

FORMACIÓN DE NANOHILOS DE ZnO, A TRAVÉS DE UN MÉTODO DE DOS ETAPAS, UTILIZANDO DISTINTAS SOLUCIONES PRECURSORAS

C. Bojorge, H. Cánepa, G. Cuellar Murillo, E. Heredia, N. Walsöe de Reca

CINSO- UNIDEF (MINDEF-CONICET)- CITEDEF – Juan B de La Salle 4397- 1603 V. Martelli
canepa@citedef.gob.ar

Introducción

Descripción y propiedades generales del ZnO

El ZnO es un semiconductor II VI de *bandgap* ancho y directo. Es un material que resulta muy promisorio para la fabricación de dispositivos fotónicos, ópticos y electrónicos, entre otros. Sólo o formando compuestos o estructuras *composite* con otros materiales, es un material muy apropiado para ser empleado en láseres de luz ultravioleta (UV) y para detectores que operan en el rango de longitudes de onda de 320 a 400 nm. El ZnO tiene una gran energía de unión excitónica de 60 meV y es adecuado para aplicaciones optoelectrónicas en el rango de longitudes de onda cortas. La alta energía de unión excitónica en un cristal de ZnO le asegura una emisión excitónica muy eficiente a temperatura ambiente. Esta luminiscencia a temperatura ambiente ha sido presentada en la literatura tanto para nanopartículas desordenadas como para películas delgadas. Otras características del ZnO son su transparencia a la luz visible y la alta conductividad eléctrica obtenida por dopado con distintos elementos. Además en la estructura wurzita la falta de un centro de simetría a lo largo del eje “c” y la polaridad desarrollada a lo largo del mismo, le confieren fuertes propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas de gran utilidad en actuadores, sensores piezoeléctricos y nanogeneradores.

La síntesis de films delgados de ZnO ha sido siempre un campo muy activo debido a sus aplicaciones en sensores, transductores y en catalizadores. En las últimas décadas la síntesis de nanomateriales o nanoestructuras ha sido de un interés creciente debido a sus aplicaciones en dispositivos de escala nano. El ZnO presenta la más amplia variedad en morfologías posibles para un material y sus propiedades ópticas y eléctricas dependen sensiblemente de la morfología y del tamaño. Los mejores sustratos para el crecimiento resultan los de zafiro y GaN debido al ajuste casi perfecto entre sus redes, pero para los usos más generales se utiliza el Si. Numerosas nanoestructuras han sido sintetizadas por una gran variedad de técnicas: nanotubos, nanohilos, nanocintas, etc. Las nanoestructuras 1D obtenidas con esas morfologías han atraído gran interés en su investigación en años recientes.

Como ejemplo podemos citar los Transistores de Efecto de Campo (FET) basados en nanohilos individuales que resultan nanosensores ultrasensibles para detectar una gran cantidad de gases y especies biomédicas tanto para aplicaciones comerciales como en investigación.

Emisión y sensado de la radiación UV

Del mismo modo que la generación de luz en estructuras de escala nanométrica es importante, también lo es poder detectar eficientemente la radiación óptica y procesarla como una señal de salida eléctrica.

Para las aplicaciones en fotodetección es deseable que un detector cumpla con características como un alto promedio de corriente on/off, que tenga una rápida respuesta y recuperación, y una gran corriente de fotorespuesta.

Las nanoestructuras tienen la ventaja de contar con una alta relación superficie-volumen y esta propiedad tiene gran influencia sobre los procesos electrónicos.

En el ZnO el rango de conductividad varía desde el semiconductor al aislante. Presenta una alta transparencia, piezoelectricidad y una enorme cantidad de efectos magneto-ópticos y de detección química.

Los nanohilos de óxido de cinc se muestran como una gran promesa como sensores de radiación UV, debido a su alto promedio de corriente on/off, a su rápida respuesta y recuperación, bloqueo de la luz visible, bajo costo de fabricación y a que cuentan con potencial para su aplicación en electrónica flexible. La sensibilidad de un sensor aumenta con la disminución del tamaño de los nanohilos. Los nanohilos de ZnO han demostrado una alta sensibilidad incluso a temperatura ambiente, donde los sensores de gases en forma de films necesitan ser operados a temperaturas elevadas.

Parte experimental y resultados

En este trabajo se presentan los avances logrados en la formación de nanohilos de óxido de cinc, a través del método sol-gel, utilizando distintas soluciones precursoras. Para la preparación de los films se utiliza el acetato de cinc con otros compuestos como la etanolamina, dietanolamina, la acetilacetona, el ácido láctico y el ácido acético; y solventes como el etanol, el alcohol isopropílico y el 2-metoxietanol. El método químico sol-gel está conformado por una hidrólisis del reactivo precursor y posterior condensación del hidróxido de cinc, vía eliminación de agua. Se trabaja a una temperatura de 60°C y 67°C. Se utilizan sustratos de Si con orientación (111) previamente limpiados. Antes de su deposición por método de spin coating y dip coating, se deja envejecer la solución en aire a temperatura ambiente. Se colocan entre 2 y 5 capas del sol-gel sobre el sustrato con un secado entre los 200°C-350°C entre capa y capa. El tratamiento térmico se realiza en aire a 450°C y 600°C, durante distintos tiempos. Para el crecimiento de los nanohilos, se utiliza el método hidrotérmico a 75°C y 95°C. Los nanohilos son caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos X y microscopía de barrido electrónico. Se observó que con el método de dip coating, es posible obtener nanohilos más finos y largos, del orden de los 20 nm. Mientras que con el spin coating, los diámetros de los hilos son mayores, aproximadamente 30-40 nm. Los resultados de la difracción de rayos X muestran una mayor tendencia a la formación de nanohilos orientados en la dirección (002). Distintas longitudes son observables en las imágenes de microscopía electrónica. La mayoría de los nanohilos crecidos presentan una sección hexagonal.

Se advierte que con el alcohol isopropílico los nanohilos son más pequeños, y la superficie del film sobre el que crecen los nanohilos, presenta una texturación. Con el aumento del tiempo de crecimiento, los nanohilos son mayores en tamaño y diámetro, y con corte hexagonal más definido. Se observó que para las soluciones preparadas con el 2-metoxietanol, los nanohilos presentan una marcada orientación en la dirección (002). Para este caso, la distribución de nanohilos se presenta más compacta, aunque en todos los casos el recubrimiento del sustrato es uniforme.

Conclusiones

El crecimiento en dos etapas, depósito de un film por sol gel y posterior método hidrotérmico, de los nanohilos de óxido de cinc, es un método de bajo costo, simple y controlable. Se observa que permite la obtención de nanohilos orientados. Por otra parte, la utilización de etanol y 2-metoxietanol como solventes produce nanohilos con una mayor orientación en la dirección (002).

Partiendo de los resultados anteriores, se ajustarán los parámetros necesarios para llegar a la obtención de nanohilos de óxido de cinc con una alta relación de superficie-volumen y uniformemente distribuidos y orientados, para su óptima utilización en sensores de radiación UV.