

## FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOLUMNAS DE ZnO EN SOLUCIONES ACUOSAS

Carlos Ramos<sup>a</sup>, Julio Alarcón<sup>a,b</sup>, María Quintana<sup>a</sup>, Juan Rodríguez<sup>a,b</sup> y Walter Estrada<sup>a</sup>

### RESUMEN

Se fabricaron nanocolumnas de ZnO sobre sustratos conductores (SnO<sub>2</sub>:F). Primero mediante la técnica de rociado pirolítico se prepararon películas de ZnO uniformes que sirvieron como “capa semilla” para el crecimiento de las nanocolumnas. Sobre esta capa se obtuvo un arreglo orientado de nanocolumnas de ZnO obtenido mediante una solución de crecimiento usando soluciones concentradas de nitrato de zinc e hidróxido de sodio. Se variaron parámetros en la película preparada por rociado pirolítico como pH de la solución precursora y el espesor de la misma para estudiar su influencia en el crecimiento de las nanocolumnas. La difracción por rayos X (XRD) y Microscopía Electrónica de transmisión (TEM) confirmó la naturaleza cristalina de las nanocolumnas de ZnO, y mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se visualizó el ordenamiento de las nanocolumnas en la superficie. Finalmente se hicieron mediciones de la eficiencia cuántica (IPCE), cuyos resultados muestran que las nanocolumnas obtenidas tienen un buen rendimiento y serían factibles de utilizar para otras aplicaciones.

**Palabras clave:** Nanocolumnas; rociado pirolítico; IPCE.

## FORMATION AND CHARACTERIZATION OF ZnO NANOCOLUMNS IN AQUEOUS SOLUTION

### ABSTRACT

Zinc oxide nanocolumns were prepared onto a conductive transparent layer of SnO<sub>2</sub>:F coated glass. Spray pyrolysis was first used to grow a uniform zinc oxide films on the substrate to serve as seed layer for the growth of nanocolumns. On this layer was obtained an oriented arrangement of ZnO nanocolumns using a solution growth process using zinc nitrate and sodium hydroxide. Some parameters were varied in the films prepared by spray pyrolysis such as pH of precursor solutions and thickness in order to study the influence in the growth of nanocolumns. X-ray Diffraction (XDR) and Transmission Electron Microscopy (TEM) confirmed the crystalline nature of ZnO nanocolumns, and Scanning Electron Microscopy showed the arrangement of nanocolumns on the surface. Finally, measurement of quantum efficiency (IPCE) was made, this result shows a good performance for the nanocolumns and it make them suitable for other applications.

**Key words:** Nanocolumns; spray pyrolysis; IPCE.

---

\* Correo electrónico: ramos9412000@yahoo.es, mariavna@hotmail.com

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima

<sup>b</sup> Instituto Peruano de Energía Nuclear – IPEN, Lima

## INTRODUCCIÓN

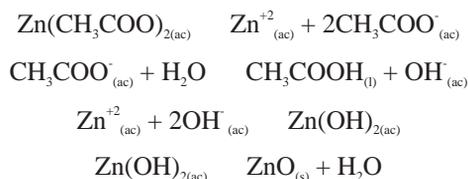
El ZnO está siendo estudiado en muchas áreas de investigación debido a que posee propiedades ópticas y eléctricas únicas, dándole un gran potencial para aplicaciones en dispositivos ópticos y electrónicos. No es tóxico ni caro y es químicamente estable<sup>1</sup>. Las nanocolumnas de ZnO al poseer gran área superficial y específica orientación cristalina<sup>2</sup> son propicias para ser utilizadas en celdas solares como también en fotocatalisis. La producción de estas nanocolumnas es realizada por diferentes métodos como: deposición química metal-orgánica en fase vapor<sup>3</sup>, crecimiento epitaxial de haz molecular<sup>4</sup>, rociado pirolítico<sup>5</sup>. Recientemente, métodos como electrodeposición catódica<sup>4,6,7</sup>, descomposición térmica<sup>2,8</sup> y el uso de agentes complejos<sup>9</sup> han sido reportados como de bajo costo y métodos de producción de nanocolumnas de ZnO a bajas temperaturas, en las cuales muchas variables pueden ser afinadas para producir diferentes propiedades. La técnica que reportamos en este informe es la de deposición química, la cual no requiere de sofisticados equipos ni agentes complejos.

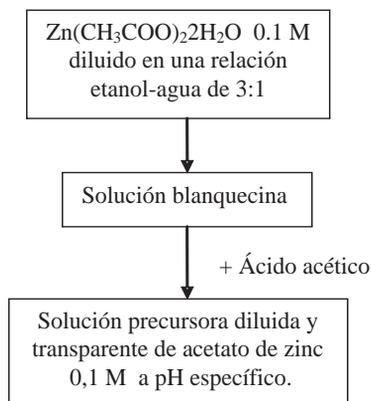
## PARTE EXPERIMENTAL

**Preparación del sustrato:** Utilizamos sustratos de vidrio conductor SnO<sub>2</sub>:F, los que fueron lavados con agua destilada; después fueron sometidos a ultrasonido sumergiéndolos en etanol y luego en acetona.

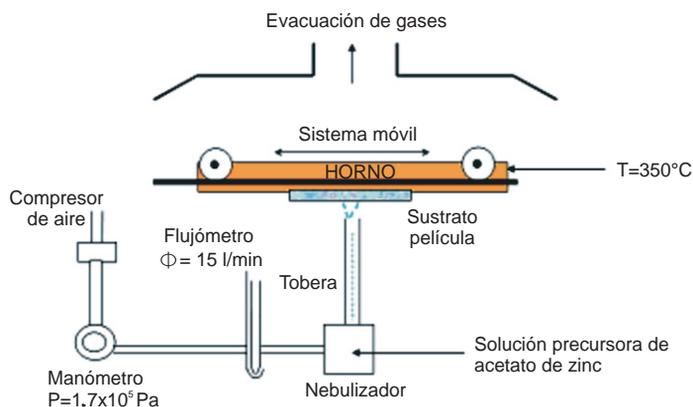
**Reactivos:** En el proceso de nucleación fue utilizado acetato de zinc dihidratado, etanol y ácido acético (J. T. Baker) y en el proceso de crecimiento fueron utilizados hidróxido de sodio y nitrato de zinc tetrahidratado (Fermont).

**Proceso de nucleación:** Este proceso fue realizado por la técnica de rociado pirolítico utilizando un equipo construido en la UNI<sup>10</sup> por el cual se deposita una película sobre un sustrato de vidrio o sustrato conductor. Como apreciamos en la figura 1, se utilizó una solución de acetato de zinc 0,1M usando como solventes etanol y agua en una proporción de 3:1<sup>11</sup>. Algunas gotas de ácido acético fueron añadidas para obtener una disociación total del acetato de zinc, y ajustar el pH de la solución. La solución precursora es colocada en un nebulizador el cual es activado por una bomba de aire. El aire comprimido es utilizado como un gas transportador de la solución con un flujo y una presión mantenidos a 10 L/min. y 20 psi, respectivamente. El sustrato se mantuvo a una temperatura constante de 350°C. En la figura 2 vemos que la solución nebulizada al pasar a través de la tobera alcanza el sustrato caliente. Para lograr una película homogénea el horno se hace oscilar perpendicular a la salida de la tobera. De esta manera se hicieron películas de 4, 8, 12 y 16 capas donde cada capa es realizada cuando el horno se traslada de un extremo a otro al momento de oscilar; de esta forma se obtienen las capas semillas para el crecimiento de las nanocolumnas. Las siguientes reacciones se dan a medida que se realiza la deposición de las películas:





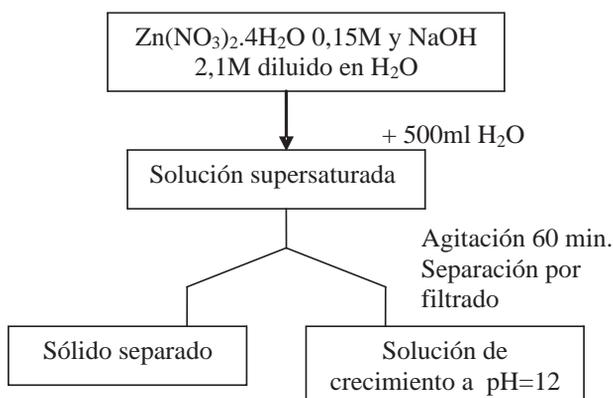
**Figura 1.** Diagrama de flujo de la preparación de la solución precursora utilizada en la formación de las capas semilla de ZnO.



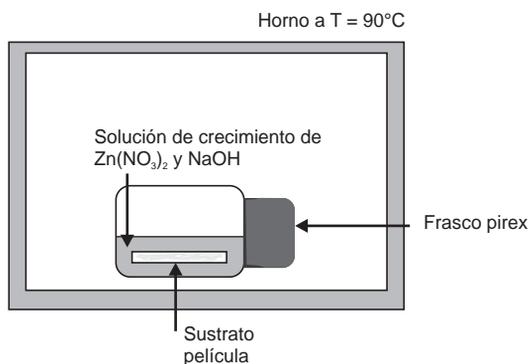
**Figura 2.** Proceso de rociado pirolítico por el cual se fabrican las películas de ZnO

**Proceso de crecimiento:** En el proceso de crecimiento de las nanocolumnas de ZnO se sumergió las películas de ZnO en una solución alcalina de nitrato de zinc 0,15M e hidróxido de sodio 2,1M<sup>12</sup> cuya preparación es mostrada en la figura 3. Esta solución supersaturada es necesaria para la deposición de las especies de ZnO sobre la película<sup>9</sup>. La agitación de la solución no fue requerida para que el sistema película más solución sea mantenido a una temperatura constante de 90°C por 1 hora<sup>12</sup> (figura 4). El tiempo como la temperatura del proceso de deposición de las especies de ZnO sobre la película son requeridos para el

crecimiento uniforme de las nanocolumnas, con tan solo rastros de cantidades de nitrato de zinc y especies de hidróxido de zinc<sup>13</sup>. Después de este proceso de crecimiento se enjuagan las películas con agua destilada y etanol. Respecto a este proceso, un reporte anterior<sup>9</sup> propone un mecanismo por el cual la formación del ZnO es favorecida cuando dos especies acuosas de zinc se combinan en solución y forman una larga especie de hidróxido de zinc como mostramos abajo:



**Figura 3.** Diagrama de flujo de la solución supersaturada utilizada en el crecimiento de las nanocolumnas de ZnO.

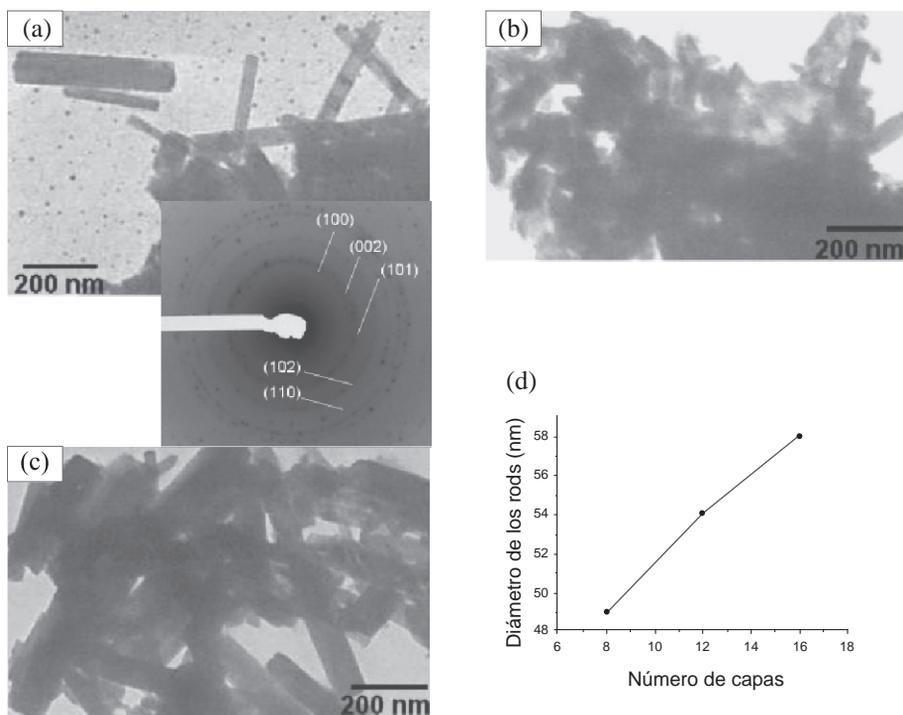


**Figura 4.** Proceso de crecimiento de las nanocolumnas de ZnO.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Estudio morfológico de las nanocolumnas de ZnO utilizando Microscopía Electrónica de Transmisión TEM

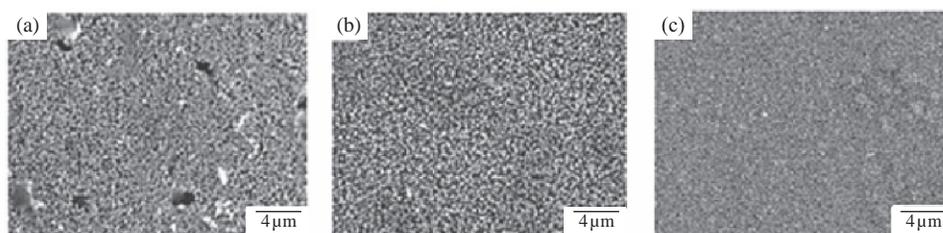
La figura 5 muestra las nanocolumnas obtenidos utilizando películas de 8 capas, los cuales tienen un diámetro promedio de 49 nm; 12 capas, los cuales tienen un diámetro promedio de 54 nm y 16 capas los cuales tienen un diámetro promedio de 58 nm. El aumento en el espesor de las películas de ZnO provocó el incremento del diámetro de las nanocolumnas; esto es debido a que los sitios de nucleación crecieron a medida que aumentó el número de capas al formar la capa semilla; sin embargo, se espera que disminuya el área superficial como se señaló en estudios previos<sup>14</sup>. La difracción de electrones y posterior indexación del patrón de anillos confirmó la naturaleza cristalina del ZnO, el cual posee la estructura zincita.



**Figura 5.** Imágenes TEM. (a) Nanocolumnas obtenidas de 8 capas. (b) Nanocolumnas obtenidas de 12 capas. (c) Nanocolumnas obtenidas de 16 capas. (d) Cuadro resumen del grosor de las nanocolumnas. La figura entre (a) y (c) es el patrón de anillos difracción de electrones obtenidas por TEM

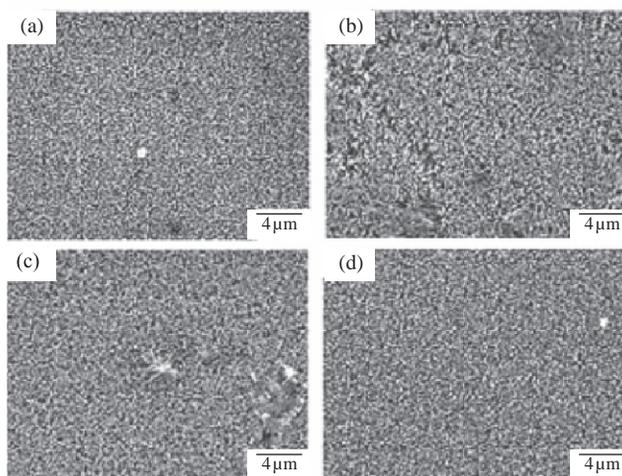
### Estudio morfológico de las nanocolumnas de ZnO utilizando Microscopía Electrónica de Barrido SEM

El efecto del pH en la solución precursora juega un rol importante en la formación de la capa semilla de ZnO y las posteriores nanocolumnas. En un estudio anterior<sup>15</sup> se varió el pH en el rango de 2 a 5. Un aumento de pH favoreció el incremento de la porosidad; en nuestro trabajo se observó que las soluciones con pH=3,5 y pH=4,0 produjeron nanocolumnas irregulares en comparación a las obtenidas con la solución de pH=4,8 (figura 6).



**Figura 6.** Vista de planta de nanocolumnas de ZnO que crecieron sobre capas semillas hechas variando el pH de la solución precursora: (a) pH=3,5, (b) pH=4,0 y (c) pH=4,8.

Variando el espesor de la película por el número de capas, usando una solución de pH=5,8, se observó una variación en la homogeneidad de las nanocolumnas. De la figura 7 vemos que las nanocolumnas son más alineadas cuando se usan 4 u 8 capas que cuando se usan 12 o 16 capas.



**Figura 7.** Las micrografías de arriba muestran una vista de planta de las nanocolumnas que crecieron sobre las películas de: (a) 4 capas, (b) 8 capas, (c) 12 capas y (d) 16 capas de espesor.

### Estudio cristalográfico de las nanocolumnas de ZnO utilizando Difracción de Rayos X

El difractograma de la figura 8 muestra que la estructura cristalina es mayormente zincita. Se puede observar los planos paralelos en las direcciones (100), (002), (101), (102) y (103), teniendo preferencia por la dirección (002).

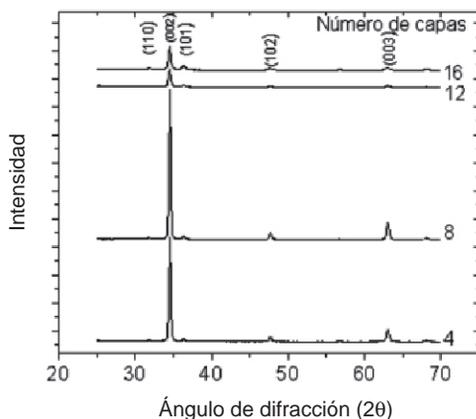


Figura 8. Difracción de rayos X para diferentes capas de ZnO.

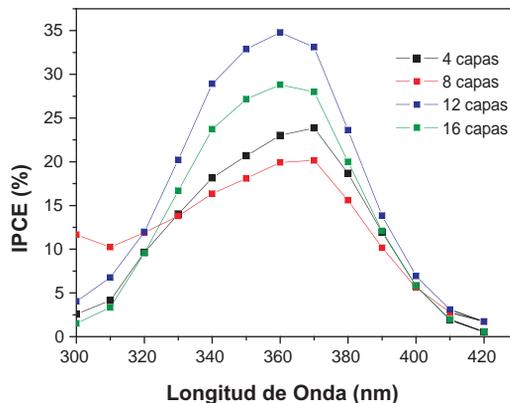
### Estudio de Eficiencia Cuántica (IPCE) de las nanocolumnas de ZnO

Para la realización de este estudio se utilizó un pequeño reactor el cual contiene una solución de KCl 0,1 M que nos ayuda a favorecer la movilidad electrónica entre el electrodo de trabajo (película con nanocolumnas de ZnO), el electrodo de referencia (Ag/AgCl) y el contraelectrodo (Pt), presentes en el reactor. Una fuente de luz de 1000W sirvió como fuente de radiación; un monocromador seleccionó la longitud de onda de la radiación que incidió sobre la película y un potencióstato registró la cantidad de corriente originada (figura 9).

La película de ZnO absorbe la luz monocromática incidente (fotón) generándose la interacción electrón-hueco, en donde el electrón es promovido a la banda de conducción del semiconductor y el hueco oxida al electrolito de KCl; el circuito se cierra con el contraelectrodo (Pt). Un espectrofotómetro mide la cantidad de radiación que llega a la película de ZnO y el potencióstato mide la cantidad de corriente generada. Medidas de IPCE (*Incident Photon-to-Current Efficiency*) fueron halladas tomando en consideración la siguiente relación:

$$IPCE = \frac{1240i_{ph}}{P\lambda}$$

Donde el  $i_{ph}$  (en  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) y  $P$  (en  $\text{W}/\text{cm}^2$ ) son corriente fotoeléctrica y potencia de la radiación incidente por unidad de área,  $\lambda$  (en nm) es la longitud de onda de la radiación.



**Figura 9.** Diagrama de eficiencia cuántica IPCE para nanocolumnas hechas con 4, 8, 12 y 16 capas.

Podemos observar un incremento de fotocorriente a partir de 310nm, llegando a un máximo entre 350 y 370 nm debido a que en este rango la película con nanocolumnas de ZnO tiene una buena absorción de fotones. Para longitudes de onda mayores a 410 nm observamos que el ZnO presenta una baja porcentaje de IPCE debido a que la película absorbe poca radiación en el rango visible. Cabe resaltar que las nanocolumnas de ZnO de películas de 4 y 8 capas presentan baja eficiencia cuántica respecto a las nanocolumnas de películas de 12 y 16 capas. Este último grupo puede ser utilizado en proceso de fotocatalisis debido a la gran eficiencia en convertir fotones en electrones.

## CONCLUSIONES

- Del primer juego de micrografías SEM observamos que a pH =3,5 las nanocolumnas tienen formas irregulares y más gruesos en comparación a los obtenidos a pH=4,0 A pH=4,8 se observan estructuras más compactas.
- En el segundo juego de micrografías SEM se evidencia un arreglo más alineado de nanocolumnas cuando se usan capas semillas de 4 u 8 capas que cuando se usan 12 ó 16 capas.
- Las micrografías TEM señalan que los diámetros de las nanocolumnas aumentan al crecer las capas de la película semilla debido al crecimiento en las dimensiones de los cristales que forman los sitios de nucleación para la formación de las nanocolumnas.
- El difractograma muestra que la estructura cristalina de las nanocolumnas es zincita, teniendo a la dirección (002) como dirección preferencial de crecimiento.
- Estudios de la eficiencia cuántica en las nanocolumnas evidencia un mayor IPCE en aquellas que crecieron en películas de 12 y 16 capas en comparación a las que crecieron sobre películas de 4 y 8 capas.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Alcides López por las micrografías TEM y a Edward Carpio por los datos obtenidos mediante IPCE.

### BIBLIOGRAFÍA

1. Beermann, N.; Vayssieres, L.; Lindquist, S.-E.; Hagfeldt, A. *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147, 2456-2461.
2. Vayssieres, L.; Keis, K.; Lindquist, S.-E.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem.* 2001, 105, 3350-3352.
3. Haga, K.; Katahira, F.; Watanabe, H. *Thin Solid Films* 1999, 343-344, 145-147.
4. Izaki, M.; Ohmi, T. *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143, L53-L55.
5. Ambia, M. G.; Islam, M. N.; Hakim, M. O. *J. Mater. Sci.* 1994, 29, 6575-6580.
6. Pauporte', T.; Lincot, D. *Electrochim. Acta.* 2000, 45, 3345-3353.
7. Izaki, M.; Ohmi, T. *Appl. Phys. Lett.* 1996, 68, 2439-2440.
8. Vayssieres, L. *Adv. Mater.* 2003, 15, 464-466.
9. amabi, S.; Imai, H. *J. Mater. Chem* 2002, 12, 3773-3778.
10. M. Quintana, E. Ricra, J. Rodríguez, and W. Estrada, *Catalysis Today* 76 2002 141-148.
11. F. Paraguay D., W. Estrada L., D. R. Acosta N., E. Andrade, M. Miki-Yoshida *Thin Solid Films* 350 1999 192-202.
12. J. Alarcón, Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, 2008.
13. Renee B. Peterson, Clark L. Fields, and Brian A. Gregg, *Langmuir* 2004, 20, 5114.
14. Song, J., Lim S., *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 596-600.
15. M. Quintana, J. Rodriguez, J. Solis, W. Estrada, *Photochemistry and Photobiology*, 2005, 81:783-788.