

# Modulación del crecimiento de nanobarras hexagonales de ZnO mediante depósito atómico en capas y procesos hidrotérmicos

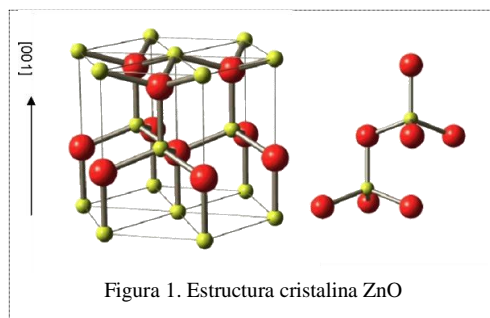
Ricardo Rangel<sup>1</sup>, José Luis Cervantes<sup>2</sup>, Verónica Cedeño<sup>2</sup>, Juan José Alvarado<sup>3</sup>

<sup>1</sup> División de estudios de posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de S.N.H., Morelia, Michoacán, México.

<sup>2</sup> Estudiante del programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química, División de estudios de posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de S.N.H., Morelia, Michoacán, México.

<sup>3</sup> Jefe del Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV-Unidad Mérida, Mérida Yucatán, México.

Desde mediados de los noventa existe un interés creciente en la industria electrónica por obtener dispositivos con dimensiones cada vez más pequeñas. Esto se ve reflejado en desarrollo de métodos de fabricación más rápidos y precisos. Las cuales se enfocan en obtener materiales con características particulares de tamaño y desempeño deseados. Esto ha favorecido la generación de todo un universo de nanomateriales, los cuales para ser considerados como tales, deberán al menos constar en una de sus dimensiones con valores entre entre 1 y 100 nm [1]. Las nanopartículas son estudiadas por grupos interdisciplinarios que se desempeñan en áreas como la química, física, biología y ciencia de los materiales, solo por mencionar algunas. Las nanoestructuras con una geometría estructural única pueden tener varias aplicaciones tecnológicas como la fabricación de micro y nano circuitos electrónicos, sensores, dispositivos piezoeléctricos, celdas de combustible para energía limpia, celdas solares, recubrimiento para pasivación de superficies contra desgaste, contra esfuerzo mecánico, corrosión y reacciones catalíticas. El óxido de Zinc (ZnO) no ha sido la excepción, el cual ha sido estudiado ampliamente desde la antigüedad. Se tienen registros alrededor del 500 a.c. que ya era implementado como bálsamo para los ojos y heridas abiertas, para el año 200 a.c. los romanos ya producían aleaciones de cobre y zinc [2]. Para el siglo XII en la India el óxido de zinc ya se producía de una forma muy elemental. También se tienen registros de que China, fue un gran productor de este óxido[3]. En 1920, sus aplicaciones semiconductoras se enfocaron para construir un aparato de radio, donde un alambre fino de cobre se ponía en contacto con puntos sensibles del cristal de ZnO. En tiempos más recientes, lo podemos encontrar como aditivo en: ungüentos antisépticos, cremas, pinturas, cosméticos, esmaltes cerámicos, vulcanización el caucho, productos de cuidado bucal, cintas para vendaje, filtros de cigarrillos, productos alimenticios. Todas las propiedades que presenta el ZnO se deben a la peculiaridad que posee su estructura cristalina, en la cual la diferencia de electronegatividad entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace; esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que sus átomos se encuentren suficientemente alejados [4]. Estas vacancias permiten transiciones electrónicas y recombinaciones que generan emisiones en el material, otorgándole excelentes propiedades electrónicas.



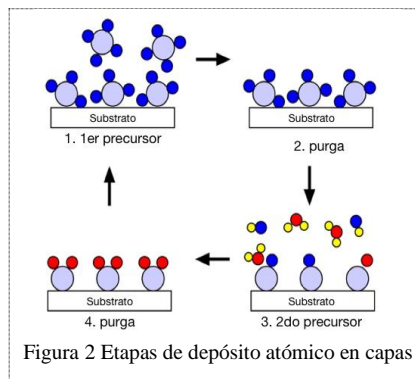
En la actualidad existen varias técnicas (métodos físicos y químicos) para preparar nanoestructuras como por ejemplo: el método de alta temperatura vapor-líquido-sólido, depósito por láser pulsado (PLD), depósito electroquímico en membranas porosas, crecimiento químico acuoso, depósito atómico en capas (ALD). Estas técnicas son empleadas en la fabricación de películas, nanotubos, nanoprismas y demás configuraciones a nivel nanométrico con el propósito de modular el crecimiento y las propiedades del material. Las síntesis que han destacado sobre las demás, son aquellas que permitan la construcción de un material muy preciso y reproducible. Los métodos mixtos permiten tener esta versatilidad, dentro de los cuales podemos mencionar al depósito atómico en capas, combinado posteriormente con la síntesis solvotérmica; técnica que posibilita obtener películas homogéneas, de dimensiones precisas y altamente reproducibles.

### Depósito por Capas Atómicas (ALD)

El depósito por capas atómicas o ALD (Atomic Layer Deposition) por sus siglas en inglés es un método alternativo del depósito de películas en fase gaseosa, basado en la reacción de la superficie hasta saturarla. A diferencia de las técnicas de depósito de vapor químico, en ALD los vapores de origen son pulsados en el reactor alternadamente, de uno en uno, separados por periodos de purga y evacuación. En cada paso se expone el precursor hasta saturar la superficie con una capa mono-molecular del mismo. Esto da como resultado un sistema de auto-limitación para el crecimiento de la película. Obteniendo características ventajosas como uniformidad, crecimiento a bajas temperaturas, con un espesor pequeño y preciso.

En el método de ALD, el crecimiento de la película se lleva a cabo de una manera cíclica dentro del reactor; donde tienen lugar miles de ciclos, lo cual es programando mediante un sistema de cómputo, automatizando esta metodología.. En el caso más simple, un ciclo consta de cuatro pasos:

1. Exposición del primer precursor
2. Purga de la cámara de reacción
3. Exposición del segundo precursor
4. Purga o evacuación.



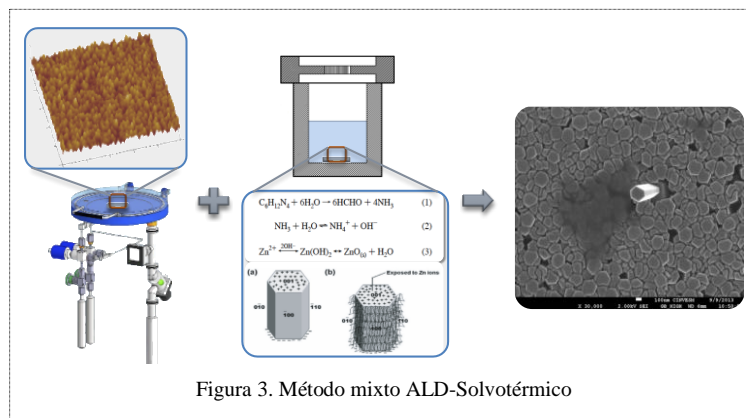
Este ciclo se repite tantas veces, como sea necesario hasta obtener el espesor deseado de la película.

### Síntesis Solvotérmica

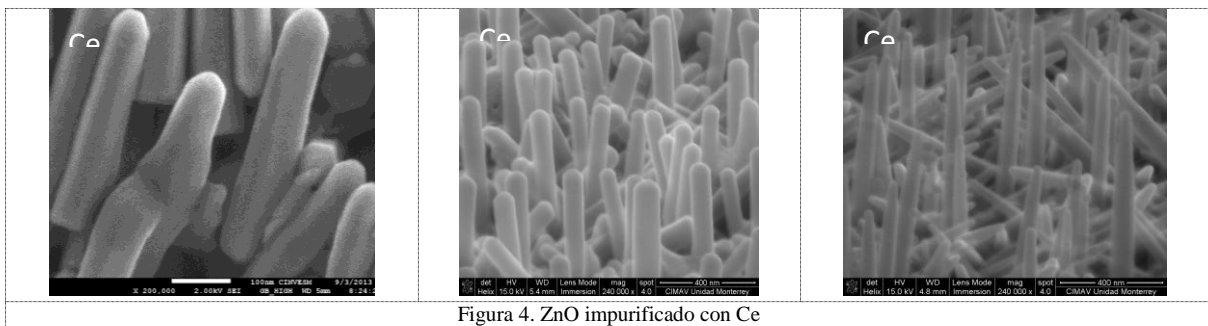
Con el nombre general de síntesis solvotérmica se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de “síntesis hidrotérmica”; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., y tenemos entonces que este procedimiento se nombra como síntesis solvotérmica.

La síntesis hidrotérmica se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar. Una característica distintiva de la síntesis hidrotérmica es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así lograr hacer reaccionar especies que son muy poco solubles en condiciones habituales [5]. Se ha acentuado en los últimos años un interés ascendente por preparar materiales constituidos por más de un componente, debido a las propiedades que en conjunto, éstos presentan. Típicamente las películas de ZnO tiene una conductividad baja ocasionado por su baja densidad de portadores de carga. Esta se puede aumentar mediante la impurificación de las películas con diversos elementos [6-7]. El esquema incluido en la Figura 3 provee una explicación gráfica de los pasos para producir una película de óxido de zinc, lo cual tiene lugar en el equipo de ALD (izquierda inferior) donde después de un número de ciclos se forma la película que corresponde a la imagen superior obtenida mediante microscopía de fuerza atómica.

En una segunda etapa, y en presencia de los precursores adecuados, mediada por la ocurrencia de las reacciones señaladas en la parte central del diagrama, tiene lugar dentro del reactor de micro ondas, un crecimiento de pequeñas nanobarras de ZnO. Esta superficie se forma como una estructura hexagonal orientada sobre el plano cristalográfico (100), dando lugar al crecimiento de barras que pueden poseer un ancho y longitud requerida, según se requiera. Estas características de control de tamaño y morfología son aplicables por ejemplo en el desarrollo de celdas solares.



En la figura 4 se muestran las imágenes de las nanoestructuras en forma de barras, con una forma superior hemiesférica; las cuales se prepararon empleando el método mixto de depósito atómico en capas, combinado con la síntesis solvotérmica, obtenido por nuestro grupo. En este caso, se ha llevado a cabo una impurificación de nanobarras con el elemento cerio, con la finalidad de lograr modificar sus propiedades fisicoquímicas. De manera paralela se logra modular, a su vez con su incorporación el valor banda prohibida del ZnO al preparar el compuesto  $Zn_{0.98}Ce_{0.02}O$ .



## Conclusiones

Es posible fabricar estructuras nanométricas crecidas epitaxialmente a través del método mixto ALD-Solvotérmico; con el que es posible obtener estructuras hexagonales tipo wurtzita con buena calidad cristalina, y si es requerido, pueden impurificarse con algunos elementos. También es posible lograr la síntesis de películas delgadas de gran calidad y con características adecuadas para aplicación en el campo de las celdas solares, sensores de gases. Así mismo, películas con propiedades ópticas específicas, buscando reducir los costos, fácilmente reproducibles; así como mejorar el rendimiento de las mismas.

## Agradecimientos.

Los autores agradecen el apoyo de la Red de Energía Solar número de proyecto 271615. Por su apoyo y colaboración a los técnicos académicos Wilian Cahuich, Dora Huerta, José Bante, Daniel Macías y Beatriz Heredia, adscritos al CINVESTAV-Unidad Mérida.

## Referencias

- [1] Guozhong Cao, Ying Wang. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Propierties, and Applications. World Scientific Publishing Co Pte Ltd. 04 Jun 2011. Singapure, Singapure. 2nd Revised Edition.
- [2] Paul T. Craddock. Zinc in classical antiquity, 2000 years of zinc and brass. London British Museum. 1990. ISBN 0861591240
- [3] J. S. Kharakwal and L. K. Gurjar. Zinc and Bass in Archeological Perspetive. Ancient Asia. Vol 1, 2006. 139-159.
- [4] S. K. Patra and P. Roy Chaudhuri. Pijus Kanti Samanta, "Green Photoluminescence from Chemically Synthesized Zinc Oxide Nanostructures.," *International Journal Of Materials Sciences.*, pp. 239-242, noviembre 2009.
- [5] Rodolfo Zanela, "Metodologias para la sintesis de nanoperticula controlando forma y tamaño," *Mundo Nano*", vol. 5 no.1, Ene-Jun 2012.
- [6] Sang Eun Park, Jung Chul Lee and Pung Keun Song. Se Hun Park, "Photoluminescence Characterization of Al-doped ZnO films Deposited by Using DC Sputtering.," *Journal Of The Korean Physical Society*, pp. 1344-1347, marzo 2009.
- [7] R.Rangel, L.Chávez Chávez, E.Martinez, P. Bartolo-Pérez, Structural and transport properties study of nanostructured  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$  and  $\text{Ce}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_2$  thin films, *Phys. Status Solidi B*, Vol. 249, No. 6,1199–1205, 2012.

