:505, 09 2019.
- [10] Aleksandra Djurišić and Yu Leung. Optical properties of zno nanostructures. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2:944–61, 09 2006.

- [11] Y.K. Fang and J.J. Lee. A tin oxide thin film sensor with high ethanol sensitivity. *Thin Solid Films*, 169(1):51–56, 1989.
- [12] B.Bhooloka Rao. Zinc oxide ceramic semi-conductor gas sensor for ethanol vapour. *Materials Chemistry and Physics*, 64:62–65, 03 2000.
- [13] Nirmalkumar Patel and V.s Vaishnav. Indium tin oxide (ito) thin film gas sensor for detection of methanol at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 96:180–189, 11 2003.
- [14] Niyom Hongstith, C. Viriyaworasakul, P. Mangkorntong, N. Mangkorntong, and S. Choo-pun. Ethanol sensor based on zno and au-doped zno nanowires. *Ceramics International*, 34:823–826, 05 2008.
- [15] P. Sahay and Rajarshi Nath. Al-doped zno thin films as methanol sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134:654–659, 09 2008.
- [16] Ahmad Zoolfakar, Kay Latham, Jian Ou, Wojtek Wlodarski, Sivacarendran Balendhran, Serge Zhuiykov, Muhammad Ahmad, and Kourosh Kalantar-zadeh. Nanostructured copper oxides as ethanol vapour sensors. *Sensors and Actuators B Chemical*, 185:620–627, 08 2013.
- [17] Oscar Marin-Ramirez, Gustavo Grinblat, Monica Tirado, and David Comedi. Nonmonotonic excitation power dependence of the uv photoluminescence rate from large zno nanoparticle assemblies. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 26:100734, 04 2021.
- [18] Oscar Marin-Ramirez, Tania Soliz, Jorge Gutierrez, Monica Tirado, Carlos Figueroa, and David Comedi. Structural, optical and vibrational properties of zno:m (m=al³⁺ and sr²⁺) nano and micropowders grown by hydrothermal synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 789:56–65, 03 2019.
- [19] Oscar Marin-Ramirez, Nasly Gonzalez Lemus, Monica Tirado, and David Comedi. Effects of methanol on morphology and photoluminescence in solvothermal grown zno powders and zno on si. *Materials Letters*, 251:41–44, 05 2019.
- [20] Jacques I. Pankove. *Optical processes in semiconductors*. Courier Corporation, 1975.

- [21] Gang Xiong, Umapada Pal, and Jesús Serrano. Correlations among size, defects, and photoluminescence in zno nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 101:024317 – 024317, 02 2007.
- [22] Zhiguo Wang, X.T. Zu, Shengchen Zhu, and Lijun Wang. Green luminescence originates from surface defects in zno nanoparticles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 35:199–202, 10 2006.
- [23] Zohra Kayani, Farhat Saleemi, and Iffat Batool. Effect of calcination temperature on the properties of zno nanoparticles. *Applied Physics A*, 119, 02 2015.
- [24] Kezhen Qi, Xiaohan Xing, Mengyu Li, Qing Wang, Shu-yuan Liu, Huaxiang Lin, and Guangzhao Wang. Transition metal doped zno nanoparticles with enhanced photocatalytic and antibacterial performances: Experimental and dft studies. *Ceramics International*, 46, 09 2019.
- [25] Ozlem Bilgili. The effects of mn doping on the structural and optical properties of zno. *Acta Physica Polonica A*, 136:460–466, 09 2019.
- [26] Shahid Husain, Lila Alkhtaby, Emilia Giorgetti, Angela Zoppi, and Maurizio Muniz-Miranda. Effect of mn doping on structural and optical properties of sol gel derived zno nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 145:132, 01 2014.
- [27] Georgeta Voicu, Ovidiu Oprea, Bogdan Vasile, and Ecaterina Andronesu. Photoluminescence and photocatalytic activity of mn-doped zno nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 8:667, 04 2013.
- [28] A.S. Menon, Nandakumar Kalarikkal, and S. Thomas. Studies on structural and optical properties of zno and mn-doped zno nanopowders. *Indian J. NanoSci*, 1:16–24, 01 2013.
- [29] Mengstu Etay, Gebrekidan Tesfamariam, Gebretinsae Yeabyo Nigussie, and Tesfakiros Gebreab. Structural, optical, and photocatalytic activities of ag-doped and mn-doped zno nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2018:1–9, 09 2018.
- [30] Yao-Ming Hao, Shi-Yun Lou, Shao-Min Zhou, Rui-Jian Yuan, Gong-Yu Zhu, and Ning Li. Structural, optical, and magnetic studies of manganese-doped zinc oxide hierarchical microspheres by self-assembly of nanoparticles. *Nanoscale research letters*, 7:100, 02 2012.

- [31] Benze Wu, Jin Li, and Qiang Li. Preparation and photoluminescence behavior of mn-doped nano-zno. *Optik*, 188, 05 2019.
- [32] S. Muthukumaran and Gopalakrishnan Rengarajan. Structural, ftir and photoluminescence studies of cu doped zno nanopowders by co-precipitation method. *Optical Materials*, 34:1946–1953, 09 2012.
- [33] Mohua Chakraborty, Anima Ghosh, and Dr. Rajalingam Thangavel. Experimental and theoretical investigations of structural and optical properties of copper doped zno nano-rods. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 74:756–764, 06 2015.
- [34] R. Elilarassi and G. Chandrasekaran. Structural, optical and magnetic characterization of cu-doped zno nanoparticles synthesized using solid state reaction method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 21:1168–1173, 11 2010.
- [35] Sini Kuriakose, Biswarup Satpati, and Satyabrata Mohapatra. Highly efficient photocatalytic degradation of organic dyes by cu doped zno nanostructures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 08 2015.
- [36] Wenchün Shan, W. Walukiewicz, Joel Ager, K.M. Yu, H. Yuan, H. Xin, G. Cantwell, and J. Song. Nature of room-temperature photoluminescence in zno. *Applied Physics Letters*, 86:191911–191911, 05 2005.
- [37] Oscar Marin-Ramirez, Monica Tirado, Nicolás Budini, Edgar Mosquera Vargas, Carlos Figueroa, and David Comedi. Photoluminescence from c-axis oriented zno films synthesized by sol-gel with diethanolamine as chelating agent. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 56:59–65, 08 2016.
- [38] B. Meyer, H. Alves, D. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, Juergen Christen, A. Hoffmann, Martin Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, and Anna Rodina. Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in zno. *physica status solidi (b)*, 241:231 – 260, 02 2004.
- [39] Ü Özgür, Yahya Alivov, Chunli Liu, Ali Teke, Michael Reshchikov, Seydi Dogan, V. Avrutin, Seong-Jun Cho, and H. Morkoç. A comprehensive review of zno materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98:041301–041301, 08 2005.

- [40] YW Heo, D. Norton, and S. Pearton. Origin of green luminescence in zno thin film grown by molecular-beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 98:073502–073502, 10 2005.
- [41] Peter Murmu, Rueben Mendelsberg, John Kennedy, Damian Carder, B. Ruck, Andreas Markwitz, Roger Reeves, Piraviperumal Malar, and Thomas Osipowicz. Structural and photoluminescence properties of gd implanted zno single crystals. *Journal of Applied Physics*, 110:033534, 08 2011.
- [42] Ajaya Singh, Gautam Thool, Prakriti Bangal, Sakunthala Madhavendra, and Surya Singh. Low temperature mn doped zno nanorod array: Synthesis and its photoluminescence behavior. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53:9383–9390, 05 2014.
- [43] Magnus Willander, Omer Nur, Jamil Sadaf, Muhammad Israr Qadir, Zaman Saima, Ahmed Zainelabdin, Bano Nargis, and Hussain Ijaz. Luminescence from zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices. *Materials*, 3, 04 2010.
- [44] Vinod Kumar, H. Swart, Odireleng Ntwaeaborwa, R. Kroon, Jacobus Terblans, Samy Shaat, A. Mohammed, and Mart-Mari Duvenhage. Origin of the red emission in zinc oxide nanophosphors. *Materials Letters*, 101:57, 03 2013.
- [45] Xiang Liu, Wu Xiaohua, Hui Cao, and Renee Chang. Growth mechanism and properties of zno nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, 95:3141–3147, 01 2004.