



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ZnO NO SOPORTADAS Y
SOPORTADAS EN ZEOLITAS: ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS
POR CATODOLUMINISCENCIA”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

LQI. ARTURO SUSARREY ARCE

Tutor: Dr. Manuel Herrera Zaldívar





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*A mis padres, Arely Arce Peralta y Arturo Susarrey Amador
Abuelos, Soledad Amador y Arturo Susarrey Acero
Mis hermanos, Arely y Francisco Rubén
Amigos*

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible gracias al apoyo de mi asesor Manuel Herrera Zaldivar a quien agradezco profundamente su paciencia y apoyo durante estos años de trabajo y convivencia.

Agradezco a Oscar Contreras y Umapada Pal, miembros de mi comité tutorial su interés y ayuda a lo largo de la investigación y su esfuerzo final por contribuir a las mejoras de mi trabajo escrito. Muchas gracias a Vitalii Petranovskii por su gran interés en este proyecto y sus grandes recomendaciones, fungiendo como otro tutor más en esta tesis.

A todo el personal técnico y académico del Centro de Ciencias de la Materia Condensada (CCMC), ahora Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la Universidad Autónoma de México. A CONACyT por esta beca de maestría.

A mis padres, abuelos y hermanos, por su apoyo en este camino largo que he decidido emprender. A mis amigos, Lizbeth, Paco, Amanda, Carito, Alfredo, Sharon, Inga, Minerva, Carlos, Priscilla, Rubén, Vianey, Beto, Tizoc, Javier, Jaime, Alonso, Angélica, Gyna, Gaby, Noemí, Alma, Ana Bertha, Antonio, Nina y muchos más por su ayuda en todo momento.

Gracias Oscar por tu gran apoyo, Nena, Chay, Jordán (¡tío buena Onda!) por encauzarme en el gusto del conocimiento. A mí abuelo y madre por estar tras de mí “correteándome” por hacer las tareas (gracias mama ¡Mi héroe(a)! y abuelo mí papa grande), son mis orgullos.

Y alguien muy importante en mí vida, *Dios* que gracias a él estoy aquí plasmando estas palabras.

A todos “Muchas Gracias”

Abuelo, Mama, Papa, Chata[†] y Rosy[†] me enseñaron a luchar con más ganas!!

ASA

PRÓLOGO

El presente trabajo muestra los resultados más importantes del desarrollo de la tesis titulada: *Síntesis de nanoestructuras de ZnO no soportadas y soportadas en zeolitas. Estudio de sus propiedades ópticas por Catodoluminiscencia*, desarrollada en el Centro de Ciencias de la Materia Condensada, ahora Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México en el departamento de Nanoestructuras, bajo la dirección del Dr. Manuel Herrera Zaldívar y el asesoramiento del Dr. Vitalii Petranovskii.

La elección del tema de tesis se debió a la importancia del estudio de las propiedades ópticas de las nanoestructuras semiconductoras, y a la capacidad de la técnica de catodoluminiscencia para el estudio local de la luminiscencia de los materiales. Se debió también al enorme interés que presenta al ZnO en el diseño de novedosos dispositivos de estado sólido a escala nanométrica, tales como diodos láser, detectores de gases, catalizadores, entre otros.

Esta tesis presenta los métodos de síntesis usados para obtener diversas nanoestructuras de óxido de zinc, además de los resultados experimentales más significativos de sus propiedades ópticas. Consta de una introducción, *Capítulo 1*, de las propiedades y aplicaciones de este semiconductor, en el cual, además de informar sobre estos aspectos, justifica la importancia de este trabajo. Se presenta un capítulo de Antecedentes, *Capítulo 2*, que describe las características y propiedades del ZnO, sus aplicaciones y sus propiedades luminiscentes hasta ahora reportados en la literatura.

La síntesis y la descripción del equipo experimental usado se presentan en el *Capítulo 3*, en él se describen algunos fundamentos físicos sobre el microscopio electrónico de barrido (SEM) y la catodoluminiscencia (CL), además de la espectroscopía de energía dispersada de rayos-X (EDS), Espectroscopía de foto-electrones por rayos-X (XPS), difracción de Rayos-X (XRD), Espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP), y reflectancia difusa UV-Vis.

En el *Capítulo 4*, se presentan y discuten los resultados obtenidos en la caracterización de nanopartículas de ZnO, y ZnO:Yb, de nanoalambres de ZnO soportado en Au / Si (111) y de nanopartículas de ZnO soportadas en diferentes matrices zeolíticas. Finalmente, el *Capítulo 5* contiene las conclusiones más importantes de este trabajo.

ÍNDICE GENERAL

1. Capítulo 1 “Introducción”	1-7
Introducción.....	1-5
Referencias de <i>Capítulo 1</i>	6-7
2. Capítulo 2 “Antecedentes”	8-25
2.1 Estructura Cristalina del ZnO.....	10-11
2.2 Síntesis de nanoestructuras de ZnO.....	11-12
2.3 Propiedades ópticas del ZnO.....	12-15
2.4 Propiedades electrónicas de las nanoestructuras.....	15-17
2.5 Estructura cristalina de las zeolitas.....	17-20
2.6 Intercambio iónico de las zeolitas.....	20-21
Hipótesis.....	22
Objetivo General.....	22
Objetivo Específico.....	23
Referencias de <i>Capítulo 2</i>	24-25
3. Capítulo 3 “Método Experimental”	26-51
3.1 Preparación de nanopartículas de ZnO:Yb no soportadas.....	27-28
3.1.1. Método hidrotérmico.....	27
3.1.2 Método por molido mecánico.....	28
3.2 Preparación de nanopartículas soportadas en Zeolita.....	28-30
3.2.1 Preparación de muestras para estudio por ICP.....	30
3.2.2 Preparación de muestras de ZnO para ser analizadas por EDS.....	30
3.3 Preparación de nanopartículas de ZnO en Au / Si (111).....	31
3.4 Técnicas experimentales.....	31-49
3.4.1 Microscopía electrónica de barrido.....	31-31
3.4.1.1 Regiones de generación de señales por el haz de electrones....	33-34
3.4.2 Catodoluminiscencia (CL) en el microscopio electrónico de barrido...	34-39
3.4.2.1 Mecanismo de generación de la señal de CL.....	34-36
3.4.2.2 Obtención de imagen y espectros de CL	36-39
3.4.3 Espectros de energía dispersada de rayos-X.....	40
3.4.4 Difracción de rayos-X.....	41-43

3.4.5 Espectroscopía de fotoemisión de rayos-X.....	43-45
3.4.6 ICP-AES.....	45-47
3.4.7 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis.....	47-49
Referencias de <i>Capítulo 3</i>	50-51
4. Capítulo 4 “Resultados y Discusión”	52-83
4.1 Nanopartículas de ZnO:Yb.....	52-59
4.1.1 Discusión de resultados del estudio de las nanopartículas no soportadas de ZnO.....	60-62
4.2 Nanoestructuras de ZnO soportadas en Au / Si (111).....	63-64
4.2.1 Resultados y discusión.....	63-64
4.3 Nanopartículas de ZnO soportadas en zeolitas.....	65-81
4.3.1 Resultados.....	65-76
4.3.2 Discusión de resultados.....	77-81
Referencias de <i>Capítulo 4</i>	82-83
5. Capítulo 5 “Conclusiones”	84-85
<i>Anexo 1</i> “Patrones de difracción reportados en IZA-SC para las diferentes Zeolitas”	86-90
<i>Anexo 2</i> “Factores a considerar para el crecimiento de ZnO en matrices zeolíticas”.....	91-94
<i>Anexo 3</i> “Patrón de difracción para el ZnO”.....	95-96
<i>Anexo 4</i> “Artículo aceptado en JNN Febrero, 2008”.....	97-116
<i>Anexo 5</i> “Artículo aceptado en FEZA Abril, 2008”.....	117-122

ÍNDICE DE FIGURAS

Número de Figura	Contenido	Página
I	Morfología de diversas nanoestructuras de óxido de zinc	3
II	Niveles de energía de los iones de tierras raras trivalentes	4
III	Estructura cristalina del ZnO	10
IV	Modelo de la estructura de ZnO proyectada a lo largo del plano (0001) y (000 $\bar{1}$)	11
V	Esquema de síntesis para el depósito químico por arrastre con vapor. Arreglo colocado dentro de un horno	12
VI	Esquema de un proceso de recombinación electrón-hueco	12
VII	Energía de formación de los defectos puntuales para ZnO en función del nivel de Fermi.	13
VIII	Espectro de ZnO no dopado con una energía de excitación de 325 nm con un láser HeCd (5 K)	14
IX	Representación esquemática de los diferentes mecanismos ligados a las propiedades ópticas de las nanoestructuras de ZnO	15
X	(a) Ejemplos de materiales geométricos con reducción en sus dimensiones, y asociación de acuerdo al tipo de confinamiento. (b) Densidad de Estados (DOS) contra energía para nanoestructuras 1-D, 2-D y 3-D	16
XI	Estructura típica de Zeolita. Arreglo atómico, tetraédrico y cristalino	17
XII	Esquema ilustrativo de estructura cristalina de zeolitas; (a) BEA, (b) MOR y (c) ZSM-5 (MFI). Se presentan los parámetros de red y estequiometría de las fórmulas con base en los cálculos de las relaciones molares	18-19
XIII	Canales que presentan las zeolitas (1) Beta, (2) Mordenita y (3) ZSM-5 (MFI)	19
XIV	Esquema de la síntesis de ZnO por el método hidrotérmico	27
XV	Esquema de síntesis, etapa tratamiento térmico	28
XVI	Esquema de intercambio iónico y lavado de las zeolitas	29
XVII	Señales generadas por el haz de electrones	32
XVIII	Esquema general de la columna de un SEM	32
XIX	Regiones de generación de señales dependientes de la profundidad en un sólido	33
XX	Sistema experimental para la obtención de imágenes de CL	39
XXI	Sistema experimental para la obtención de espectros CL	39

XXII	Regiones de generación de señales dependientes de la profundidad en un sólido	40
XXIII	Esquema de una familia de planos que cumplen la ley de Bragg para la radiación incidente a un ángulo θ	42
XXIV	Patrón de difracción de ZnO experimental. Cada pico (en la gráfica de intensidad de rayos-X contra ángulo de difracción, 2θ representa la difracción de rayos-X por un conjunto de planos paralelos de cristal (hkl) en varias partículas de polvo	42
XXV	Esquema del experimento de difracción de rayos-X	43
XXVI	Diagrama del proceso fotoeléctrico	43
XXVII	Espectro típico de XPS	44
XXVIII	Esquema de las partes principales de la fuente del plasma inductivo	46
XXIX	(A) Diagrama de niveles de energía para sodio y el potencial de ionización y (B) líneas espectrales de emisión para diferentes elementos	47
XXX	Esquema de los procesos de reflectancia difusa y especular	48
XXXI	Imágenes de SEM de las nanopartículas sintetizadas por el método químico: (A) no dopadas, (B) dopadas al 2% con Yb y (C) dopadas al 5% con Yb	53
XXXII	Espectro de CL de las nanopartículas de: (a) no dopada y dopadas con (b) 2% de Yb y (c) 5% de Yb	53
XXXIII	Imágenes de SEM e imágenes pancromáticas por CL correspondiente a la síntesis de nanopartículas de ZnO por método químico	54
XXXIV	Espectros de XRD de (A) $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (B) ZnO grado reactivo, (C) ZnO con 10% de Yb antes del tratamiento térmico; (D) ZnO con 2% Yb y (E) ZnO dopado con Yb al 10% en atmósfera de argón a 150 °C por 5 h	55
XXXV	(a) Espectros de CL normalizados de ZnO sin dopar (curva 1), ZnO molido sin dopar (curva 2) y ZnO tratado térmicamente en atmósfera de O_2 a 700°C (curva 3). (b) Espectro de CL, dopaje de Yb al 2%, y ZnO dopado al 10%, después del tratamiento térmico a 150°C en atmósfera de argón	56
XXXVI	(A) Imágenes de SEM e (B) Imágenes pancromáticas por CL de nanoestructuras de ZnO dopadas con Yb al 10% mediante molido	57
XXXVII	Diagrama de las transiciones electrónicas propuestas que explican las emisiones verde y amarilla	58
XXXVIII	Deconvolución del pico de oxígeno en el espectro de XPS del ZnO dopado con Yb al 10%, por molido y tratamiento térmico	59

XXXIX	Diagrama de las transiciones electrónicas propuestas para explicar la emisión verde y amarilla del ZnO impurificado con Yb	62
XL	Imágenes de SEM de las nanoestructuras sintetizadas por evaporación térmica con arrastre de vapor	63
XLI	Espectro de CL de ZnO soportado en Au / Si (111)	64
XLII	Imágenes de SEM de zeolitas sin tratamiento (blancos): (A) mordenita 13, (C) mordenita 90, (E) ZSM-5, y zeolitas con ZnO soportado: (B) mordenita 13, (D) mordenita 90, (F) ZSM-5	65
XLIII	Espectros de Difracción de Rayos-X correspondiente a la síntesis de nanopartículas de ZnO soportadas sobre zeolitas	66
XLIV	Espectros de XPS de alta resolución para O-1s de zeolitas blanco	68
XLV	Espectros de XPS de alta resolución para O1s de Zeolitas Intercambiadas	69
XLVI	Espectros de XPS de alta resolución para O-1s de Zeolitas tratadas térmicamente	70
XLVII	Imágenes de TEM de nanopartículas de ZnO soportadas sobre MOR13. (A) Imagen con contraste Z, y de alta resolución (B) que muestra el plano (0001) del ZnO y (C) su distribución en el soporte	72
XLVIII	Imágenes de TEM correspondiente a la síntesis de nanopartículas de ZnO soportadas sobre MOR90, (A) Imagen con contraste Z, (B) nanopartículas de ZnO soportadas en la matriz	73
XLIX	Imágenes de TEM de la síntesis de nanopartículas de ZnO soportadas sobre ZSM-5. (A) Imagen con contraste Z e (B-C) imágenes de alta resolución que muestran nanopartículas de ZnO en cúmulos. (D) Algunas de ellas formadas dentro de la matriz zeolítica	74
L	Estimación del borde de banda usando el modelo de Kubelka-Munk en mediciones de reflectancia difusa para las nanopartículas de ZnO soportadas en MOR13, MOR20, MOR90, Beta (25) y ZSM-5 (23)	75
LI	Espectros de CL de ZnO soportado en MOR13, MOR20, MOR90, Beta (25) y ZSM-5 (23)	76
LII	Silicato de sodio presente en la zeolita y su interacción en el proceso de intercambio iónico	77
LIII	Mecanismo para la formación de ZnO en superficie	78
LIV	Cálculo de diámetro de nanopartícula contra brecha prohibida del ZnO, basado en el modelo de una partícula en una caja de potencial	80
LV	Representación esquemática del origen de la señal de XPS, nanopartículas en los meso-poros y la distribución de las nanopartículas de ZnO en el soporte	81

ÍNDICE DE TABLAS

Número de Tabla	Contenido	Página
2.1	Rangos de diámetros de poro de las zeolitas	20
2.2	Área superficial registradas por BET para las zeolitas Beta, ZSM-5 y Mordenita	20
2.3	Cálculo de la capacidad de intercambio catiónico en algunas zeolitas	21
3.1	Intervalo de penetración del haz de electrones en algunos materiales de interés	34
4.3.1.1	Tabla de refinamiento para la MOR13, MOR20, MOR90 y ZSM-5	67
4.3.1.2	Composición superficial en zeolitas blanco adquirida mediante XPS para O-1s	68
4.3.1.3	Resultados de espectros de XPS para el O-1s de zeolitas intercambiadas	69
4.3.1.4	Resultados de espectros de XPS para el O-1s de zeolitas tratadas térmicamente	70
4.3.1.5	Calculo de concentraciones: Teórico, XPS, EDS e ICP	71
4.3.2.1	Valores del borde de banda encontrados en los espectros de Reflectancia difusa con los correspondientes diámetros de partícula calculados desde la ecuación (4.1)	80

Capítulo 1

Introducción

Los semiconductores de tamaño nanométrico generan un confinamiento espacial en sus electrones (confinamiento cuántico) que hace que estos se comporten de manera diferente a como lo hacen en el material en bulto. Las propiedades que aparecen en estos materiales por este efecto de confinamiento son: 1.- el aumento de la eficiencia de recombinación radiativa de los pares electrón-hueco [1], 2.- el incremento de la banda prohibida de energía (corrimiento al azul) conforme decrece el tamaño [2] y 3.- una densidad de estados característica para cada forma geométrica, i.e. varillas, rodillos, cinturones, esferas, nanopartículas, y clusters dispersados en solución o en matrices porosas [3,4].

El Óxido de Zinc (ZnO) es un semiconductor que a temperatura ambiente presenta una banda prohibida de energía de *gap* directo de 3.3 eV con una energía de enlace de excitón de 60 meV, esto último lo hace ser un material muy luminiscente. Actualmente, el ZnO recibe mucha atención debido a sus potenciales aplicaciones en la construcción de dispositivos opto-electrónicos tales como diodos láser [5] y diodos emisores de luz de alta eficiencia [6]. Así mismo ha recibido especial interés como catalizador en reacciones de

degradación foto-catalíticas [7] y en algunas reacciones orgánicas cuando es soportado en zeolitas [8].

Durante la década de los 80's se realizaron intensas investigaciones sobre las propiedades electrónicas del ZnO. Estas investigaciones tenían como finalidad fabricar diodos emisores de luz azul a partir de este semiconductor, sin embargo, tales trabajos se abandonaron debido a la imposibilidad de obtener una conductividad tipo p en el ZnO. Este efecto se atribuyó a efectos de auto-compensación de la carga eléctrica generada por defectos nativos [9]. Con el perfeccionamiento de las técnicas de crecimiento de los materiales, actualmente ya es posible controlar la concentración de los defectos nativos del ZnO, con lo que ha sido posible inducir una conductividad tipo p en este material [10, 11]. Precisamente este evento ha venido a renovar el interés por el uso del ZnO en la industria opto-electrónica, posibilitándolo incluso en la fabricación de varistores [12], de celdas solares [13] y sistemas de detección de gases [14].

Las nanoestructuras de ZnO se sintetizan por métodos físicos y químicos, obteniendo varias formas geométricas de este semiconductor como se puede apreciar en la Figura I. Entre los métodos físicos más usados se encuentran la evaporación térmica [15] y el espurreo iónico (*sputtering*) [16]. Entre los métodos químicos más utilizados están la epitaxia en fase vapor, la descomposición térmica, la síntesis hidrotérmica [17], el proceso sol-gel [18] y recientemente el intercambio iónico mediante zeolitas [19].

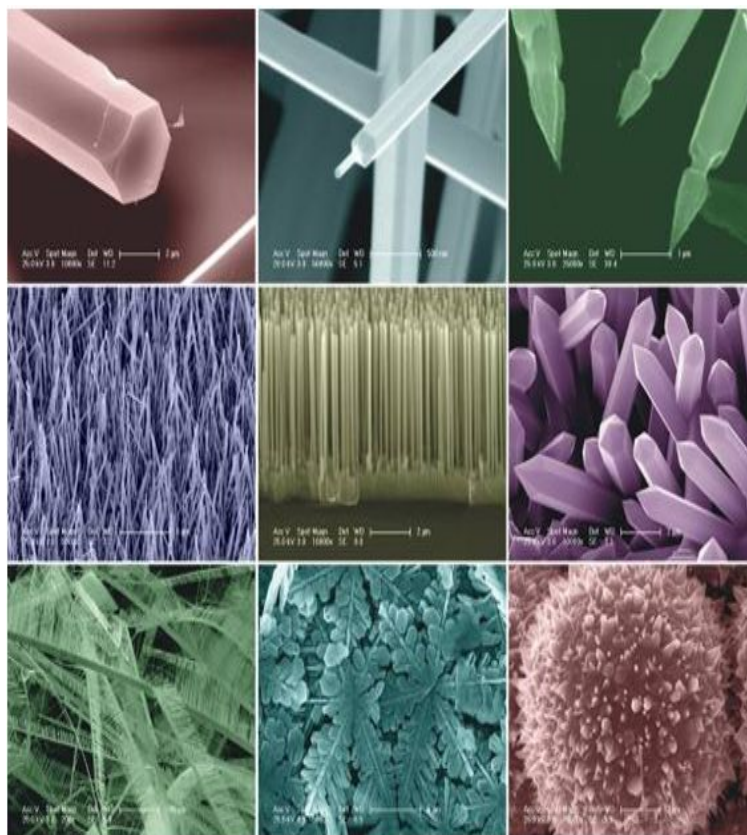


Figura I. Morfología de diversas nanoestructuras de Óxido de Zinc.

Como se ha indicado, las nanoestructuras semiconductoras adquieren una relevante importancia cuando estas poseen dimensiones lo suficientemente pequeñas como para presentar efectos de confinamiento dimensional. El uso de soportes para el control de la forma y tamaño de las nanoestructuras ha llegado a adquirir una importancia relevante, y en especial el uso de zeolitas para restringir el crecimiento de nanopartículas y clusters dentro de los poros de éstas [20, 21]. El ZnO es un semiconductor multifuncional que con un soporte adecuado puede potenciar aún más sus propiedades fisico-químicas. Como ejemplo de esto último se tiene el uso de este material en la degradación de contaminantes orgánicos en aguas residuales mediante fotocatalisis [22]. El ZnO puede degradar sustancias orgánicas persistentes como: pesticidas, detergentes, compuestos orgánicos volátiles hasta llegar a su total mineralización como CO_2 y H_2O . Sin embargo, dado que su recombinación electrón-hueco ocurre demasiado rápido (del orden de picosegundos) el proceso de degradación no es eficiente, lo que ha reducido la comercialización de esta técnica.

En los semiconductores la incorporación de impurezas modifica su conductividad (*tipo p ó n*), descompensando la carga eléctrica por exceso de electrones o huecos como portadores mayoritarios (según la naturaleza de las impurezas agregadas). La incorporación de elementos de tierras raras en los semiconductores ocurre regularmente en forma iónica, manteniendo sus orbitales *f* parcialmente llenos, los cuales se desdoblan en estados *multipletes* (Figura II) debido a interacciones tipo spin-órbita [1, 23]. Las transiciones electrónicas entre tales estados discretos generan fosforescencia, la cual es característica en los elementos de las tierras raras. El Yb^{3+} , particularmente presenta una luminiscencia infra-roja (985 nm) generada por una única transición ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ como indica la Fig. II.

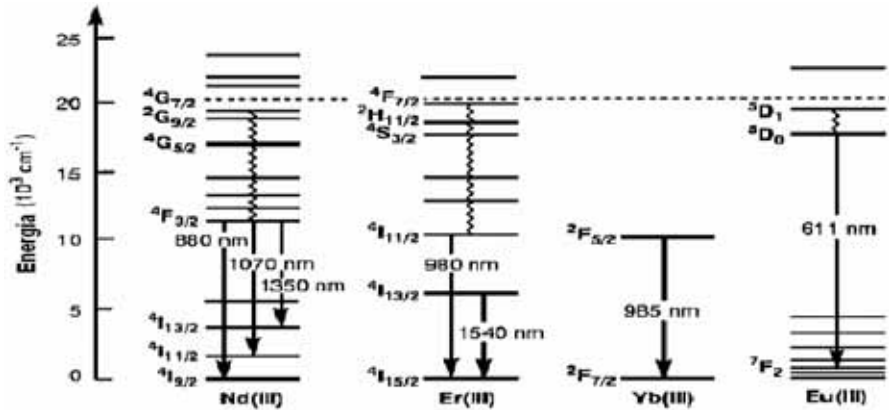


Figura II. Niveles de energía de los iones de tierras raras trivalentes [24].

El estudio de las propiedades ópticas de nanoestructuras de ZnO impurificadas con Yb^{3+} , fue motivado por las propuestas que han surgido de fabricar emisores de luz infra-roja [25, 26, 27] para aplicaciones médicas en la detección del cáncer [28].

Las propiedades luminiscentes de las tierras raras dependen de la energía de la banda prohibida del semiconductor anfitrión [29] y de los centros de simetría ocupados por la tierra rara en la red cristalina [30, 31]. Aunque los iones de Yb^{3+} se han incorporado con éxito en otros semiconductores, tales como GaN, [32, 33] que poseen características cristalográficas y ópticas similares al ZnO, hay muy pocos informes relacionados con la incorporación de Yb^{3+} en ZnO. Recientemente U. Pal et. al. [34] reportaron estudios por termoluminiscencia del ZnO:Yb, expuestos a radiación beta. Se ha demostrado que estos materiales exhiben decremento en la intensidad del espectro termoluminiscente debido a la presencia de estados electrónicos llamados trampas. Las trampas en el semiconductor

pueden afectar la activación óptica de las tierras raras por mecanismos de absorción de energía [35, 36]. Por otro lado, hay reportes que indican que tales trampas son introducidas por defectos cristalinos y participan en el proceso de transferencia de energía desde el semiconductor a las impurezas de tierras raras, particularmente entre el ZnO y los iones Eu^{3+} , haciendo el papel de centros de almacenaje de energía, que termina por transferirse al Eu^{3+} en periodos de tiempo largos [28].

Asimismo se hicieron, en el presente trabajo, mediciones por la técnica de Catodoluminiscencia (CL) en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) para estudiar localmente la luminiscencia de nanopartículas de ZnO no soportadas y soportadas en zeolitas. En las primeras, se investigaron sus propiedades ópticas al ser impurificadas con Yb, y en las segundas, la viabilidad de la síntesis de ZnO por procesos de intercambio iónico. Se estudió tanto la luminiscencia producida por recombinaciones electrón-hueco como la generada por transiciones electrónicas entre estados profundos asociados a los defectos e impurezas en las nanopartículas. Se utilizó, además la técnica de reflectancia difusa UV-Vis como una medición indirecta de la absorbancia, para la determinación del borde de banda de las nanopartículas de ZnO soportadas en zeolitas. Se usaron técnicas complementarias, como difracción de rayos-X (XRD), para verificar si hubo cambios en la estructura cristalina en las zeolitas y espectroscopía de foto-emisión de rayos X (XPS) para el análisis químico de la superficie; cálculos de concentración química en la superficie, espectroscopía de energía dispersada de rayos X (EDS) y Espectroscopía de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP), como medidas de comparación de concentración elemental entre ellas, durante todo el proceso de síntesis. Las técnicas anteriores, nos ayudaron a proponer mecanismos de formación del ZnO en el proceso de síntesis.

Referencias Capítulo 1

- [1] H. Luth, *Appl. Surface Sci* **130** (1998) 855.
- [2] E.M. Wong y P. C. Searson, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 2939.
- [3] W. Martienssen, y H. Warlimont, *Handbook of Mesoscopic and Nanostructured Materials*, Springer (2005).
- [4] Oscar Raymond, Vitalii Petranovskii et al., *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 10260-10266.
- [5] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Li, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, y H. Morkoç. *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 41301.
- [6] H. Dae-Kue, K. Soon-Hyung, L. Jae-Hong, Y. Eun-Jeong, Jin-Yong, Y. Jin-Ho, y P. Seong-Ju, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 222101.
- [7] S. Anandan, A. Vinub, N. Venkatachalam, et al., *Journal of Molecular Catálisis A: Chemical* **256** (2006) 312-320.
- [8] R. Barthos, A. Széchenyi, F. Solymosi, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 21816-21825.
- [9] S. B. Zhang, S.-H. Wei, Alex Zunger, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 75205.
- [10] W. Walukiewicz, *Phys. Rev. B.* **50** (1994) No. 8.
- [11] M. Pan, J. Nause, et al., *J. Electronic Materials*, **36** (2007) No. 4.
- [12] P. R. Emtage, *J. Appl. Phys.* **50** (1977) 4372.
- [13] A. Bosio, N. Romeo, A. Podestá, S. Mazzamuto, and V. Canevari, *Cryst. Res. Technol.* **40** (2005) 1048.
- [14] C. Wen, H. Han-Lien, L. Yan-Ying, *J. Appl. Phys.* **45** (2006) L780.
- [15] D. A. Magdas, A. Cremades, J. Piqueras *Appl. Phys. Letters* **88** (2006) 113107.
- [16] Y. Huang, D. Cockayne, *Nanotechn.* **18** (2007) 25305.
- [17] X. Su, Z. Zhang, Y. Yuquan, M. Zhu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** (2005) 3934.
- [18] H. Zhang, D. Yang, S. Li, X. Ma, Y. Ji, J. Xu, *Mater. Lett.* **59** (2005) 1696.
- [19] C. Bouvy, W. Marine, et al., *Chemical Physics Letters* **428** (2006) 312–316.
- [20] Jianying Shi, Jun Chen, et al., *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 25612-25618.
- [21] Jun Chen, Zhaochi Feng, Pinliang Ying and Can Li, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 12669-12676.
- [22] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, et al., *Chem. Rev.* **95** (1995) 69.
- [23] S. Pokrant, C. Herwig, T. Hihara, and J.A. Becker, *Eur. Phys J. D.* **9** (1999) 509.
- [24] Y. Kawamura et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) Pt. 1, No. 1
- [25] S. Sadhu, T. Sen, and A. Patra, *Chem. Phys. Lett.* **440** (2007) 121.
- [26] A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 253106.
- [27] W. Jia, K. Monge, and F. Fernández, *Optical Mater.* **23** (2003) 27.
- [28] O'Neal DP, Hirsch LR, Halas NJ, *Cancer Lett* **209** (2004) 171.
- [29] P. N. Favennec, H. L'Haridon, S. Salvi, D. Moutonnel, Y.L. Guillou, *Electron. Lett.* **25** (1989) 718.
- [30] T. Monteiro, C. Boemare, M. J. Soares, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, K. Lorenz, R. Vianden, and E. Alves. *Physica B* **308** (2001) 22.

- [31] J. B. Gruber, B. Zandi, H. J. Lozykowski, and W. M. Jadwisienczak, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 5127.
- [32] M. Dammak, S. Kammoun, R. Maalej, and M. Kamoun, *J. Alloys and Comp.* **432** (2007) 18.
- [33] W. M. Jadwisienczak, and H. J. Lozykowski, *Opt. Mater.* **23** (2003) 175.
- [34] U. Pal, R. Meléndez, V. Chernov, and M. Barboza-Flores. *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 183118.
- [35] T. Monteiro, A.J. Neves, M.C. Carmo, M.J. Soares, M. Peres, E. Alves, E. Rita, and U. Wahl, *Superlatt. and Microstructures* **39** (2006) 202.
- [36] S. Skim, S. J. Rhee, D. A. Turnbull, E.E. Reuter, X. Li, J.J. Coleman, S.G. Bishop, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 2662.

Capítulo 2

Antecedentes

En la actualidad existe un gran interés en el ZnO, por lo que cada día se publican un considerable número de trabajos relacionados con este semiconductor. El interés en el ZnO reside en que posee una brecha energética (o banda de energía prohibida, E_g) de aproximadamente 3.3 eV a 300 K. Otro semiconductor similar al ZnO es el GaN con un E_g de 3.4 eV a 300 K, utilizado para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos emisores de luz azul-ultravioleta, tales como diodos láser (LD's) y diodos emisores de luz (LED's) [1]. El ZnO tiene algunas ventajas sobre el GaN, una de ellas es que requiere una tecnología de crecimiento más sencilla, por lo que resulta un material que promete la disminución de los costos de producción en la fabricación de los dispositivos optoelectrónicos mencionados. Por otro lado, la energía de enlace del excitón del ZnO es de 60 meV, mayor a la del GaN (20-28 meV) [2,3], lo que origina que presente una intensa emisión excitónica de borde de banda, tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas, debido a que este valor es 2.4 veces mayor que su energía térmica ($k_B T = 25 \text{ meV}$).

El ZnO es el segundo material más estudiado hasta este momento, encontrándose reportes incluso desde el año 1935 relacionados con su caracterización. En la literatura se encuentran amplias investigaciones relacionadas con sus propiedades vibracionales

mediante la técnica Raman, así como de sus propiedades ópticas mediante fotoluminiscencia. El crecimiento de este material, con alta cristalinidad, se ha reportado usando diversas técnicas, entre las que destacan las de fase vapor, el método hidrotermal, y la evaporación térmica. Actualmente, se han crecido monocristales de ZnO por varios métodos [4], los cuales se han usado como sustratos para la síntesis de películas delgadas [5, 6]

El ZnO tiene múltiples aplicaciones: en el recubrimiento de transistores para su protección a la exposición de luz visible, en aplicaciones espaciales gracias a su alta estabilidad a la radiación, como electrodo transparente en pantallas planas y celdas solares, sensores de gas, diodos emisores de luz, fotocatalizadores, entre otros. El ZnO también se ha considerado un buen candidato para futuras aplicaciones en espintrónica, ya que presenta propiedades ferromagnéticas con una temperatura de Curie mayor de 300 K cuando se dopa con manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co) y níquel (Ni) [7].

Debido a que el ZnO presenta efectos de auto-compensación de carga eléctrica generados por la formación de defectos donadores no-deseados en el ZnO, en el pasado se imposibilitó todo esfuerzo por generar conducción por huecos en este semiconductor. Actualmente, se ha reportado que es posible obtener conductividad tipo p gracias a la incorporación de impurezas tales como, nitrógeno(N), litio (Li), antimonio (Sb) y arsénico (As) [8, 9].

Las propiedades electrónicas de los defectos cristalinos del ZnO es un tema de interés debido a que éstos repercuten directamente en las propiedades ópticas del semiconductor. La aplicación de las nanoestructuras de ZnO para el diseño de novedosos dispositivos optoelectrónicos, le ha dado, mayor importancia el estudio de tales propiedades. Actualmente se hacen esfuerzos por investigar los fenómenos físicos relacionados con los defectos cristalinos, tales como: (1) la auto-compensación eléctrica generada por defectos y la imposibilidad de generar conductividad tipo p bajo condiciones de equilibrio termodinámico, (2) los mecanismos de generación de defectos intrínsecos tales como vacancias de oxígeno (V_o), zinc intersticial (Zn_i) e impurezas de hidrógeno introducidas durante el crecimiento [10], y (3) la naturaleza de la emisión verde-amarilla del ZnO (entre 500 y 600 nm) relacionada por algunos autores con vacancias de oxígeno o con impurezas con cobre (Cu) [11].

2.1 Estructura Cristalina

La mayoría de los compuestos binarios semiconductores del grupo II-VI cristalizan en dos tipos de estructuras: un arreglo cúbico tipo zinc-blenda ó un arreglo hexagonal tipo wurtzita, en donde por cada anión hay cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, y viceversa. Aunque esta coordinación es típica para orbitales tipo sp^3 con enlaces covalentes, el ZnO posee un enlace primordialmente iónico.

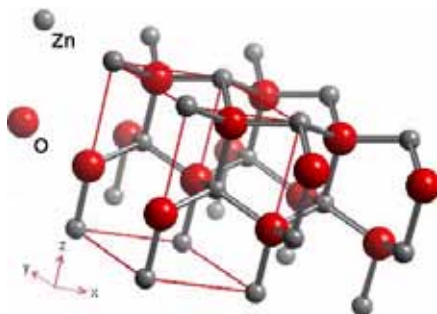


Figura III. Estructura cristalina del ZnO.

La estructura tipo wurtzita tiene una celda unitaria hexagonal con dos parámetros de red, a y c , con una relación de $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$ y un grupo espacial C_{6v}^4 o $P6_3mc$. Una representación esquemática de esta estructura la podemos ver en la figura III.

Experimentalmente se ha observado que el ZnO crece preferencialmente en la dirección $[0001]$, sin embargo es posible controlar la velocidad de crecimiento en cada una de sus direcciones cristalográficas para obtener toda una gama de formas geométricas (Figura III). Una característica importante del ZnO es el carácter polar de la superficie en el plano basal, teniendo una carga positiva en las superficies terminadas en Zn (0001), y una carga negativa en las terminadas en O ($000\bar{1}$). Esto genera una polarización a lo largo de su eje c , provocando diferencias en la energía de superficie (ver figura IV) [12].

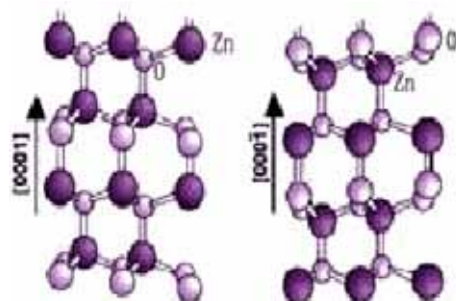


Figura IV. Modelo de la estructura de ZnO proyectada a lo largo del plano (0001) y $(000\bar{1})$ respectivamente.

2.2 Síntesis de nanoestructuras de ZnO

El crecimiento de nanoestructuras de ZnO en solución se ha reportado usando los métodos: hidrotermal, sol-gel, intercambio iónico, y coloidal. El método hidrotermal es muy recurrido para la síntesis de cristales, el cual depende de la solubilidad del soluto en agua a diferentes temperaturas y presiones. Un gradiente de temperatura en el medio causa la cristalización formando nuevas especies, para nuestro caso el ZnO a partir de acetato de zinc y etilenglicol. Otro método muy recurrido es el intercambio iónico con zeolitas en medio acuoso, la solubilidad de los iones en agua y su movilidad en el medio son factores importantes a considerar en el intercambio. Una vez que los cationes salen de la zeolita anfitrión ocurre una descompensación de carga de la zeolita, por lo cual se adiciona otro catión para estabilizar la carga. En nuestro caso, el intercambio iónico se realizo con Zn^{2+} , y fue llevado hasta la formación de ZnO soportado en la matriz por tratamientos en medio alcalinos y térmicos. Otros métodos utilizan diferentes tipos de solventes y técnicas, pero los mencionados con anterioridad, proporcionan gran versatilidad para el control del tamaño y el tipo de estructura a sintetizar.

Ahora bien, las nanoestructuras ZnO se han estudiado en diferentes trabajos [12], encontrando que mantienen una orientación preferencial de crecimiento en su plano cristalino (0001). Este crecimiento preferencial también se ha observado en métodos que usan al ZnO como soporte, tales como los métodos térmicos [13-14].

Las nanoestructuras de ZnO también se han sintetizado sobre sustratos o soportes. Así por ejemplo, para el crecimiento de ZnO en forma de película delgada se ha usado vidrio [15], zafiro [16] y diamante [17]. Las técnicas empleadas han sido depósito químico

en fase vapor (CVD) (figura V), evaporación térmica, depósito químico por compuestos organometálico en fase vapor (MOCVD), depósito láser pulsado (PLD), y epitaxia de haces moleculares (MBE) entre otras.

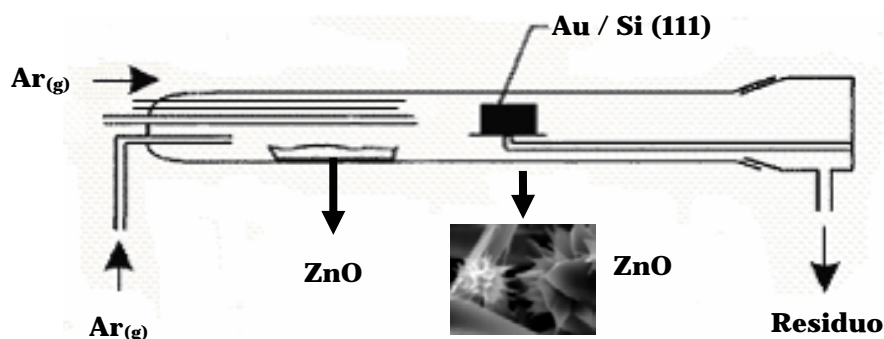


Figura V. Esquema de síntesis para el depósito químico por arrastre con vapor. Arreglo colocado dentro de un horno.

2.3 Propiedades Ópticas del ZnO

La formación de estados donadores o aceptores en los semiconductores depende de su naturaleza intrínseca o extrínseca. Entre estos estados ocurren transiciones electrónicas que generan radiación electromagnética. Las características de esta radiación electromagnética formulan las propiedades ópticas de los semiconductores. Una transición electrónica en un semiconductor intrínseco ocurre únicamente entre su banda de valencia (BV) y su banda de conducción (BC), generando un par electrón-hueco (e^- y h^+ , respectivamente), conocido como excitón, que tiende a recombinarse para generar radiación electromagnética con la energía de la brecha prohibida del semiconductor (Figura VI).

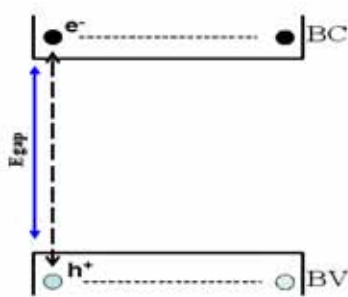


Figura VI. Esquema de un proceso de recombinación electrón-hueco.

En un semiconductor extrínseco existen estados profundos, donadores o aceptores, relacionados con sus impurezas y defectos, entre los cuales ocurren transiciones electrónicas para producir radiación electromagnética de menor energía con la brecha prohibida del semiconductor.

El ZnO tiene emisiones radiativas en el verde y amarillo [18], las cuales históricamente se han relacionado con sus defectos e impurezas. El mecanismo de generación de tales emisiones es tema de controversia. Diversos esfuerzos se han hecho para elucidar tal problema, entre los cuales aparecen los cálculos de la energía de formación de los defectos puntuales del ZnO. Se han realizado, cálculos de primeros principios (CPP) para la energía de formación de vacancias de oxígeno (V_O), vacancias de zinc (V_{Zn}), zinc intersticial (Zn_i), oxígeno intersticial (O_i), antisitios de zinc (Zn_O), antisitios de oxígeno (O_{Zn}) y zinc intersticial en posiciones octaédricas de la wurtzita. En la figura VII se muestra la energía de formación obtenida por CPP [19].

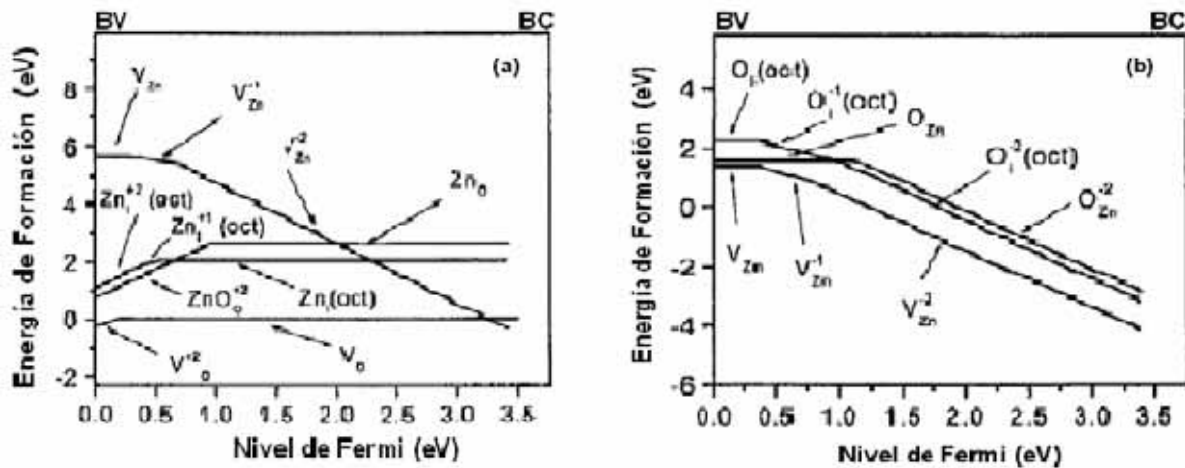


Figura VII. Energía de formación de los defectos puntuales para ZnO en función del nivel de Fermi. Crecimiento en un ambiente abundante en zinc (a) y en oxígeno (b).

En esta figura se observa que para el crecimiento del ZnO en un ambiente con exceso de zinc las V_O se forman más fácilmente que el resto de los defectos, mientras que para un ambiente rico en oxígeno las V_{Zn} presentan menor energía de formación.

Experimentalmente se ha probado, que la emisión en 2.5 eV del ZnO está relacionada con la presencia de V_O . Leiter *et al.* han reportado que las vacancias de oxígeno introducen estados profundos. Mediciones de resonancia magnética detectada ópticamente

ODMR (del inglés optically detected magnetic resonance) prueban que una emisión de 2.45 eV se genera por la transición desde una vacancia de oxígeno neutra en estado triplete hacia estados aceptores profundos. Para la formación de este estado triplete los autores proponen que dos electrones *singuletes* en el estado base de una V_O al absorber un fotón se transforman a un estado singulete excitado, el cual se relaja en un estado paramagnético en estado triplete (ver figura VIII) [20-21].

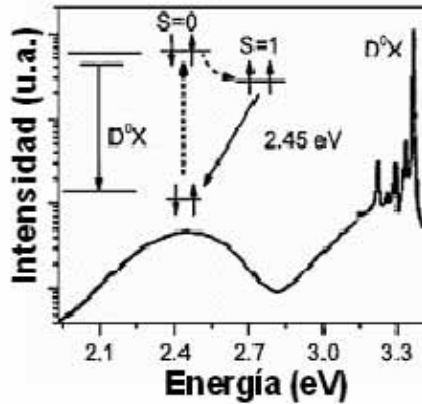


Figura VIII. Espectro de ZnO no dopado con una energía de excitación de 325 nm con un láser HeCd (5 K).

Por otro lado, el ZnO presenta además de la emisión verde una emisión amarilla, la cual se ha asociado a defectos tipo O_i [22]. El tiempo de vida de la emisión verde es de aproximadamente 200 picosegundos [23] mientras que el tiempo de vida en la emisión amarilla es de 1850 ns en partículas de 4 nm [24, 25].

Van Dijken *et al.* han propuesto que las emisiones verde y amarilla se deben a un proceso de recombinación de electrones y huecos en centros profundos [21]. La figura IX(a) representa este proceso, en donde se indica que un hueco generado en la banda de valencia puede migrar a niveles aceptores profundos localizados sobre la banda de valencia (nivel 3), recombinándose con un electrón de estado donador, cercano a la banda de conducción (nivel 1).

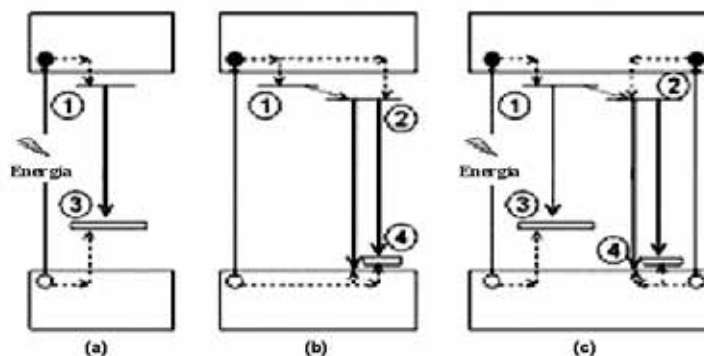


Figura IX. Representación esquemática de los diferentes mecanismos ligados a las propiedades ópticas de las nanoestructuras de ZnO. (1) Electrón atrapado en una trampa cercana a la banda de conducción, (2) trampa de un hueco profundo, (3) trampa sobre la banda de valencia y (4) trampa cercana a la banda de valencia.

Ahora bien, una emisión entre 2.48 eV y 2.07 eV, ocurre cuando el hueco es generado en la banda de valencia y atrapado por una V_O (nivel 2), recombinándose con un electrón atrapado en un nivel cercano a la banda de conducción (nivel 1) y posteriormente el electrón en cualquiera de los dos niveles, recombinarse con un hueco en los niveles aceptores profundos (nivel 3) ó trampas cercanas a la banda de valencia (nivel 4).

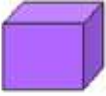

2.4 Propiedades electrónicas de las nanoestructuras.

Comúnmente los nano-materiales se clasifican en términos de sus dimensiones $L_{X,Y,Z}$ para representar tanto sus formas geométricas como las direcciones del confinamiento espacial de sus electrones en X , Y ó Z [ver figura X(a)]. El confinamiento espacial es tomado en cuenta siempre y cuando $L_{X,Y,Z}$ sea más pequeño que el límite nanoscópico L_0 . En este límite nanoscópico la densidad de estados (DOS) del material es modificada como indica la Figura X(b). La estructura de bandas de energía de un sólido en "bulto" se transforma a un espectro discreto de energías dependiendo de la dirección del confinamiento espacial. Como muestra la Figura X(b) una curva escalonada es producida por el confinamiento electrónico en dos dimensiones (2-D) y una curva "dentada" cuando el confinamiento es en una sola dimensión.

Un modelo simple de confinamiento dimensional al que se recurre frecuentemente para el estudio de nanopartículas (nanoestructuras 0-D) [figura X(a)] es el de un electrón de masa m en un pozo de potencial, el cual posee los siguientes eigen-valores de energía:

$$E_{N_x N_y N_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{N_x^2}{d_x^2} + \frac{N_y^2}{d_y^2} + \frac{N_z^2}{d_z^2} \right) \quad (2.5)$$

donde d_x , d_y , y d_z representan las anchuras del pozo, y N_x , N_y , N_z son los números cuánticos con valores enteros mayores a 1.

$L_{X,Y,Z} > L_0$		Material en bulto	No confinamiento	No nanoestructuras
$L_{X,Y} > L_0 > L_Z$		Pozos cuánticos	Confinamiento en 1-D	Nanoestructura bidimensional (2-D)
$L_X > L_0 > L_{Y,Z}$		Alambres	Confinamiento en 2-D	Nanoestructura unidimensional (1-D)
$L_0 > L_{X,Y,Z}$		Puntos	Confinamiento en 3-D	Nanoestructuras en cero dimensiones

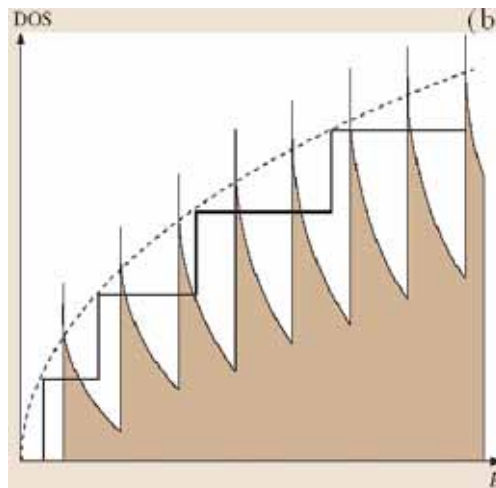


Figura X (a) Ejemplos de materiales geométricos con reducción en sus dimensiones, y asociación de acuerdo al tipo de confinamiento. (b) Densidad de Estados (DOS) contra energía para nanoestructuras 1-D, 2-D y 3-D.

El efecto de la redistribución de la estructura de niveles de energía debido al tamaño de las nanoestructuras se aprecia en las variaciones de la diferencia de los valores de energía $E_{N+1} - E_N$, que se genera por cambios en la anchura d del pozo del potencial. Tales

efectos de confinamiento dimensional solo pueden ser observados cuando esta diferencia de energías es mayor a la energía térmica $k_B T$.

En las nanoestructuras semiconductoras, el confinamiento dimensional produce que su estructura de bandas de energía sea modificada, observando por ejemplo un incremento de su brecha prohibida de energía (corrimiento al azul) conforme se reduce su tamaño. En estos materiales, por otro lado ocurre que como resultado del principio de incertidumbre de Heisenberg, la localización de los portadores de carga (electrones y huecos) en un volumen confinado, incrementa la probabilidad de traslape de las funciones de onda del electrón y del hueco, lo cual promueve que estos se recombinen fácilmente. La recombinación electrón-hueco en los semiconductores da lugar a la luminiscencia, y un aumento en la generación de luz se producirá precisamente por el incremento en el número de recombinaciones electrón-hueco [26].

2.5 Estructura cristalina de las zeolitas.

La estructura de un cristal de zeolita se basa en un tetraedro (ver figura XI) que está formado por cuatro átomos de oxígeno enlazados con un átomo de silicio por medio de sus cuatro electrones de valencia. Los oxígenos están conectados en las esquinas del tetraedro para conformar el cristal. Cuando el aluminio está presente durante la formación de los cristales, sustituye al silicio, manteniendo tres electrones de valencia, el electrón de valencia que falta es proporcionado generalmente por cationes que tratan de compensar la carga del sistema, debido a que la zeolita mantiene un campo cargado negativamente $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$. El aluminio contenido en la estructura de la zeolita lo hace comportarse como un ácido de Bronsted.

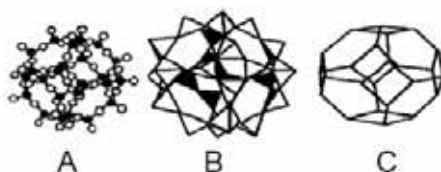
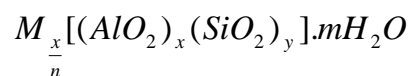


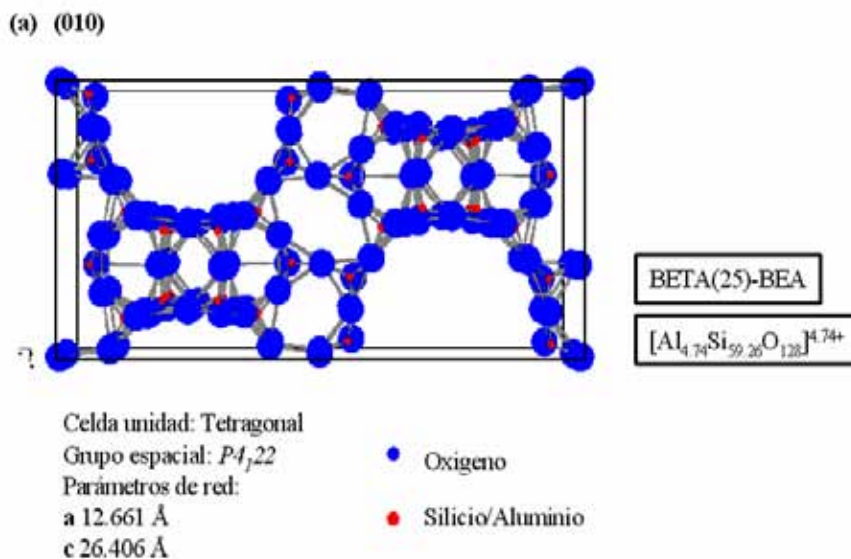
Figura XI. Estructura típica de Zeolita. Arreglo atómico (a), tetraédrico (b) y cristalino (c).

La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en las cuales se encuentran los cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. A continuación se presenta la formula general de una zeolita.



donde M es un catión de valencia n , m es el número de moléculas de agua y la suma de x más y , indica el número de tetraedros de aluminio y silicio por celda unidad.

A continuación se presentan las estructuras cristalográficas de las zeolitas: mordenita (MOR), ZSM-5 (MFI) y BETA. Estas fueron elaboradas en el programa PowderCell 2.4, los datos de coordenadas atómicas fueron consultados en la base de datos de IZA-SC (ver anexo 1).



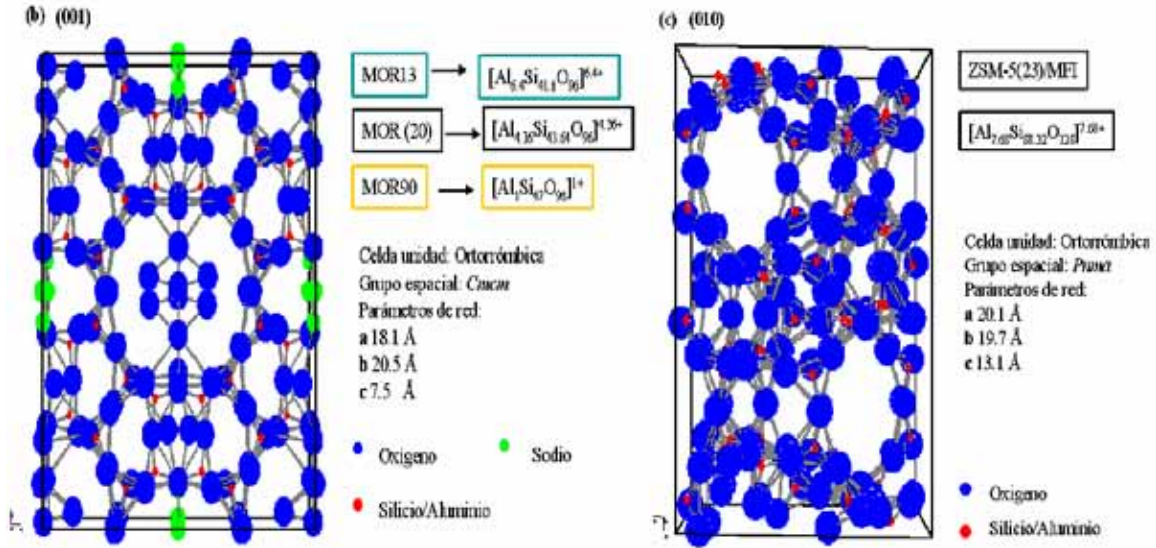


Figura XII. Esquema ilustrativo de estructura cristalina de zeolitas; (a) BEA, (b) MOR y (c) ZSM-5 (MFI). Se presentan los parámetros de red y estequiometría de las fórmulas con base en los cálculos de las relaciones molares.

En las estructuras propuestas en la figura XII, observamos que la Mordenita contiene átomos de sodios (color verde), los cuales se encuentran en los canales de la zeolita (figura XIII). Las zeolitas son materiales porosos con gran área superficial, esto las hace buenos materiales para alojar iones de cualquier tipo, siempre y cuando no excedan los diámetros de poro que se presentan en la tabla 2.1.

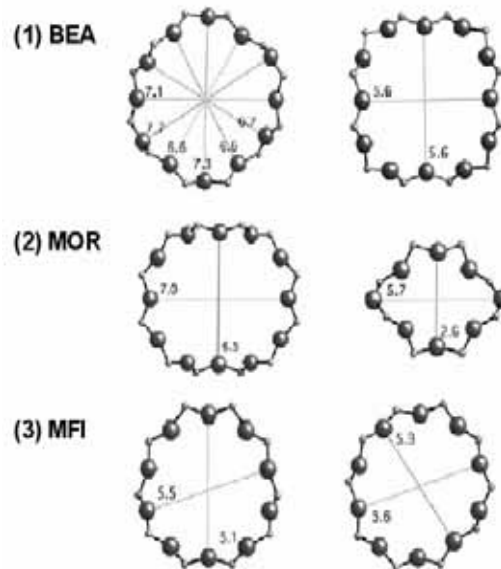


Figura XIII. Canales que presentan las zeolitas (1) Beta, (2) Mordenita y (3) ZSM-5 (MFI).

Estructura	Angstroms
Mordenita	~ 5.6 - 7
Beta	~ 2.6 - 7
ZSM-5 [MFI]	~ 5.6 - 5.1

Tabla 2.1 Rangos de diámetros de poro de las zeolitas.

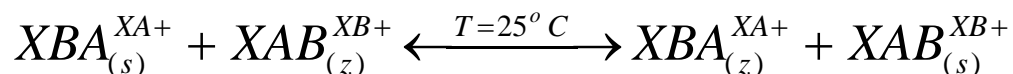
Diversos estudios de área superficial por BET (ver tabla 2.2), muestran como el proceso de síntesis y las condiciones de trabajo, influyen en el área superficial. La introducción del material huésped en el soporte, cambia el volumen de poro, mesoporo y microporo, mostrando una dependencia del área superficial en el material, haciéndolos buenos candidatos para la aplicación en fotocatalisis [27-29].

Estructura	Área Superficial BET (m ² /g) adsorbato (N ₂)
Beta	~ > 400
MFI	~ > 320
MOR	~ > 300

Tabla 2.2 Área superficial registradas por BET para las zeolitas Beta, ZSM-5 y Mordenita.

2.6 Intercambio iónico de las zeolitas

El intercambio iónico en las zeolitas, es una de sus propiedades más importantes, y se lleva a cabo mediante interacciones electrostáticas entre los iones de compensación y la red. Un intercambio iónico binario en el que se involucran los iones A^{XA+} y B^{XB+} , puede expresarse de la siguiente forma:



donde, $XA+$ y $XB+$ son las cargas de los cationes A y B, z y s indican si los cationes están ligados con la zeolita o en la solución.

La capacidad total de intercambio catiónico C de una zeolita se define como la razón del número de equivalentes de cationes de compensación con la masa por celda unitaria de la zeolita [meq/g, mili-equivalentes/gramo]:

$$C = \frac{\left(\frac{N^{Al}}{N_{Av}} \right)}{\rho V_c} \quad (2.4)$$

donde N_{Av} es el número Avogadro, ρ es la densidad de la zeolita, N^{Al} es el número de átomos de Al en la celda unitaria y V_c es el volumen de la celda unitaria [30]. Valores de la capacidad de intercambio para algunas zeolitas se presentan a continuación en la tabla 2.3.

Zeolita	C [meq/g]
Mordenita 13	2.27
Mordenita 20	1.55
Mordenita 90	0.36
Beta (25)	1.11
ZSM-5 [MFI] (23)	1.45

Tabla 2.3 Cálculo de la capacidad de intercambio catiónico en algunas zeolitas.

Hipótesis y Objetivos

Hipótesis

Las nanoestructuras de ZnO sintetizadas por diferentes métodos presentan variaciones en sus emisiones luminiscentes, provocadas por efectos del uso de soportes o matrices, incorporación de impurezas y defectos cristalinos generados durante su crecimiento.

Objetivos Generales

1. Sintetizar nanopartículas de ZnO impurificadas con Yb para incrementar la luminiscencia de la tierra rara por efectos de transferencia de energía desde el semiconductor.
2. Sintetizar ZnO soportado sobre Si (111) recubierto con oro y estudiar sus propiedades ópticas por CL.
3. Sintetizar y estudiar las propiedades ópticas de nanopartículas de ZnO en zeolitas para regular su tamaño por efectos de constreñimiento espacial.

Objetivos Específicos

1. Sintetizar por métodos físicos y químicos nanopartículas de ZnO puras e impurificadas con Yb.
2. Estudiar mediante CL la luminiscencia de las nanoestructuras, determinando posibles defectos nativos mediante el estudio de emisiones radiativas "parásitas".
3. Determinar por CL y reflectancia difusa Uv-Vis las propiedades ópticas de las nanopartículas de ZnO soportadas en Zeolitas, buscando efectos de confinamiento dimensional en las nanopartículas estudiadas.
4. Determinar el efecto de la razón Si/Al y la estructura cristalina del soporte en el tamaño de las nanopartículas.
5. Proponer con base a los estudios realizados un posible mecanismo de formación de las nanopartículas de ZnO en el soporte.

Referencias Capítulo 2

- [1] S. Nakamura, S. Pearton, and G. Fasol, "The blue laser diode" Springer (2000).
- [2] J. F. Muth, J. H. Lee, I. K. Shmagin, and R. M. Kolbas, Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 2572.
- [3] M. Steube, K. Reimann, D. Fröhlich and S. J. Clarke, Materials Science and Engineering B **50** (1997) 188-191.
- [4] D. C. Look, Mater. Sci. Eng., B **80** (2001) 381.
- [5] E. Ohshima, H. Ogino, et al., J. Cryst. Growth **260** (2004) 166.
- [6] S. S. Asan, et al., J. Cryst. Growth **207** (1999) 30.
- [7] T. Dieta, H. Ohno, F. Matsukura, et al., Science **287** (2000)1019.
- [8] S. B. Zhang, Alex Zunger, et al., Phys. Rev. B, Vol. **63** (2001) 075205.
- [9] Sukit Limpijumnong, S.B. Zhang, et al., Phys. Rev. Lett. **92** (2204) No.15.
- [10] T. Sekiguci, N. Naoki, et al., J. Applied Phys. **36** (1997) L 289.
- [11] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, et al., J. Appl. Phys. **98** (2005) 041301.
- [12] Z. L. Wang et al., Adv. Funct. Mater. **14** (2004) No. 10.
- [13] S. K. Tiku, C. K. Lau and K. M. Lakin, Appl. Phys. Lett. **36** (1980) 318.
- [14] M. Kasuga and M. Mochizuki, J. Cryst. Growth **54** (1981) 185.
- [15] T. Yamamoto, T. Shiosaki, et al., J. Appl. Phys. **51** (1980) 3113.
- [16] T. Mitsuyu, S. Ono, and K. Wasa, J. Appl. Phys. **51** (1980) 2464.
- [17] A. Hachigo, H. Nakahata, et al., Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 2556.
- [18] Myrtil L. Kahn et al., ChemPhysChem. **7** (2006) 2392-2397.
- [19] C. G. Van de Walle, Physica B **899** (2001) 308-310.
- [20] F. H. Leiter, H. R. Alves, et al., Phys. Status Solidi B **226** (2001) R4.
- [21] F. H. Leiter, H. R. Alves, et al., Physica B **201** (2003) 340-342.
- [22] X. L. Wu, G.G. Siu, C. L. Fu, and H. C. Ong, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 2285.
- [23] B. Guo, Z.R. Qiu, and K.S. Wong, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 2290.
- [24] O. F. Schirmer and D. Zwingel, Solid State Commun. **8** (1970) 1559.
- [25] Kahn ML, Cardinal T, Bouquet B, Monge M, Jubera V, Chaudret B, ChemPhysChem. **7** (2006) 2392.
- [26] A. González, Tesis de Doctorado: *Estudio de las propiedades ópticas y electrónicas de nanoestructuras semiconductoras de ZnO por Catodoluminiscencia y Espectroscopía Túnel a baja temperatura*, Posgrado en Física de Materiales, CICESE, (*en proceso*).
- [27] M.S. Sadjadi, A. Pourahmad, Sh. Sohrabnezhad and K. Zare, Materials Letters, **61** (2007) 2923-2926.
- [28] Qi Xiao, Jiang Zhang, Chong Xiao, Zhichun Si and Xiaoke Tan, Solar photocatalytic degradation of methylene blue in carbon-doped TiO₂ nanoparticles suspension, Solar Energy, (2008).
- [29] Yongjun Chen, Elias Stathatos and Dionysios D. Dionysiou, Surface & Coatings Technology **202** (2008) 1944–1950.

[30] Breck D., *Zeolite molecular sieves*, Wiley, N. Y. (1974).

Capítulo 3

Método Experimental

En este capítulo se describe la preparación de nanopartículas de ZnO, no soportadas e impurificadas con Yb en diferentes concentraciones, usando el método hidrotérmico y un proceso de molido mecánico. Las muestras sintetizadas por el método hidrotérmico fueron preparadas en el Instituto de Física de la B. Universidad Autónoma de Puebla, por el grupo de investigación dirigido por el Dr Umapada Pal [1], y las preparadas mediante molido mecánico fueron preparadas en el CNYN-UNAM. Se hace una comparación de las propiedades luminiscentes de estos dos tipos de muestras, valorando el efecto del contenido de Yb en las nanoestructuras.

Se describe la preparación de clusters y nanopartículas de ZnO soportadas en zeolitas tipo Mordenita (MOR), ZSM5 (MFI) y Beta. Se valoró la influencia de las dimensiones de los poros y celdas cristalinas de estas últimas, además de su razón Si/Al, en el tamaño de las nanopartículas obtenidas.

Se explican las técnicas de caracterización usadas para el estudio de las propiedades luminiscentes, estructurales y de composición elemental tanto de las muestras de ZnO no-soportadas como de las muestras soportadas en zeolitas. Se describen las técnicas de Catodoluminiscencia (CL) en el microscopio electrónico de barrido (SEM, de *Scanning*

Electron Microscopy), espectrometría de energía dispersada de rayos X (EDS de *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*), espectroscopía de foto-electrones por rayos X (XPS de *X-ray photoelectron spectroscopy*) y espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES de *Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy*).

3.1 Preparación de nanopartículas de ZnO:Yb no-soportadas

3.1.1. Método hidrotérmico

Nanopartículas de ZnO impurificadas con Yb fueron sintetizadas por una reacción química controlada por etilenglicol (1,2-etanodiol), la cual favoreció el crecimiento del semiconductor en forma de partículas esféricas. Se mezcla 0.025 molar (M) de Acetato de Zinc anhidro [(C₂H₃O₂)₂Zn, Aldrich, 99.99%] en un vaso de precipitado en agitación constante y posteriormente se calienta a 440 K por 2 h [1] con etilenglicol. Posteriormente se enfría a temperatura ambiente, la mezcla blanca es filtrada y se lava con etanol y agua varias veces, dejando enfriar a temperatura ambiente. Para las nanopartículas impurificadas con Yb, YbCl₃·6H₂O (Alfa Aesar, 99.9%), el Yb se agrega antes del calentamiento de la reacción (figura XIV) con una relación nominal del 1 y 5% mol.

La reacción en esta síntesis es la siguiente [2]:

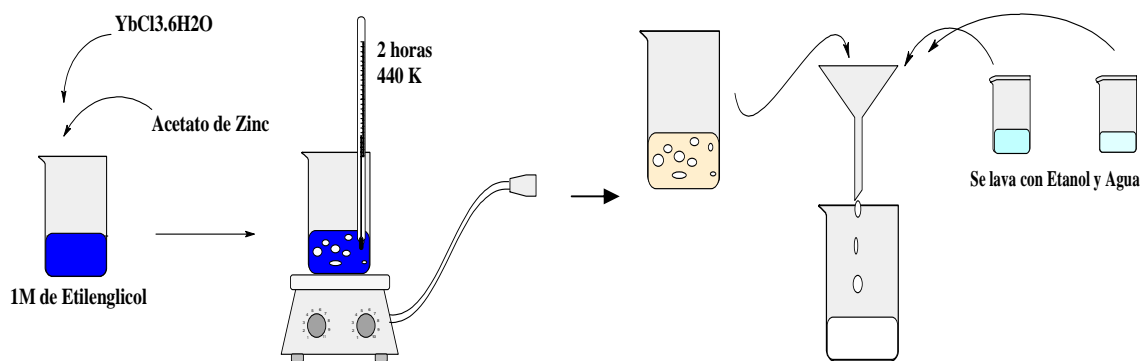
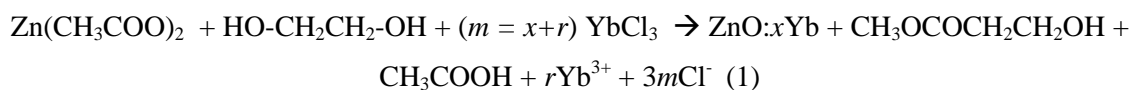
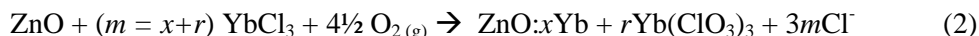


Figura XIV. Esquema de la síntesis de ZnO por el método hidrotérmico.

3.1.2 Método por molido mecánico.

La preparación de nanopartículas de ZnO impurificadas con Yb también se hizo siguiendo un método físico, mezclando el semiconductor (ZnO, Alfa Aesar, 99.9%) con tricloruro de yterbio hexahidratado (YbCl₃·6H₂O, Alfa Aesar, 99.9%), ambos grado reactivo, en un mortero de ágata para posteriormente ser molidos durante cinco minutos, homogenizando la mezcla con 0.5 mL de agua desionizada. La reacción es la siguiente:



El producto obtenido se dejó secar en aire a temperatura ambiente durante 5 horas, y con la ayuda de una balanza analítica se separaron 0.5 g del material. La muestra se colocó en una placa de cerámica (Al₂O₃) para poder ser introducida en el tubo de cuarzo de un horno tubular, el cual se cerró herméticamente mediante tapones de acero inoxidable. La muestra se calentó a una temperatura de 443 K durante 5 horas en un flujo de Argón de ultra alta pureza (figura XV) [3, 4, 5].

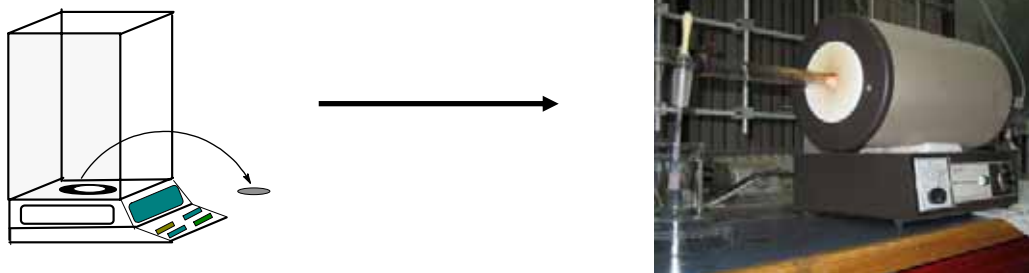


Figura XV. Esquema de síntesis, etapa tratamiento térmico.

3.2. Preparación de nanopartículas de ZnO soportadas en Zeolita.

La síntesis de nanopartículas de ZnO en soportes porosos se hizo en cinco zeolitas diferentes siguiendo un proceso de intercambio iónico y tratamientos térmicos. Usando un vidrio de reloj se pesaron 2gr de cada tipo de Zeolita (Z) con relaciones molares distintas (RM = SiO₂/Al₂O₃): ZSM5 RM (23), Beta RM (25) y Mordenita RM 13, Mordenita RM 20 y Mordenita RM 90. Las muestras se colocaron en suspensión acuosa en matraces de precipitados y se añadió nitrato de zinc [Zn(NO₃)₂] 0.01 N [6-7], manteniendo la mezcla en agitación constante durante 24 h. El producto de este primer intercambio fue filtrado y

lavado con abundante agua desionizada (figura XVI). Las reacciones seguidas en este proceso se indican a continuación:

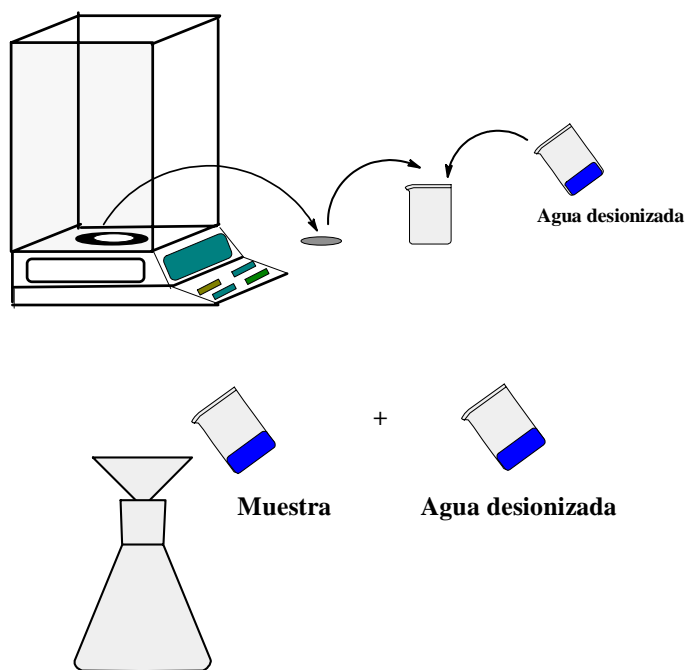
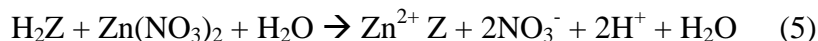
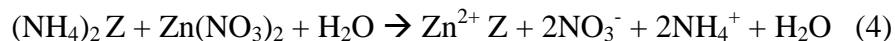
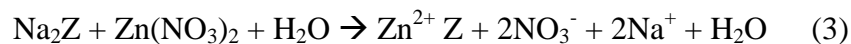
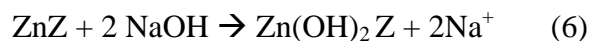
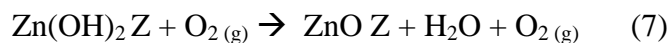


Figura XVI. Esquema de intercambio iónico y lavado de las zeolitas.

Las zeolitas intercambiadas con iones Zn^{2+} fueron sometidas a un segundo intercambio iónico para promover la formación del complejo de hidróxido de zinc en los poros de estas, esto se hizo adicionando NaOH y ajustando el pH de la suspensión a un valor de 9 (ver anexo 2) [8]. Después de este proceso las zeolitas fueron separadas de la suspensión mediante filtrado, para posteriormente ser lavadas con abundante agua desionizada. La reacción en este segundo intercambio es la siguiente:



Las zeolitas con hidróxido de zinc en sus poros fueron tratadas térmicamente en un horno tubular a 873 K en flujo de oxígeno para dar lugar a la formación del ZnO:



3.2.1 Preparación de las muestras para estudio de composición atómica por Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (IPC-AES).

Las muestras que se analizaron por esta técnica fueron digeridas en una solución fuertemente ácida y para ello se pesaron 0.05 g de cada muestra, se agregaron 2 mL de ácido nítrico concentrado y 1 mL de ácido fluorhídrico concentrado. Las muestras se colocaron posteriormente en una estufa a 40°C por 24 h, para posteriormente agregar 40 mL de ácido bórico al 2% P/V. Las soluciones se mantuvieron dentro de la estufa a 40° C por 5 h más y se dejaron enfriar a temperatura ambiente hasta el momento del análisis.

3.2.2 Preparación de las muestras de ZnO para ser analizadas por Espectroscopía de Energía Dispersada de rayos-X (EDS).

Se colocaron aproximadamente 0.01 g de las muestras de ZnO (dopadas con Yb y soportadas en zeolitas) sobre un cilindro de metal usado como porta-muestras del SEM, adhiriendo el ZnO a presión a una cinta de grafito previamente colocada en el cilindro. Una vez introducida la muestra al microscopio electrónico este se operó a 15 kV y una corriente del haz de 27 nA. Se determina la concentración elemental de las muestras entre 500 y 1000X para obtener valores promedios. Se adquirieron diversos espectros en diferentes sitios de las muestras para comprobar consistencia en las mediciones.

3.3 Preparación de nanopartículas de ZnO soportadas en sustrato de Si (111) recubierto con Au.

La muestra de ZnO se coloca en una canoa de cerámica previamente tarada. En la misma canoa el ZnO se mezcla con 0.1 g de grafito; posteriormente la canoa se introduce en el tubo de cuarzo. Después de haber recubierto el sustrato de Si (111) con Au, se pone dentro del tubo de cuarzo. Se cierra el sistema y se lleva hasta una temperatura de 1100 °C, en flujo de Argón (Ar) por dos horas (ver figura XVII).

3.4 Técnicas Experimentales

A continuación se indican las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo de investigación.

Equipo	Acrónimo	Modelo
Microscopio Electrónico de Barrido	SEM	Jeol JSM 5300
Espectroscopía de energía dispersada de rayos-X	EDS	
Fotomultiplicador		Hamamatsu R928P
Monocromador		SPEX 340-E
Difracción de Rayos-X	XRD	Difractómetro Philips X'Pert con radiación Cu K α
Microscopio de transmisión de electrones	TEM	JEM 2010 FAsTem
Espectroscopía de foto-electrones por rayos-X	XPS	SAM-PHI 548
Espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente	ICP-AES	Varian Liberty 110
Espectroscopía de reflectancia difusa Ultravioleta-Visible	UV-Vis	Varian CARY300

3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El principio de operación de un SEM se basa en la interacción de un haz de electrones con un sólido (figura XVII), en donde ocurre la dispersión de electrones por colisiones elásticas e inelásticas en las direcciones determinadas por la topografía del sólido. La variación del número de electrones dispersados en la dirección de un detector de electrones, usualmente un centellador, durante el barrido de la superficie con el haz de electrones, permite construir una imagen de la topografía del sólido.

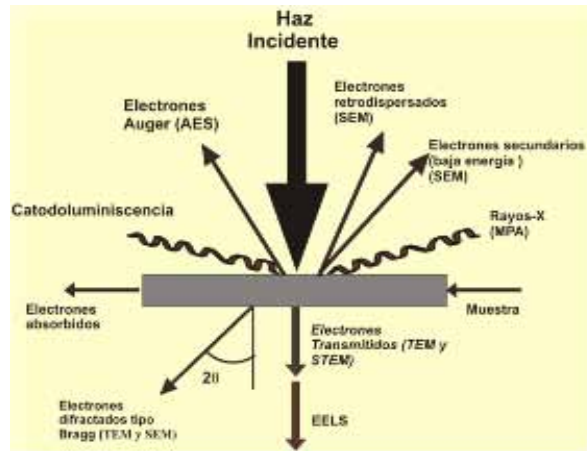


Figura XVII. Señales generadas por el haz de electrones.

Un SEM está compuesto básicamente por los siguientes elementos (figura XVIII): (a) cañón de electrones, (b) lentes electromagnéticas condensadoras y lentes objetivas que controlan el diámetro y el enfoque del haz, respectivamente y (c) bobinas deflectoras que generan el barrido del haz sobre la superficie de una muestra.

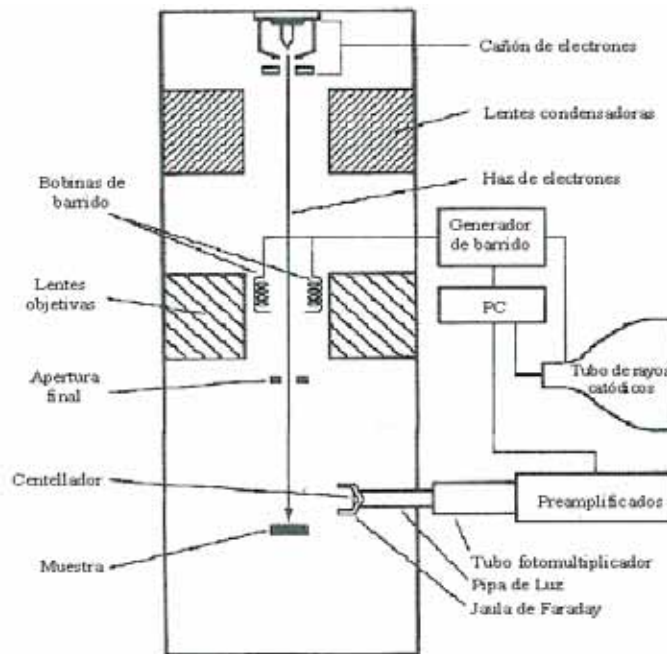


Figura XVIII. Esquema general de la columna de un SEM.

3.4.1.1 Regiones de generación de señales por el haz de electrones.

En el SEM, la interacción del haz de electrones con el sólido ocurre en el llamado volumen de generación de señales, el cual tiene típicamente una forma de pera (figura XIX) [9]. La magnitud y forma geométrica de este volumen depende fuertemente del número atómico promedio (Z) del sólido, encontrando que es aproximadamente esférico para $15 < Z < 40$ y semiesférico para Z mayor [10].

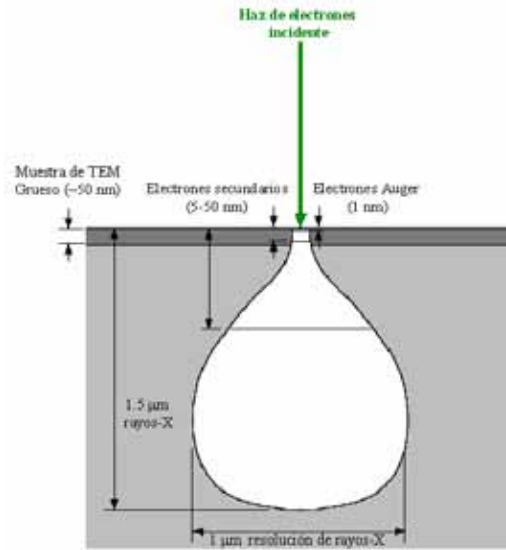


Figura XIX. Regiones de generación de señales dependientes de la profundidad en un sólido.

La forma de este volumen claramente se determina por el intervalo de penetración de los electrones incidentes, conocidos como electrones primarios, (R_e). Un cálculo empírico típico de este rango de penetración es el de Kanaya y Okayama [11, 12], quienes proponen el uso de la siguiente expresión:

$$R_e (\mu m) = (0.0276 A / \rho Z^{0.889}) E_h^{1.67} \quad (3.1)$$

en donde A es el peso atómico (gr/mol), ρ la densidad (gr/cm³) y E_h es la energía del haz de electrones (keV). La siguiente tabla muestra los valores de R_e para algunos de los materiales estudiados en este trabajo.

Energía (keV)	ZnO (μm)	SiO ₂ (μm)	Al ₂ O ₃ (μm)
10	0.896	3.376	3.460
15	1.764	6.644	6.810
20	2.852	10.742	11.011
25	4.140	15.592	15.983
30	5.613	21.142	21.671

Tabla 3.1. Intervalo de penetración del haz de electrones en algunos materiales de interés.

3.4.2 Catodoluminiscencia (CL) en el microscopio electrónico de barrido.

3.4.2.1 Mecanismo de generación de la señal de CL

En la interacción del haz de electrones con un semiconductor, los electrones de la banda de valencia de éste último, son excitados para ocupar estados de su banda de conducción, formando así, los llamados pares electrón-hueco. Estos pares terminan recombinándose entre sí tanto de forma radiativa como de forma no-radiativa. En el primer caso, el exceso de energía del par da lugar a la luminiscencia, y en el segundo caso dicha energía es absorbida por el sólido.

En las recombinaciones radiativas ocurren transiciones electrónicas entre los niveles de energía del cristal semiconductor y, por tanto, la luminiscencia generada no es otra cosa que la diferencia de energías entre tales niveles, emitida en forma de radiación electromagnética en los rangos ultravioleta, visible e infrarrojo.

Los pares electrón-hueco generados por el haz de electrones no se recombinan instantáneamente y se les asigna un tiempo de vida medio τ medido desde que son generados hasta que se recombinan. Este tiempo de vida medio considera tanto procesos radiativos como no-radiativos y debido a que las recombinaciones de tales procesos ocurren de manera paralela se calculan de la forma:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rr}} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (3.2)$$

donde τ_{rr} y τ_{nr} representan los tiempos de vida de las recombinaciones radiativas (rr) y no radiativas (nr), respectivamente.

Una forma de medir la luminiscencia de un sólido es mediante el cálculo de la eficiencia de recombinación radiativa o eficiencia cuántica interna η , la cual se define precisamente como la razón entre el tiempo de vida medio de todos los pares y el tiempo de vida medio de los pares que generan recombinaciones radiativas [13, 14]:

$$\eta = \frac{\tau}{\tau_{rr}} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_{rr}}{\tau_{nr}}} \quad (3.3)$$

Desde el punto de vista estadístico los tiempos de vida media de los pares electrón-hueco dependerán de la sección eficaz de captura de los centros de recombinación σ , del número de centros de recombinación N y de la movilidad térmica de los portadores de carga mayoritarios del semiconductor v_{th}

$$\tau_i = \frac{1}{N_i \sigma_i v_{th}} \quad (3.4)$$

en donde los subíndices i pueden ser nr o rr .

Al sustituir la expresión (3.4) en (3.3) se tiene la siguiente expresión para la eficiencia cuántica:

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{N_{nr} \sigma_{nr}}{N_{rr} \sigma_{rr}}} \quad (3.5)$$

La eficiencia de recombinación radiativa η , depende de la temperatura de la siguiente manera:

$$\eta = \frac{1}{1 + C \exp\left(\frac{-E^*}{kT}\right)} \quad (3.6)$$

donde E^* es la energía de activación y k es la constante de Boltzmann.

La expresión (3.5) indica que la eficiencia de recombinación radiativa de un semiconductor será pequeña si por ejemplo $\sigma_{nr} \gg \sigma_{rr}$, aunque su número de centros radiativos sea mayor al número de centros no-radiativos. En general, se tiene que la luminiscencia de los semiconductores no solo depende del número de sus centros radiativos, sino también del valor de la sección eficaz de captura de todos los centros de recombinación.

La difusión de los pares electrón-hueco en un cristal semiconductor viene determinada por la densidad de portadores minoritarios, así suponiendo que los pares se generan en un punto r_0 con una función de generación g_0 (número de portadores generados por segundo) y considerando que hay una densidad $\Delta n(r)$ de ellos en el cristal, se puede emplear la ecuación de continuidad para describir su difusión en un semiconductor:

$$D\nabla^2\Delta n(r) - \frac{\Delta n(r)}{\tau(r)} = g_0\delta(r - r_0) \quad (3.7)$$

donde $\delta(r - r_0)$ es la función delta de Dirac, D la constante de difusión, y τ el tiempo de vida de los pares. Considerando una función de generación de electrones puntual, esta ecuación tiene por solución:

$$\Delta n(r) = \frac{g_0}{4\pi D} \frac{e^{-\frac{r}{L}}}{r} \quad (3.8)$$

con L como la longitud de difusión.

3.4.2.2 Obtención de imágenes y espectros de CL.

La intensidad CL, es decir, el número de fotones emitidos por unidad de tiempo se puede calcular de la tasa de recombinación total de los pares electrón-hueco $\frac{\Delta n(r)}{\tau}$, en donde $\Delta n(r)$ representa la densidad de portadores de carga minoritarios en el semiconductor. En este cálculo se debe considerar solo la parte radiativa del valor de esta

tasa, esto es $\frac{\Delta n(r)}{\tau} \eta$, por lo que teniendo en cuenta la expresión (3.3) para el tiempo de vida de los pares se tendrá:

$$I_{CL}(r) = \int_V f \frac{\Delta n(r)}{\tau_{rr}} d^3r \quad (3.9)$$

donde $I_{CL}(r)$ es la intensidad CL, r el radio medido desde la fuente de generación de los pares electrón-hueco y f simplemente es un factor de corrección del sistema de detección de la señal de CL y de las pérdidas por reflexión y absorción óptica. Donde f es una función que contiene tanto parámetros de corrección del sistema de detección CL, como los factores que consideran el hecho que no todos los fotones generados en el material son emitidos, debido a pérdidas por reflexión y absorción (ver figura XIX).

Al considerar una fuente de excitación electrónica (*i.e.* el lugar en donde incide el haz de electrones), con una geometría esférica de radio r en la región de generación de los portadores minoritarios, mediante la ecuación de continuidad (3.7) se encuentra que la densidad de portadores dependerá de su longitud de difusión de L (3.8), de la forma:

$$\Delta n(r) = C \frac{e^{-r/L}}{r} \quad (3.10)$$

donde C es una constante relacionada con (3.11) y $L = (D\tau)^{1/2}$ es la longitud de difusión de los portadores minoritarios.

En la distribución de portadores minoritarios con la profundidad, dirección z , con una fuente de generación puntual como por ejemplo el haz de electrones del SEM, el número total de portadores generados por segundo se puede escribir como:

$$\frac{GI_b}{e} \quad (3.11)$$

donde G es el número de pares electrón-hueco generados por el haz de electrones, con una corriente I_b y e es la carga del electrón.

La distribución de portadores minoritarios $n(z)$ está dada por la ecuación (3.10), en la que reemplazando r por $\sqrt{\xi^2 + z^2}$, en donde $\xi^2 = x^2 + y^2$, e integrando para el volumen, tenemos:

$$\Delta n(z) = \frac{GI_b}{2\pi eD} \int_0^\infty \frac{\exp(-\sqrt{\xi^2 + z^2} / L)}{\sqrt{\xi^2 + z^2}} 2\pi\xi d\xi = \frac{GI_b L}{eD} e^{-\frac{z}{L}} \quad (3.12)$$

Asumiendo que la intensidad CL es proporcional a la concentración de los portadores minoritarios Δn , y que las recombinaciones radiativas ocurren solo en una capa superficial de espesor dz a una profundidad z , esta intensidad queda expresada como

$$I_{CL}(z) \propto \frac{\Delta n}{\tau_{rr}} \propto \frac{GI_b \exp(-z/L) dz}{e \tau_{rr} D} \quad (3.13)$$

Esto permite afirmar que I_{CL} decae exponencialmente con la profundidad z , lo que demuestra que la señal de CL es formada principalmente en la superficie de los semiconductores, y no en toda la región de penetración del haz de electrones en el sólido.

Se tiene así que la CL en el SEM proporciona la posibilidad de observar con buena resolución la distribución espacial de los centros luminiscentes de los semiconductores.

Para la detección de la CL se usan foto-multiplicadores o foto-diodos, según convenga en su sensibilidad. Estos instrumentos transducen la señal luminosa a una señal eléctrica, que una vez amplificada se puede representar en un mapa de intensidades usando un monitor (*display*); formando así imágenes de CL punto a punto, conforme el haz de electrones barre la superficie del semiconductor (imágenes pancromáticas). La obtención de imágenes correspondientes a una única longitud de onda (imágenes monocromáticas), se realiza colocando un filtro óptico entre la señal de salida del microscopio y el detector, estas imágenes permiten analizar la distribución espacial de los centros radiativos que provoca esta emisión. La figura XX muestra los instrumentos típicos requeridos para la adquisición de imágenes de CL.

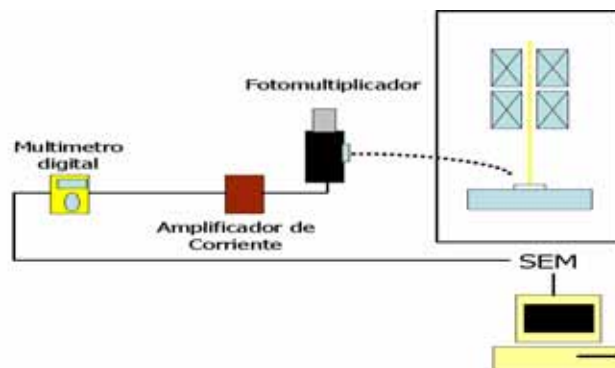


Figura XX. Sistema experimental para la obtención de imágenes de CL.

Los espectros de CL se obtienen con el sistema descrito en la figura XXI. Entre la ventana del microscopio y el detector se coloca un monocromador, controlado por computadora mediante un puerto paralelo. La señal del detector se amplifica y colecta por una tarjeta de adquisición de datos conectada a la computadora a través de un puerto USB. El monocromador está provisto de una red de difracción de 1200 líneas/mm que abarca la región del espectro de 200 – 1000 nm.

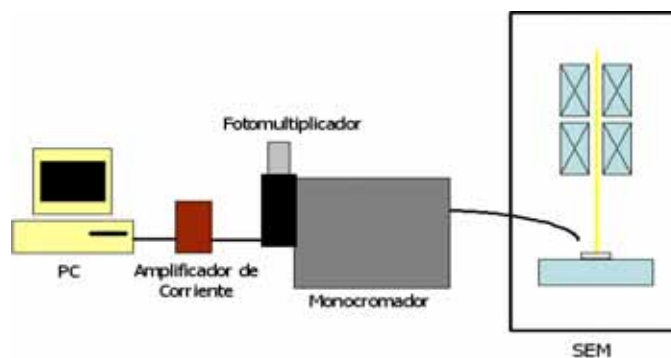


Figura XXI. Sistema experimental para la obtención de espectros CL.

La Espectroscopía CL y las imágenes CL monocromáticas permiten identificar los centros de recombinación radiativos de los semiconductores y su comportamiento, variando las condiciones de observación como la temperatura y la densidad de excitación, entre otros.

3.4.3 Espectrometría de energía dispersada de rayos-X.

La espectrometría de energía dispersada de rayos-X es una técnica usada para medir la composición elemental de los materiales. La fuente de excitación de rayos-X pueden ser electrones energéticos, fotones o iones y el blanco pueden ser sólidos o líquidos, aunque la mayor aplicación en la ciencia de los materiales se le da a muestras sólidas.

Todos los elementos exceptuando el hidrógeno (H) y el helio (He) producen rayos-X característicos. La mínima energía de radiación X medida en equipos convencionales es de aproximadamente 0.1 keV, con lo cual se excluye la identificación de litio (Li) (0.052 keV) por esta técnica. Las mediciones de los demás elementos, seguidos del berilio (Be) (0.108 keV) es posibles. Los elementos ligeros típicamente se detectan con las líneas espectrales K o L.

El principio de la técnica se puede explicar por las figuras XIX y XXII. En la detección, un rayo-X con energía E_v se absorbe por un átomo de un semiconductor cristalino, típicamente Si o Ge, creando un fotoelectrón con energía $E_v - E_c$, donde E_c es la energía de ionización del cristal (energía de amarre). El detector produce una señal eléctrica con una intensidad proporcional a la energía $E_v - E_c$.



Figura XXII. Regiones de generación de señales dependientes de la profundidad en un sólido.

Los espectros de rayos-X son presentados en forma de histogramas, calibrados en unidades de energía y cuentas correspondientes a la detección individual de fotones, que permiten la cuantificación elemental mediante un programa de computadora [15].

3.4.4 Difracción de rayos-X .

El fenómeno de difracción de rayos-X se utiliza para el estudio de las propiedades estructurales de materiales cristalinos. Un cristal es un arreglo periódico tridimensional de átomos, que se puede visualizar como un arreglo de planos separados por distancias interplanares d , del orden de Angstroms.

Las fuentes para generar rayos-X están constituidas por un ánodo, un cátodo y una ventana de salida. La fuente se polariza con un potencial de decenas de kilovolts (kV) que producen un haz de electrones energéticos que salen del cátodo e impactan en el ánodo. El impacto genera radiación de rayos-X de dos tipos: (1) ruido blanco y (2) líneas monocromáticas, características del ánodo. La radiación-X monocromática se genera cuando un electrón del haz libera a un electrón de una capa K de un átomo del ánodo, produciendo así, un hueco que es llenado por un electrón de las capas de mayor energía L o M. En esta transición, la pérdida de energía del electrón se emite del ánodo como radiación-X. Esta radiación se denominará $K\alpha$, si ocurre la transición $L \rightarrow K$; ó $K\beta$, si la transición es $M \rightarrow K$ [16, 17].

La ley de Bragg (ecuación 3.14) es la expresión básica que describe la difracción de partículas o radiación en un medio cristalino. La ley indica que al incidir un haz de electrones, neutrones o rayos-X sobre un cristal, formando un ángulo θ sobre la familia de planos atómicos del cristal, definidos por los índices de Miller $\{h, k, l\}$ separados una distancia d , ocurre la difracción cuando las reflexiones del haz en los sucesivos planos atómicos, paralelos entre sí, interfieren de manera constructiva (figura XXIII). Esto es, cuando la diferencia de las trayectorias de los rayos reflejados es un múltiplo entero de la longitud de onda del haz, esto es: $n\lambda$ ($n = 1, 2, 3, \dots$). La ley de Bragg es

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad (3.14)$$

Al variar el ángulo incidente θ , ángulo de Bragg, los haces reflejados dejan de interferir constructivamente.

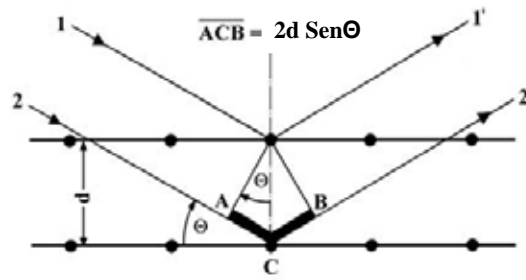


Figura XXIII. Esquema de una familia de planos que cumplen la ley de Bragg para la radiación incidente a un ángulo θ .

Hay muchas formas en las cuales se usa la difracción de rayos-X. Puede usarse para determinar la estructura de un nuevo material ó la estructura conocida de un material común como una forma de identificar indirectamente una fase química.

Se muestra un patrón de difracción para un espécimen de polvo de ZnO en la figura XXIV. Cada pico representa una solución a la ley de Bragg, y que el polvo consiste de muchos granos pequeños de cristal orientados aleatoriamente.

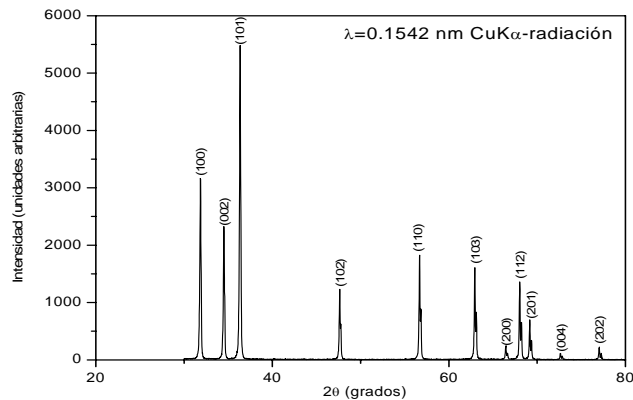


Figura XXIV. Patrón de difracción de ZnO experimental (Alfa Aesar, 99.9%). Cada pico (en la gráfica de intensidad de rayos-X contra ángulo de difracción, 2θ representa la difracción de rayos-X por un conjunto de planos paralelos de cristal (hkl) en varias partículas de polvo.

El experimento se realiza en un difractómetro, que es un sistema electromecánico de exploración. La intensidad del haz difractado se monitorea electromagnéticamente

mediante un detector explorador de radiación de Xe, movido mecánicamente (figura XXV) [18].

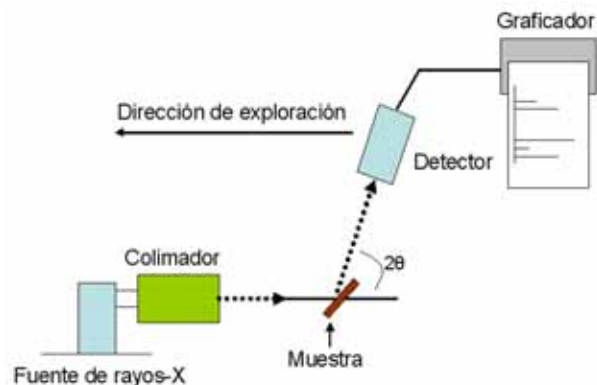


Figura XXV. Esquema del experimento de difracción de rayos-X.

3.4.5 Espectroscopía de foto-electrones por rayos-X.

XPS ó bien conocido con el acrónimo de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), es la técnica más popular en lo que respecta al análisis químico mediante Espectroscopía electrónica, es muy utilizada para la investigación química de sólidos en superficie. En esta técnica una superficie es irradiada con rayos-X monoenergéticos, $MgK\alpha$ (1253.6 eV) o $AlK\alpha$ (1486.6 eV) que regularmente interactúan con los átomos de la superficie. Mediante el efecto fotoeléctrico, causan la emisión de un electrón como se muestra en la figura XXVI. El electrón emitido tendrá una energía cinética, dada por

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad (3.15)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, BE energía de enlace del electrón y ϕ_s la función trabajo del sólido.

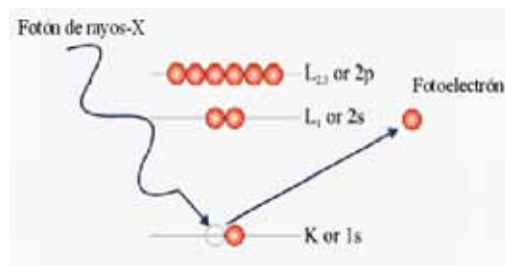


Figura XXVI. Diagrama del proceso fotoeléctrico.

Los fotoelectrones emitidos tienen una energía cinética entre 0 y 1250 eV ó 1480 eV y el IMFP (camino libre medio inelástico) para estos electrones es muy pequeño, lo cual hace que esta técnica sea muy sensible a la superficie [19, 20]. La medición de la energía cinética de los fotoelectrones permite calcular la energía de enlace BE usando la expresión (3.15), y dado que cada elemento tiene un valor característico de energía de enlace, asociada a sus orbitales atómicos internos, esta técnica permite obtener un espectro con un conjunto de picos característicos para los elementos presentes en la superficie. La Figura XXVII muestra un espectro típico de XPS. En cuanto a su interpretación, en la mayoría de los casos los espectros contienen las líneas correspondientes al carbono C1s, C (KLL) y oxígeno O1s, O* (KLL) ya que son los más sensibles en un espectro de XPS y se usan como referencia para identificar las otras líneas correspondientes a los otros elementos. En esta identificación es importante evaluar que la separación debida a los dobletes del spin sean las correctas (para los picos p, d, f).

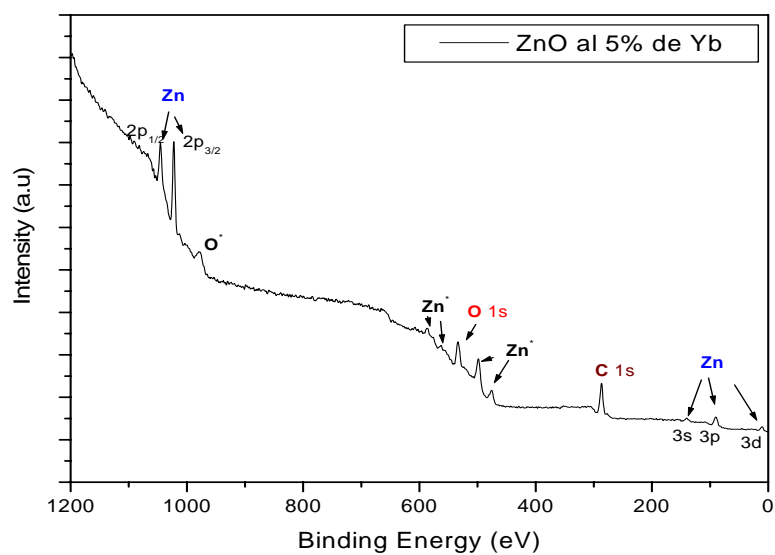


Figura XXVII. Espectro típico de XPS.

Para el cálculo de concentración atómica C_x de un elemento x en superficie por esta técnica se usa la relación

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_i \frac{I_i}{S_i}} \quad (3.16)$$

en donde I_x es el área del pico y S_x la sensibilidad relativa entre el elemento x y la plata.

3.4.6 Espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente

El plasma es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones (la concentración de ambos es tal que la carga eléctrica neta es próxima a cero). En un plasma de argón, empleado frecuentemente en los análisis de emisión, los iones de argón y los electrones son las principales especies conductoras. Los iones de argón son capaces de absorber la energía suficiente de una fuente externa como para mantener la temperatura a un nivel tal que la posterior ionización sustente el plasma indefinidamente. La temperatura que puede llegar alcanzar es de 10 000 K. Existen tres tipos de plasma (1) plasma de acoplamiento inductivo, (2) plasma de corriente continua y (3) plasma inducido por microondas [20].

La fuente del plasma inductivo, denominado antorcha, se forma en un par de tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales hay un flujo de argón. Rodeando la parte superior de este tubo se encuentra una bobina de inducción, refrigerada por agua, que está alimentada por un generador de radio frecuencia, capaz de producir una potencia de 0.5 a 2 kW a unos 27 o 41 MHz. La ionización del argón inicia por medio de una chispa generada por una bobina Tesla. Los iones resultantes y sus electrones asociados interaccionan entonces con el campo magnético oscilante producido por la bobina de introducción. Esta interacción hace que los iones y los electrones dentro de la bobina se muevan en trayectoria circulares (figura XXVIII).

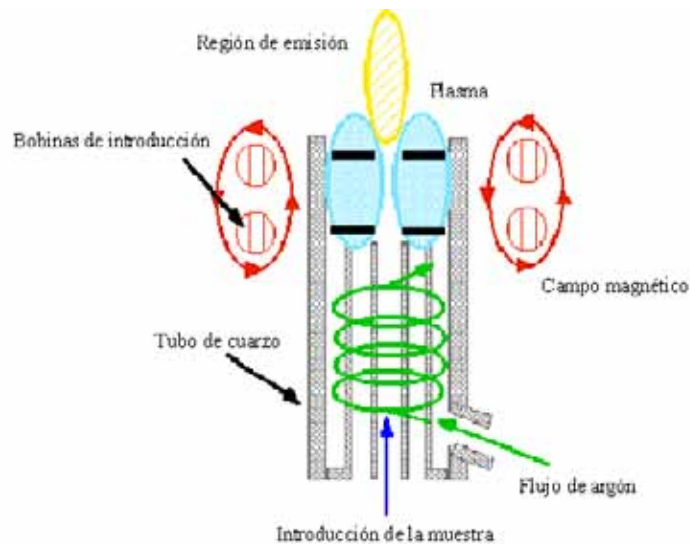


Figura XXVIII. Esquema de las partes principales de la fuente del plasma inductivo.

La muestra pasa por un nebulizador y se introduce dentro de la antorcha a través de un tubo central de cuarzo mediante el flujo de argón (figura XXVIII).

La emisión atómica ocurre cuando los electrones de valencia en un orbital atómico de alta energía realiza una transición a un orbital de menor energía, en la figura XXIX(A) se muestran los niveles de energía del sodio y el potencial de ionización, la figura XXIX(B) contiene información de las líneas espectrales de emisión de diferentes elementos. [21]. La detección de las líneas de emisión se lleva a cabo por un espectrómetro de barrido giratorio, en los que la red, o el detector y la rejilla, se mueven mediante un motor de dos velocidades. En este caso, el instrumento se mueve rápidamente o *gira* hacia una longitud de onda próxima a una línea. La velocidad del movimiento se realiza rápidamente, de manera que el instrumento barre a través de la línea en una serie de pequeñas etapas (de 0.01 a 0.001 nm).

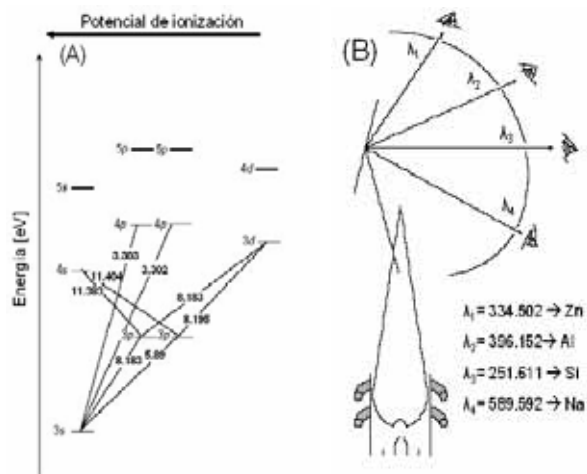


Figura XXIX. (A) Diagrama de niveles de energía para sodio y el potencial de ionización y (B) líneas espectrales de emisión para diferentes elementos.

3.4.7 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis

La Espectroscopía ultravioleta visible es una técnica analítica sumamente utilizada para la caracterización de diversos materiales. Existe una relación lineal entre la absorbancia y la concentración absorbida, lo cual hace que la Espectroscopía Uv-Vis sea atractiva para realizar análisis cuantitativos. Los fotones en el ultravioleta y visible son bastante energéticos para promover un electrón de un estado base a uno de mayor energía, por lo que a continuación se presenta una tabla donde se muestra el tipo de excitación y la energía involucrada.

Region del espectro	λ (nm)	Energía (cm^{-1})	Energía (eV)	Tipo de excitación
Ultravioleta	200-400	50,000-25,000	6.89-3.10	Electrónica
Visible	400-750	25,000-13,300	3.10-1.65	Electrónica

El uso de la espectroscopía Uv-Vis en diversos materiales se divide en dos categorías esenciales: (1) medidas cuantitativas y (2) caracterización de propiedades ópticas y electrónicas. La primera categoría es utilizada en la preparación de materiales desde los precursores, reactantes y productos finales de reacción, monitoreando la concentración en función de la respuesta del medio. En aplicaciones cuantitativas a menudo es solamente necesario medir la absorbancia o reflectancia a una sola longitud de onda. La segunda

aplicación es la caracterización de las propiedades ópticas y electrónicas de materiales, donde entra el mayor uso de la reflectancia difusa Uv-Vis [21].

La Espectroscopía Uv-Vis, se apoya en el fenómeno de atenuación de la luz cuando esta pasa por una muestra o es reflejada por la superficie de la misma. La atenuación es el resultado de procesos de absorción, dispersión, reflexión ó interferencia. La causa de la atenuación en los materiales ópticos a menudo no es muy importante, pues solo el resultado total de la transmitancia o reflectancia que resulta ser suficiente para determinar las propiedades de los materiales.

Por otro lado, la espectroscopía de reflectancia difusa estudia la radiación reflejada por la muestra, como lo es: la reflectancia especular y la reflectancia difusa. La reflectancia especular es la luz que se refleja en un ángulo opuesto a la luz incidente, y la reflectancia difusa ocurre en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de dispersión y absorción (figura XXX), y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son poco absorbentes a la longitud de onda de luz incidente [21, 22, 23].



Figura XXX. Esquema de los procesos de reflectancia difusa y especular.

La reflectancia difusa se explica por la teoría de Kubelka-Munk [15, 24]. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y de dispersión, de forma que la radiación reflejada puede escribirse en función de un coeficiente de absorción k y un coeficiente de dispersión s [25].

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R) \quad (3.17)$$

donde R_{∞} es la reflectancia absoluta de la muestra, que no es mas que una relación entre $R_{\text{muestra}}/R_{\text{referencia}}$, indicándonos la fracción de radiación incidente que es reflejada.

Para el cálculo de la brecha energética “ E_g ” en un semiconductor directo se utiliza la ecuación 3.18 a partir de las medidas de reflectancia difusa con la ecuación de Kubelka-Munk [26, 27].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.18)$$

en donde α es el coeficiente de absorción representado por k en la ecuación 3.17.

Las transiciones electrónicas entre las bandas pueden ocurrir desde el UV hasta NIR (infrarrojo cercano). La brecha energética de la banda en los semiconductores depende del material en específico y de sus dimensiones físicas; como lo es la reducción del tamaño de partícula (< 10 nm), ocurriendo cambios en el borde de banda a menores longitudes de onda (mayores energías) debido al efecto de confinamiento dimensional [15].

Referencias Capítulo 3

- [1] U. Pal, R. Meléndez, V. Chernov, and M. Barboza-Flores. *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 183118.
- [2] Stanley H. Pine, Donald J. Cram, *Química Orgánica*, McGraw-Hill, (1988).
- [3] Qiuxiang Zhang et al., Synthesis, optical and field emission properties of three different ZnO nanostructures, *Matt. Lett.* (2007).
- [4] A N Baranov, G N Panin, et al., Growth of ZnO nanorods from a salt mixture, *Nanotechnology* **16** (2005) 1918–1923.
- [5] Frédéric Favier, Jean-Louis Pascal, Thermal Behavior and X-ray Powder Diffraction Structures of Two Polymorphic Phases of Anhydrous Yb(ClO₄)₃, *Inorg. Chem.*, **37** (1998) 1776-1780.
- [6] C. Bouvy, W. Marine, et al., Nanosized ZnO confined inside a Faujasite X zeolita matrix: Characterization and optical properties, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* (2007).
- [7] C. Bouvy, W. Marine, et al. **428** (2006) 312–316.
- [8] A. Ringbom, *Formación de Complejos en Química Analítica*, Alambra, (1979).
- [9] Lyuji Ozawa et al., Random-Walk Model of Energy Transfer in Cathodoluminescence, *Phys. Rev. Lett.*, **36** (1976) 12.
- [10] Urbietta, Ana, *Micro-y Nanocaracterización de ZnSe y ZnO por microscopía electrónica de barrido y microscopias de campo próximo*. Tesis Doctoral, Madrid, España (2003).
- [11] B. G. Yacobi, D. B. Holt, *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solid*, Plenum Press, (1990).
- [12] Lyuji Ozawa, *Cathodoluminescence, Theory and Application*, Kodansha, (1990).
- [13] M. Herrera Zaldivar, *Estudio de propiedades ópticas y electrónicas del GaN por técnicas de microscopía electrónica de barrido y microscopía túnel de barrido*. Tesis Doctoral. Puebla, México, (1990).
- [14] Shuji Nakamura, *Introduction to nitride semiconductor blue lasers and light lasers and light emitting diodes*, Taylor & Francis, (2000).
- [15] Elton N. Kaufmann, *Characterization of Materials, Volume 2*, Wiley-Interscience, (2005).
- [16] N. Perea López, *Propiedades Físicas y Químicas del Sr₂CeO₄ y del Sr_{2-x}Eu_xCeO₄ Sintetizado por Método de Combustión y su Aplicación en Dispositivos Electroluminiscentes*, Tesis Doctoral. Ensenada, México.
- [17] Anthony R. West, *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley & Sons, LTD, (1999).
- [18] James F. Shackelford, *Ciencia de Materiales Para Ingenieros*, Pearson Educación, (1995).
- [19] C.D. Wagner, W.M. Riggs, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, (1979).
- [20] Douglas A. Skoog, *Análisis Instrumental*, McGraw-Hill, (2000).
- [21] David Harvey, *Modern Analytical Chemistry*, McGraw-Hill, (2000).
- [22] Hohn C. Lindon, *Enciclopedia of Spectroscopy and spectrometry*, Academic Press, (2000).

- [23] CARY Manual Uv-Vis, *Diffuse Reflectance Accesory*, Varian, (1997).
- [24] B. Patrick Caldwell, Kubelka-Munk coefficients from transmittance, *J. Optical Society of America*, Volume 58, Number 6, (1968).
- [25] C. Degueldre et al., An in-line diffuse reflection spectroscopy study of the oxidation of stainless steel under boiling water reactor conditions, *Corrosion Science* **38** (1996) No. 10.
- [26] U. Pal, M. Herrera Zaldivar et al., Controlling the morphology of nanocrystalline CdSe thin films in thermal evaporation process, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, (2007).
- [27] J. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, Inc. New York, (1975).

Capítulo 4

Resultados y Discusión.

4.1 Nanopartículas de ZnO:Yb

Las imágenes de electrones secundarios de las nanopartículas de ZnO sin dopar, preparadas por método hidrotérmal, revelaron que estas poseen una forma esférica, con diámetros entre 200 nm y 1000 nm [figura XXXI (a)]. El efecto de la incorporación de Yb, sin embargo, generó la formación de grandes aglomerados de ZnO, como se muestra en la figura XXXI (b). En general las nanopartículas de ZnO sintetizadas en etilenglicol (1,2-etanodiol) se aglomeraron por el dopado con Yb. El contenido de Yb en las muestras dopadas se estimó por EDS (espectros no presentados), obteniendo valores entre 0.5 y 0.8 % atómico [1], en cada muestra (ver sección 3.2.2 en el capítulo 3).

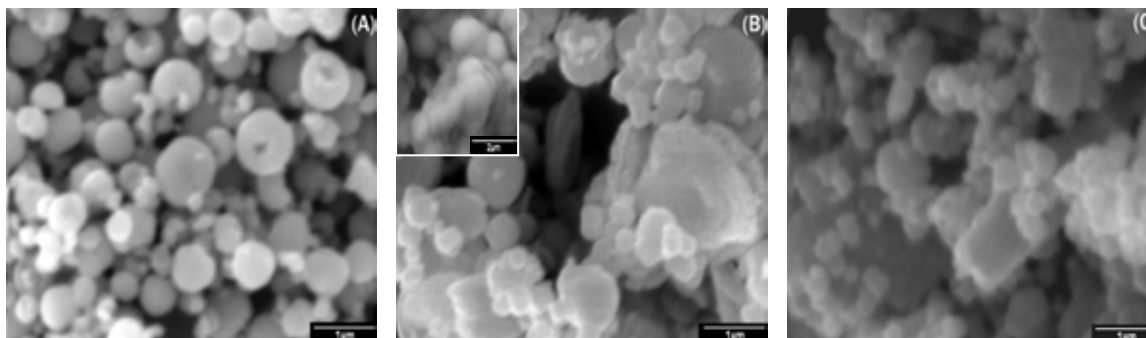


Figura XXXI. Imágenes de SEM de las nanopartículas sintetizadas por el método químico: (A) no dopadas, (B) dopadas al 2% con Yb y (C) dopadas al 5% con Yb.

Los espectros de CL de estas nanoestructuras revelaron la presencia de dos bandas de emisión, centradas en 3.21 y 2.25 eV, que corresponden al borde de banda del ZnO y a la emisión verde-amarilla del ZnO relacionada con defectos, respectivamente (figura XXXII). La razón en las intensidades relativas de estas bandas ($I_{UV}/I_{Amarillo}$), registraron valores de 11.7, 5.8 y 0.9 para la muestra de ZnO no dopada, Yb al 2% de dopaje y 5% de Yb respectivamente.

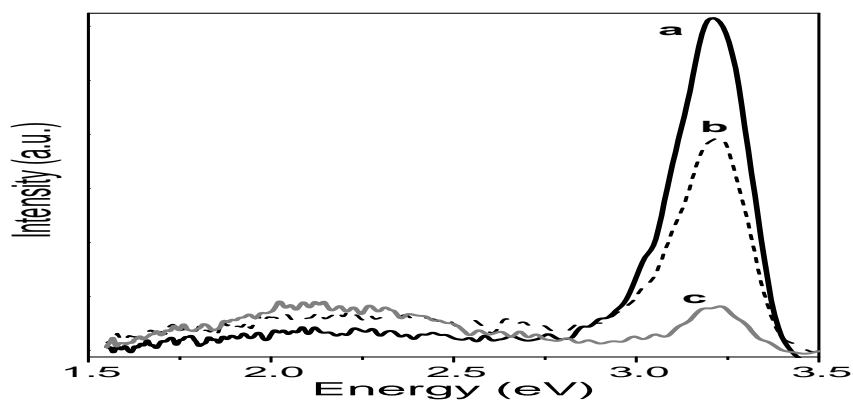


Figura XXXII. Espectro de CL de las nanopartículas de: (a) no dopada y dopadas con (b) 2% de Yb y (c) 5% de Yb.

En general los espectros de CL para las muestras dopadas con Yb registraron una disminución en la intensidad luminiscente conforme se incrementa el contenido de esta impureza. Particularmente, en la figura XXXII, este efecto se aprecia claramente para la emisión del borde de banda (3.21 eV), sin embargo un pequeño incremento en emisión amarilla (2.25 eV) se pudo observar en la muestra dopada con Yb al 5%, debido a defectos generados por la incorporación de Yb en el ZnO.

Las imágenes de CL revelaron una distribución luminiscente inhomogénea en todas las muestras (figura XXXIII). La muestra no dopada exhibió una intensa emisión proveniente prácticamente de todas las nanopartículas [figura XXXIII(A) y (B)], mientras las muestras dopadas con Yb revelaron un decremento en la luminiscencia de las nanopartículas en comparación con la intensidad registrada para los aglomerados [XXXIII (C)-(F)].

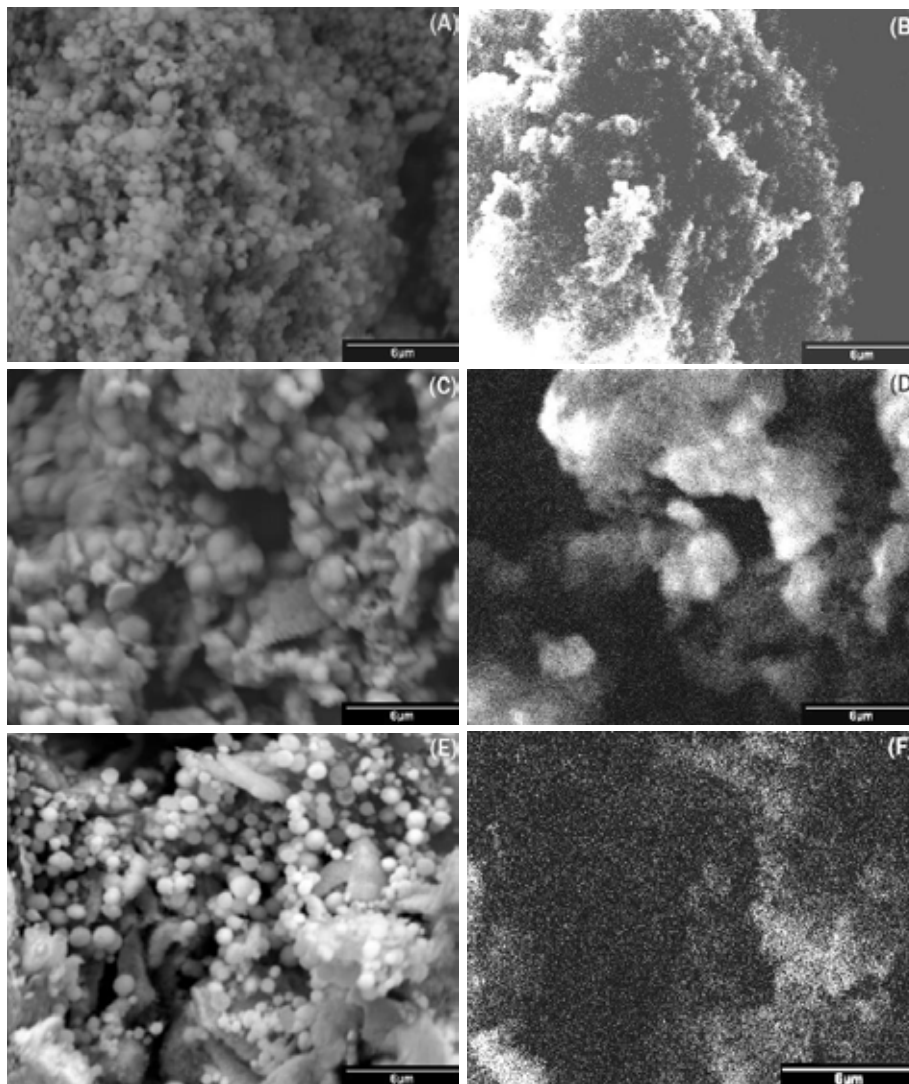


Figura XXXIII. Imágenes de SEM e imágenes pancromáticas por CL correspondiente a la síntesis de nanopartículas de ZnO por método químico: (A-B) no dopadas, (C-D) dopadas al 1% con Yb y (E-F) al 5% de dopaje con Yb.

Los espectros de difracción de rayos X (XRD) adquiridos durante la preparación de nanopartículas dopadas con Yb por molido mecánico se presentan en la figura

XXXIV. En estos espectros se puede observar que una vez molido el ZnO con $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y antes del tratamiento térmico no se registra ningún pico correspondiente al $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [figura XXXIV(C)]. Sin embargo, en esta etapa de preparación se encontraron algunos picos de muy baja intensidad (señalados con flechas), los cuales no fue posible identificar. Nuestras mediciones de XPS revelaron la formación de un compuesto clorado durante el molido, como se explica abajo, el cual podría ser el responsable de estos picos débiles en el espectro de XRD. Después de tratar térmicamente las muestras dopadas, solo se registraron picos relacionados con el ZnO [figuras XXXIV(D) y (E)].

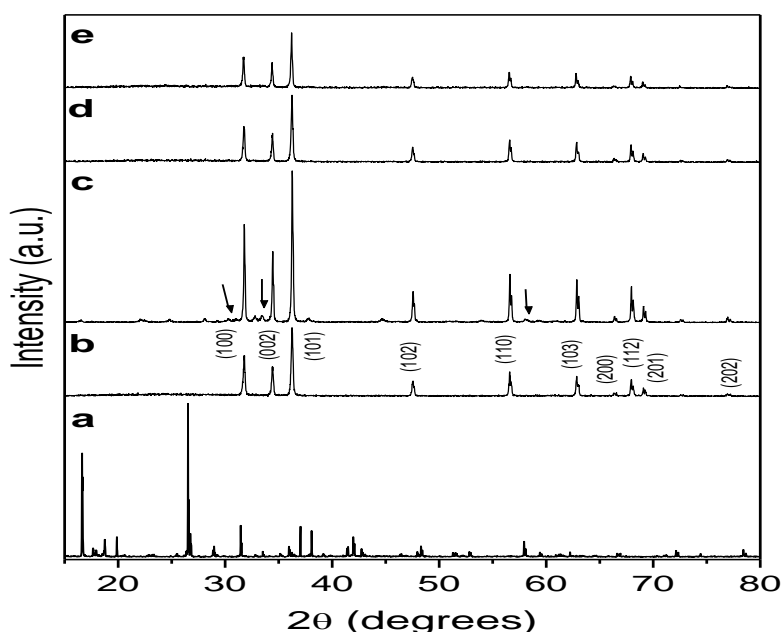


Figura XXXIV. Espectros de XRD de (A) $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (B) ZnO grado reactivo, (C) ZnO con 10% de Yb antes del tratamiento térmico; (D) ZnO con 2% Yb y (E) ZnO dopado con Yb al 10% en atmósfera de argón a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h.

El espectro de CL de el ZnO puro registró dos emisiones, alrededor de 3.16 y 2.5 eV, correspondientes al borde de banda y a la emisión verde asociada a vacancias de oxígeno (V_O) del ZnO [curva de emisión 1 en la figura XXXV (a) y figura XXXVII (a)]. El espectro de CL del ZnO grado reactivo molido mostró un desplazamiento hacia el rojo (menores energías) por la creación de nuevos defectos, revelado en la emisión del borde

de banda y una reducción en la emisión verde, relacionada con defectos cristalinos [curva 2 en la figura XXXV (a)]. Este efecto de reducción de la intensidad de la emisión verde, se pudo reproducir en el ZnO puro tratado térmicamente a 700 °C en una atmósfera de O₂ durante 5 h [curva 3 en la figura XXXV (a)], registrando, sin embargo, un pequeño desplazamiento de su emisión de borde de banda hacia el azul.

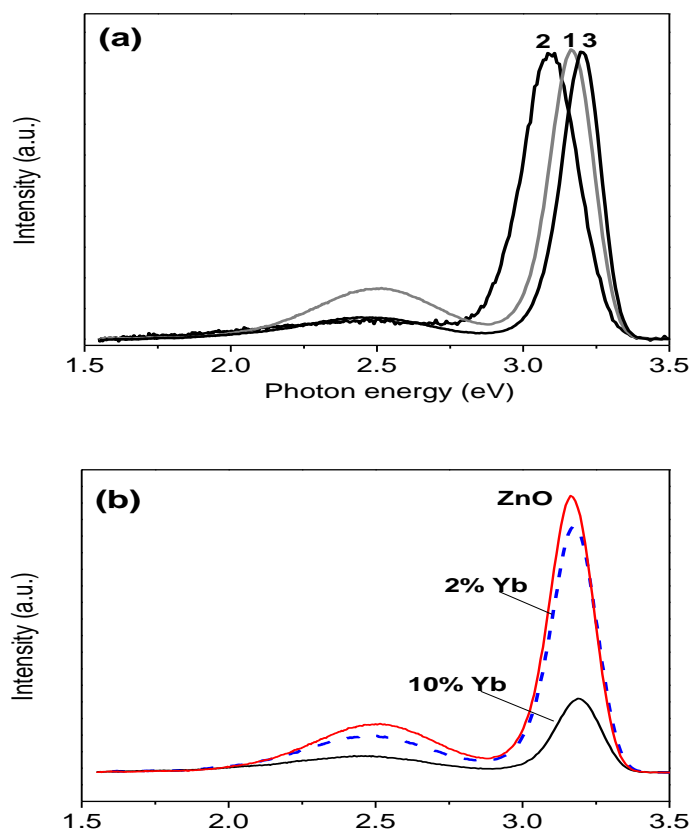


Figura XXXV. (a) Espectros de CL normalizados de ZnO sin dopar (curva 1), ZnO molido sin dopar (curva 2) y ZnO tratado térmicamente en atmósfera de O₂ a 700°C (curva 3). (b) Espectro de CL, dopaje de Yb al 2%, y ZnO dopado al 10%, después del tratamiento térmico a 150°C en atmósfera de argón.

Los espectros de CL de las muestras dopadas con Yb por molido y tratadas térmicamente, en analogía con las muestras preparadas por el método químico, revelaron una disminución en la intensidad luminiscente [Fig. XXXV (b)]. Se pudo observar un corrimiento hacía el azul en la emisión del borde de banda, de 3.16 a 3.19 eV, en estos espectros, posiblemente generado por la reducción de defectos de estados poco profundos.

Las imágenes de CL revelaron emisión de luz y un contraste obscuro entre las partículas sin dopar y dopadas con Yb (figura XXXVI).

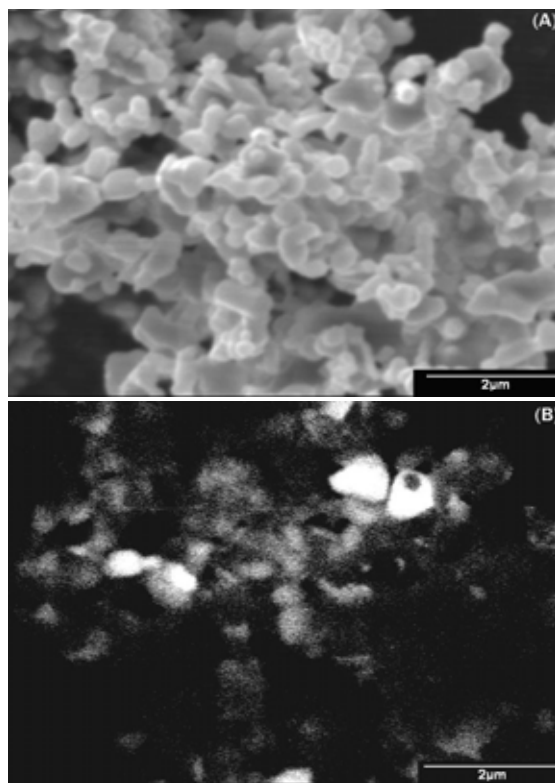


Figura XXXVI. (A) Imágenes de SEM e (B) Imágenes pancromáticas por CL de nanoestructuras de ZnO dopadas con Yb al 10% mediante molido.

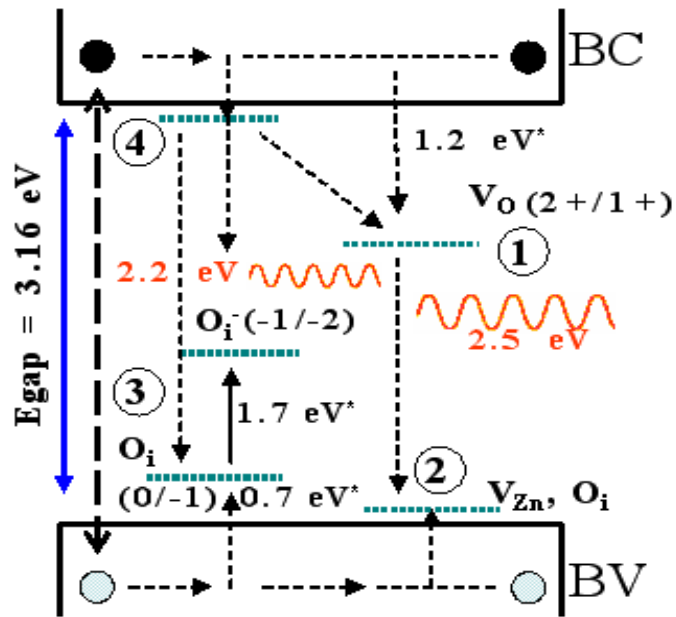


Figura XXXVII. Diagrama de las transiciones electrónicas propuestas que explican las emisiones verde y amarilla. (a) La emisión verde es formada por una transición donador-aceptor entre los niveles (2) y (4) [2,3]. La emisión amarilla es formada por una transición entre niveles (1) y (3) [4,5].

Las mediciones de composición química en superficie por XPS de la muestra de ZnO dopada al 10%, revelaron una composición en porcentaje atómico de 4.0, 43.0, 45.1 y 7.8 de Yb, Zn, O y Cl respectivamente. Las medidas de XPS de alta resolución registraron una señal de oxígeno con tres componentes, una de estas, centrada alrededor de 532.3 eV, que corresponde a la presencia de iones clorato $[(\text{ClO}_3)^-]$, ver estándares de referencia de la base de datos número 20 del NIST, versión 3.4 para O (*1s*) por XPS] (figura XXXVIII).

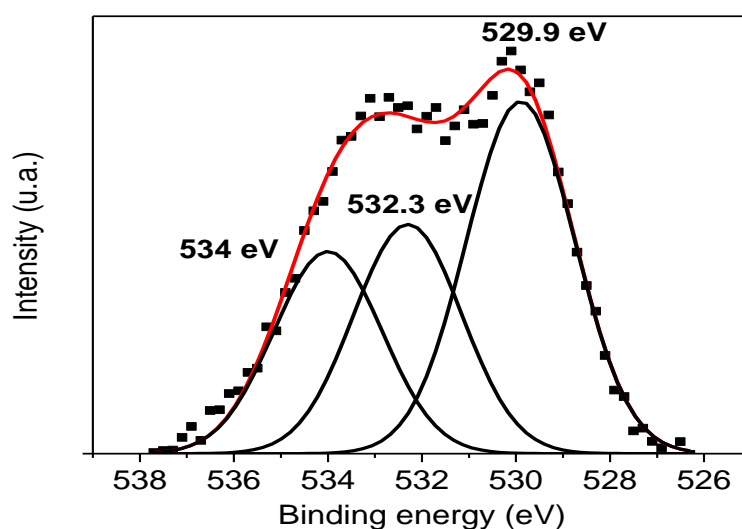


Figura XXXVIII. Deconvolución del pico de oxígeno en el espectro de XPS del ZnO dopado con Yb al 10%, por molido y tratamiento térmico. Se observan tres componentes en 529.9, 532, y 534 eV, correspondientes a CO_2 , iones $(\text{ClO}_3)^-$ y (ZnO), respectivamente.

4.1.1 Discusión de resultados del estudio de las nanopartículas no soportadas de ZnO

Los espectros de CL adquiridos en las nanopartículas de ZnO preparadas en este trabajo de tesis revelaron la presencia de diferentes defectos estructurales. Las muestras preparadas químicamente revelaron una emisión débil en el amarillo, la cual prevaleció al aumentar la concentración de Yb en el ZnO. Esta emisión se ha relacionado con la presencia de defectos puntuales tipo oxígeno intersticial (O_i) en el semiconductor (ver figura XXXIX) [6]. Los espectros de CL de las muestras de ZnO preparadas mediante molido revelaron la presencia de una emisión en el verde a 2.5 eV, la cual se ha asignado a defectos puntuales tipo vacancias de oxígeno (V_O) (ver figura XXXIX) [7]. Esto se corroboró al tratar térmicamente, y al moler, ZnO puro en presencia de oxígeno, generando una disminución en la emisión verde debido a la reducción de V_O , precisamente por la incorporación de oxígeno en el sólido [figura XXXV (a)]. Esta emisión, sin embargo, no fue eliminada del todo en las muestras de ZnO molidas en presencia de $YbCl_3$, aparentemente debido a que parte del oxígeno ambiental favoreció la formación de iones percloratos (ClO_3^-), según muestran nuestras mediciones de composición química en superficie por XPS (figura XXXVIII).

En nuestros resultados la impurificación con Yb muestra un apagamiento en la luminiscencia del ZnO (ver figura XXXIX), independientemente del proceso químico o físico seguido. Un efecto similar ha sido observado en el GaAs [8] y el GaSb [9] al también doparlos con Yb, en donde se ha propuesto que este efecto es generado por la formación de trampas de electrones que afectan al mecanismo de transferencia energía entre la matriz semiconductor y los iones de Yb^{3+} . Por otro lado, en el ZnO dopado con Eu^{3+} se ha propuesto que el apagamiento en la luminiscencia es producido por la activación de los iones Europio por procesos de transferencia de energía desde el ZnO anfitrión [10]. En general, se espera que la transferencia de energía del ZnO al ion de tierra rara sea pequeña. Jia *et al.* [11] han propuesto que debido a que el tiempo de vida de un exciton en el ZnO es muy corto (del orden de picosegundos) en comparación con la rapidez en la transferencia de energía a la tierra rara, de aproximadamente 10^7 seg^{-1} , poca energía puede absorberse en realidad por el ion de la tierra rara. Estos autores señalan además que este mecanismo de transferencia de energía es favorecido por la presencia de

defectos cristalinos, los cuales siendo trampas electrónicas que reducen la rapidez de su recombinación, actúan como verdaderos centros de almacenaje de energía, que dosifican la transferencia de energía a los iones de Eu^{3+} en tiempos razonablemente largos. Una posible participación de los defectos en el mecanismo de transferencia de energía al Yb^{3+} en las muestras preparadas por el método hidrotermal, no es muy clara, debido a que se espera una reducción integral de la luminiscencia del ZnO, como ocurre en las muestras preparadas por molido. Mientras que la emisión verde se origina principalmente por las vacancias de oxígeno, y presenta un tiempo de vida (o de extinción) cercano a los 200 picosegundos [12], el tiempo de vida en la emisión amarilla es mucho mayor [13]. Kahn *et. al.* [14] han reportado en nanopartículas de ZnO, tiempos de vida de esta emisión amarilla de aproximadamente 1850 ns. Debido a que la emisión amarilla tiene un tiempo de vida largo, en las nanopartículas preparadas químicamente los defectos relacionados con la emisión amarilla si podrían funcionar como centros de almacenaje durante la transferencia de energía al Yb^{3+} , y reducir con ello su intensidad relativa en el espectro de CL. La intensidad de esta emisión, sin embargo, registró un aumento en las muestras dopadas con Yb como muestra la figura XXXII. Por otro lado, en las muestras preparadas por molido sí se observó una reducción en la intensidad relativa de la emisión de defectos, lo cual podría sugerir que los defectos relacionados con la emisión verde pudieran participar en el proceso de transferencia de energía, sin embargo, debido a que el tiempo de vida de la emisión verde es similar al tiempo de vida del excitón del ZnO se espera una baja eficiencia para tal proceso. En general, una transferencia de energía débil implica una débil interacción entre los electrones de conducción del ZnO y los iones de Yb^{3+} . Debido a que el tiempo de vida del excitón en el ZnO es muy corto (del orden de picosegundos), y la rapidez en la transferencia de energía hacia la tierra rara es del orden de 10^7 seg^{-1} [11], se espera que la mayor parte de la energía liberada por las recombinaciones electrón-hueco sea absorbida por otros canales antes de que sea efectivamente transferida a los iones de Yb^{3+} (ver figura XXXIX). Por otra parte, en nuestros experimentos no pudimos detectar emisión alguna relacionada con las transiciones ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ del Yb^{3+} , reportada en aproximadamente 1.26 eV [15], usando como detector a un fotodiodo de Si.

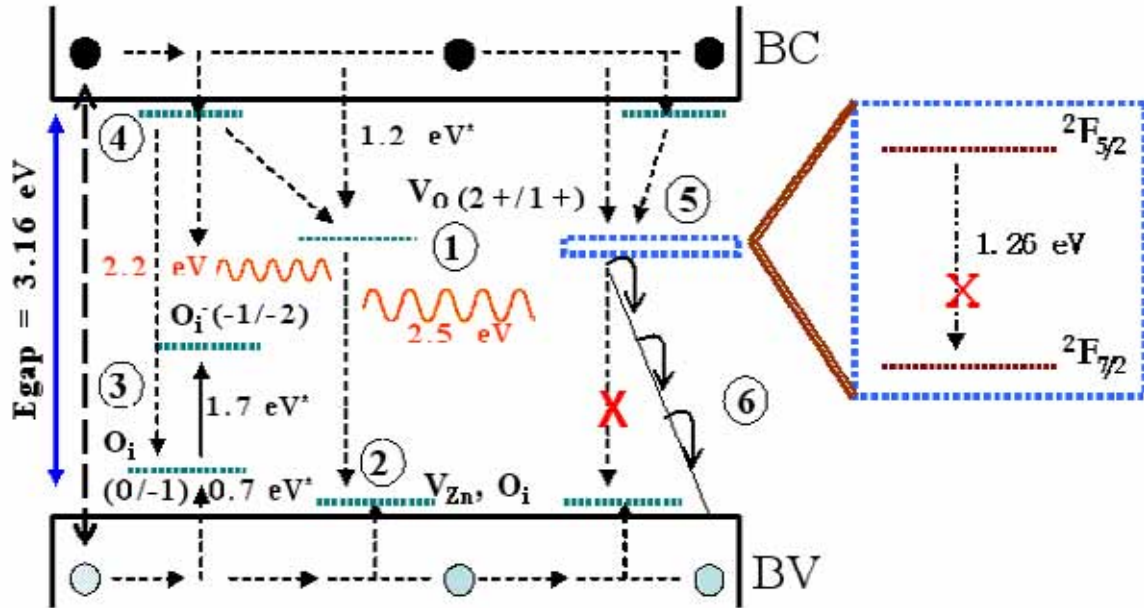


Figura XXXIX. Diagrama de las transiciones electrónicas propuestas para explicar la emisión verde y amarilla del ZnO impurificado con Yb. La emisión verde es formada por una transición donador-aceptor entre niveles (1)-(2), mientras la emisión amarilla es formada por una transición entre los niveles en (4)-(3). El nivel (5), representa la transferencia de energía del ZnO al Yb^{3+} y (6) disipación de energía por otros canales.

4.2. Nanoestructuras de ZnO soportadas en Au / Si (111).

4.2.1. Resultados de CL y discusión.

Las imágenes de electrones secundarios de las muestras preparadas por el método de evaporación térmica revelaron la formación de micro y nanoestructuras alargadas de ZnO, sin una distribución homogénea como revelan las figuras XL (a)-(c). Las estructuras mostradas en la figura XL (a) revelan la formación de láminas triangulares de aproximadamente 30 μm de largo, unidas entre sí formando un arreglo similar al de una cactácea. Arreglos similares fueron encontrados en la muestra solo que de menor tamaño [ver figura XL (b)], lo cual sugiere que el crecimiento ocurrió isotrópicamente desde un centro de nucleación, adherido al soporte, favoreciendo el crecimiento radial del ZnO. El soporte de Au / Si (111) fue cubierto con nanoestructuras de ZnO de formas diversas, tales como las mostradas en la figura XL (c).

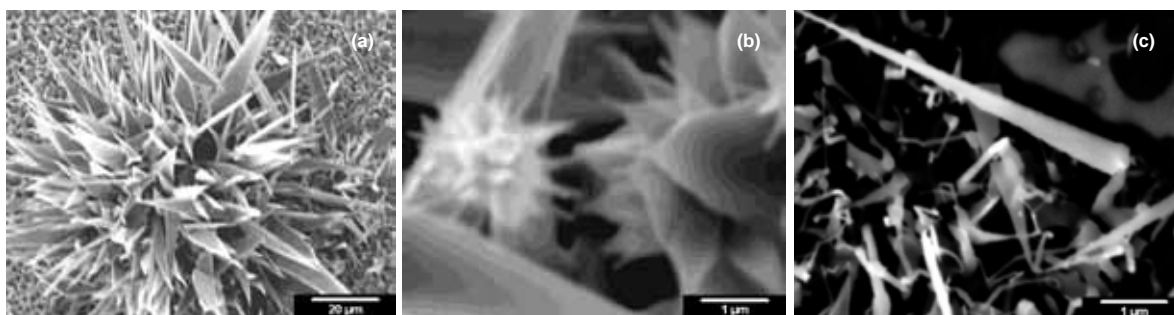


Figura XL. Imágenes de SEM de las nanoestructuras sintetizadas por evaporación térmica con arrastre de vapor.

Estos resultados prueban el uso del Au como catalizador en el crecimiento de nanoestructuras de ZnO. *Wu et al.* han sugerido que tal crecimiento inicia por la adsorción de zinc sobre el oro, a una temperatura de 850 °C, formando una aleación bimetalica Au/Zn [16]. A esta temperatura, el Au en forma de gotas adsorbidas en el sustrato [Si (111)] adquieren una alta movilidad en la superficie, mojándola homogéneamente para dar lugar a una adsorción supersaturada de Zn [17-19]. La formación de los centros de nucleación de ZnO ocurre con la posterior adsorción de oxígeno en fase vapor.

El espectros de CL de esta muestra reveló la presencia de dos bandas de emisión centradas en 3.21 y 2.51 eV (figura XLI), correspondientes al borde de banda del ZnO y a la emisión verde discutida anteriormente. La forma ancha de la emisión verde nos sugiere la presencia de la componente amarilla del ZnO (2.2 eV), como revela la deconvolución mostrada en la figura XLI. Estos resultados nos revelan la presencia de vacancias de oxígeno y posiblemente oxígeno intersticial en las nanoestructuras.

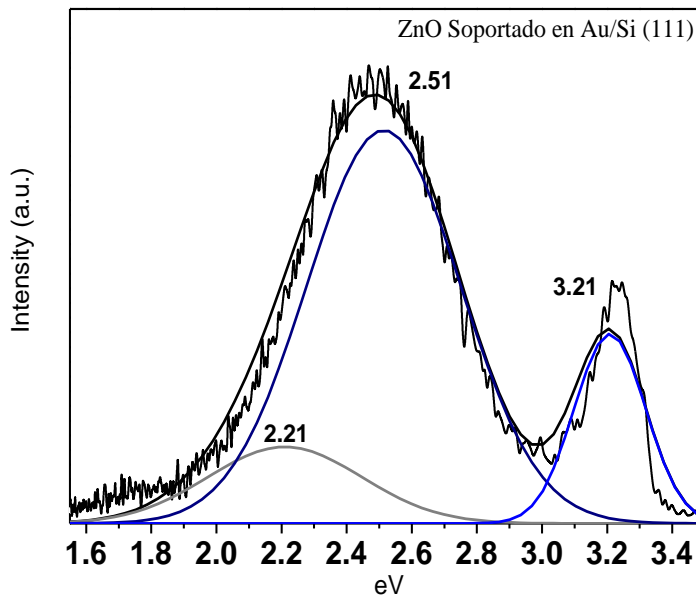


Figura XLI. Espectro de CL de ZnO soportado en Au / Si (111).

4.3. Nanopartículas de ZnO soportadas en zeolitas.

4.3.1. Resultados.

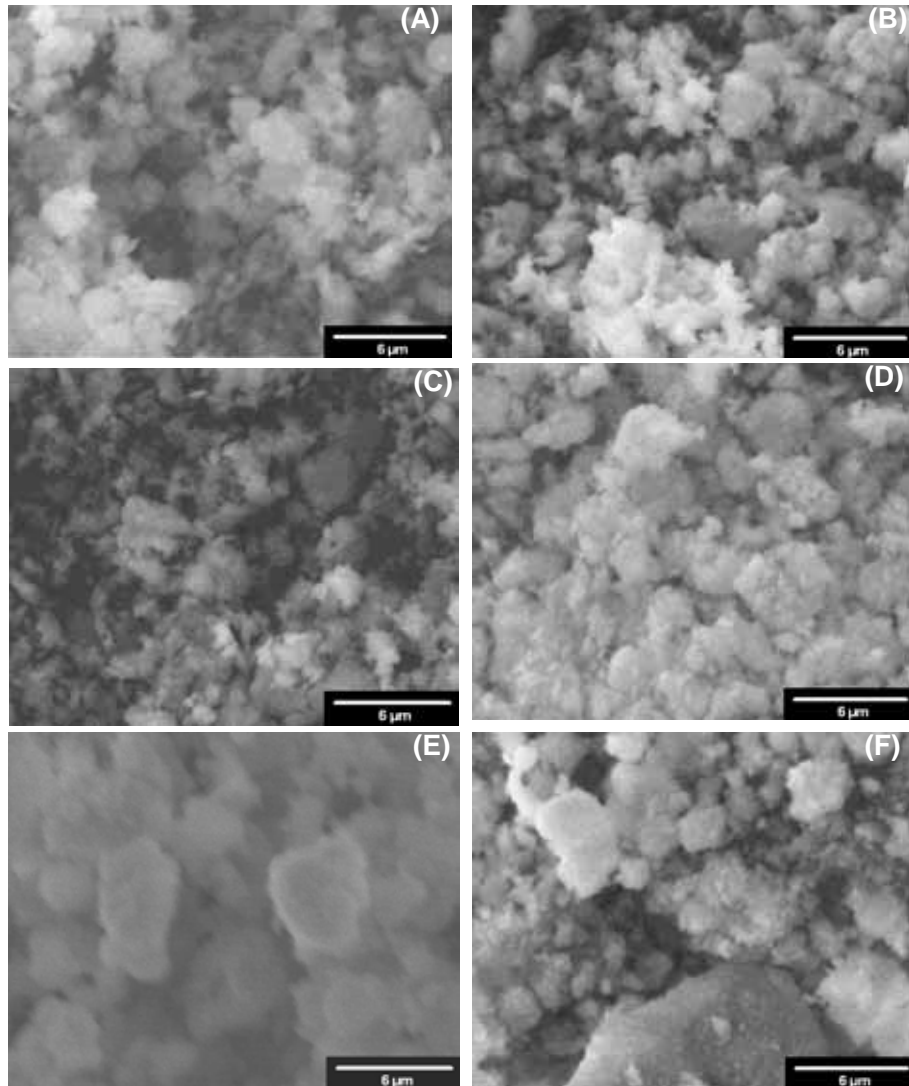


Figura XLII. Imágenes de SEM de zeolitas sin tratamiento (blancos): (A) mordenita 13, (C) mordenita 90, (E) ZSM-5, y zeolitas con ZnO soportado: (B) mordenita 13, (D) mordenita 90, (F) ZSM-5.

Las imágenes de electrones secundarios tanto de los soportes zeolíticos sin tratamiento como de las zeolitas con ZnO revelaron una morfología irregular compuesta por cúmulos de diversos tamaños. La figura XLII muestra algunas regiones con dichos cúmulos de zeolitas, cuya forma no es representativa para cada zeolita debido a que el tamaño y forma de éstos varía notablemente en diferentes regiones.

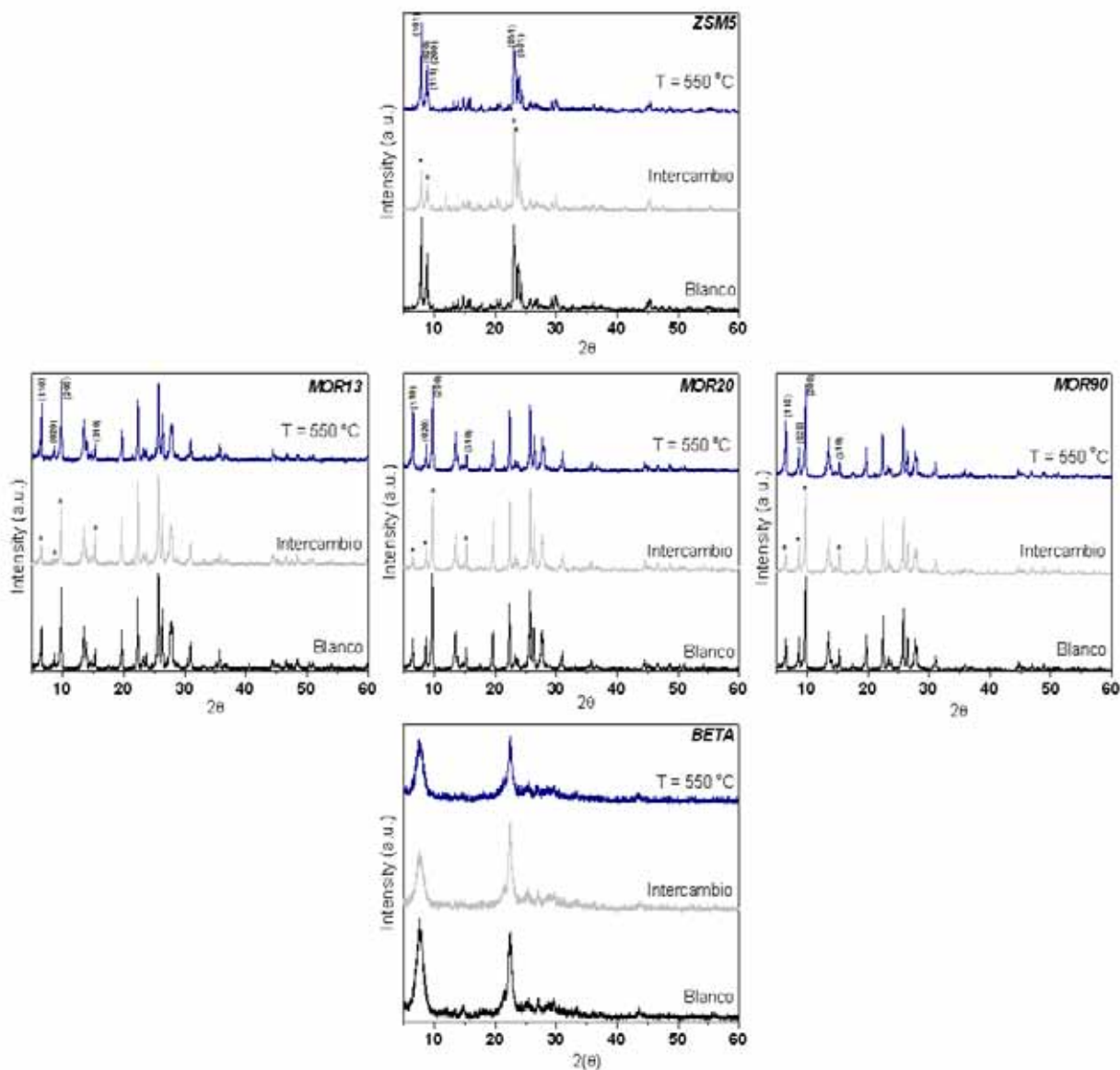


Figura XLIII. Espectros de Difracción de Rayos-X correspondiente a la síntesis de nanopartículas de ZnO soportadas sobre zeolitas: ZSM-5 (23), Mordenita 13, Mordenita 20, Mordenita 90 y Beta (25).

Durante el proceso de síntesis se adquirieron los espectros de difracción de rayos-X en diferentes etapas: blanco, intercambio iónico y síntesis de ZnO por tratamiento térmico a 550 °C. En la figura XLIII se muestran tales espectros en forma de cruz para comparar las relaciones molares (RM) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre los soportes, ordenados de menor a mayor valor en una línea horizontal para cada tipo de zeolita. Las zeolitas ZSM5 y Beta se han colocado sobre y debajo de la mordenita 20, respectivamente, por poseer una RM próxima a 20.

En el patrón de difracción para la ZSM-5 (23) mostró un decremento en la intensidad relativa en los picos correspondientes a los planos cristalinos (101), (020), (200) y (111) durante el proceso de intercambio. Este efecto se observó también en los planos (110), (020) y (200) de las mordenitas. Posteriormente, las intensidades relativas de los picos se incrementaron al alcalinizar la solución de las zeolitas intercambiadas.

Un refinamiento de los espectros de difracción realizado mediante el programa PowerCell-2.4, por comparación con los patrones de difracción de las mordenitas y ZSM-5 (MFI) de la base de datos en IZA-SC reveló que los parámetros de red de la zeolita no varían significativamente con los tratamientos efectuados durante la síntesis.

Refinamientos en PowerCell 2.4			
<i>Zeolita</i>	<i>a [Å]</i>	<i>b[Å]</i>	<i>c[Å]</i>
MOR13			
Teórico	18.110	20.530	7.528
Blanco	18.100	20.490	7.520
Intercambio	18.122	20.506	7.517
Tratamiento 550 °C	18.120	20.548	7.528
MOR20			
Teórico	18.110	20.530	7.528
Blanco	18.120	20.460	7.507
Intercambio	18.110	20.523	7.522
Tratamiento 550 °C	18.117	20.549	7.531
MOR90			
Teórico	18.110	20.530	7.528
Blanco	18.100	20.560	7.530
Intercambio	18.100	20.559	7.533
Tratamiento 550 °C	18.111	20.559	7.538
ZSM-5 (23)			
Teórico	19.789	20.107	13.369
Blanco	19.979	20.204	13.469
Intercambio	19.979	20.160	13.469
Intercambio	19.941	20.122	13.420

Tabla 4.3.1.1. Tabla de refinamiento para la MOR13, MOR20, MOR90 y ZSM-5

Se adquirieron espectros de XPS de alta resolución para el O-1s, Al-2p, Na-1s, Zn-2p3 y Si-2p. En este trabajo se presentan solo los resultados de O-1s. En las zeolitas blanco se encontraron en general compuestos relacionados con SiO₂ y Al₂O₃ (tabla 4.3.1.2), y solo en MOR90 y BETA se detectó la presencia de impurezas de NaSiO₃ en superficie (figura XLIV) [ver estándares de referencia de la base de datos número 20 del NIST, versión 3.4 para O (1s) por XPS].

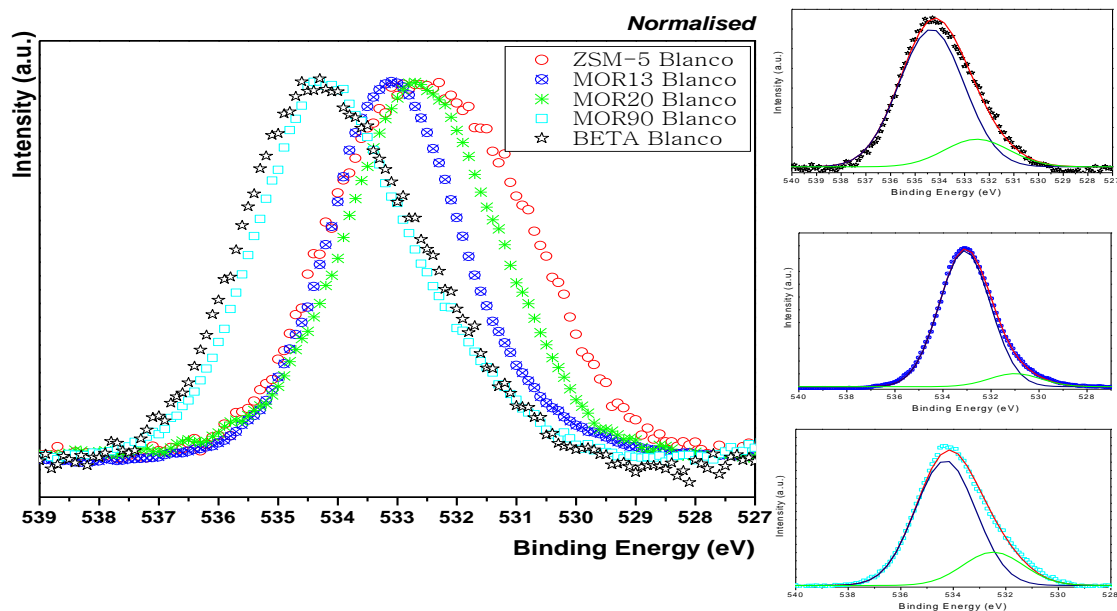


Figura XLIV. Espectros de XPS de alta resolución para O-1s de zeolitas blanco.

<i>Resultados de XPS-Blanco [eV]</i>					
<i>Compuesto</i>	MOR13	MOR20	MOR90	BETA	ZSM-5 (23)
<i>SiO₂</i>	533	532.5	534.3	534.3	532.4
<i>Al₂O₃</i>	531	-	-	-	-
<i>NaSiO₃</i>	-	-	532.5	532.5	-

Tabla 4.3.1.2. Composición superficial en zeolitas blanco adquirida mediante XPS para O-1s.

Los espectros de XPS para las zeolitas intercambiadas, mostraron varias componentes, pero en general todas relacionadas con SiO_2 (tabla 4.3.1.3). Solo en la ZSM-5 (23) se detectó Al_2O_3 como parte de la composición de la zeolita. Los soportes de MOR90 y Beta no presentaron impurezas de NaSiO_3 , las cuales aparentemente se removieron en el proceso de intercambio iónico.

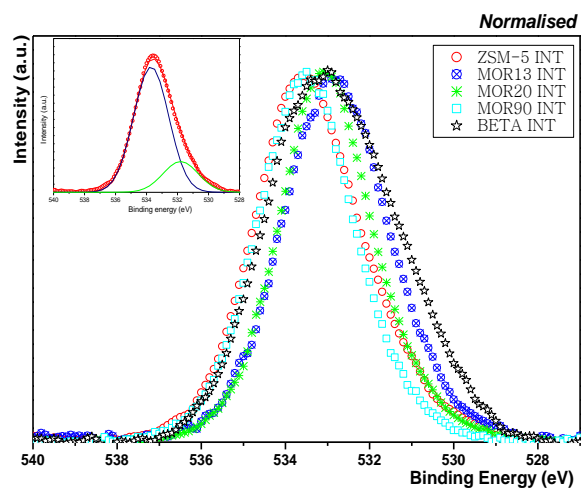


Figura XLV. Espectros de XPS de alta resolución para $\text{O}1s$ de Zeolitas Intercambiadas.

<i>Resultados de XPS-Intercambio (INT) [eV]</i>					
<i>Compuesto</i>	MOR13	MOR20	MOR90	BETA	ZSM-5 (23)
SiO_2	532.8	533	533.4	532.9	533.7
Al_2O_3	-	-	-	-	531.8

Tabla 4.3.1.3. Resultados de espectros de XPS para el $\text{O}1s$ de zeolitas intercambiadas

Todas las muestras con ZnO preparadas por tratamiento térmico a 550 °C en atmósfera de oxígeno, registraron presencia de SiO₂ en su superficie (tabla 4.3.1.4). La zeolita Beta registró además Al₂O₃, y solo las zeolitas ZSM-5 (23) y MOR90 mostraron una componente en 531.2 eV correspondiente al ZnO.

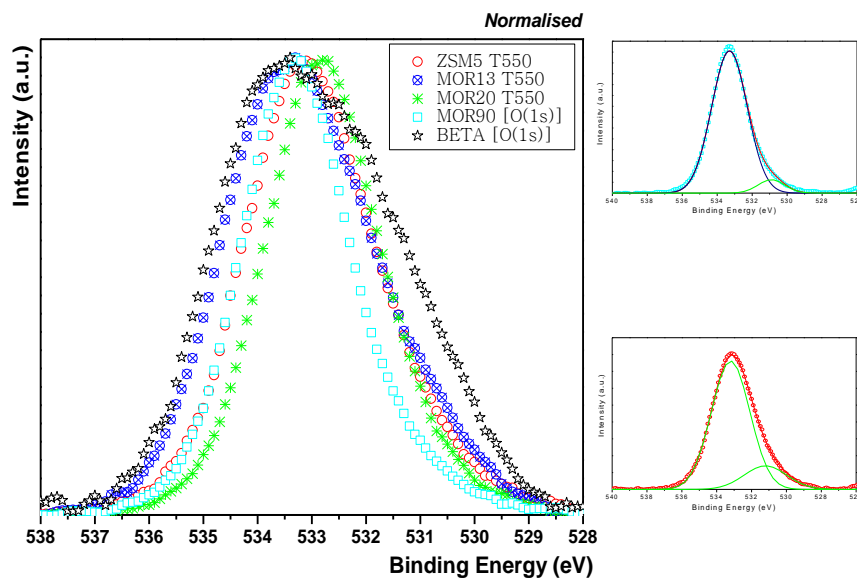


Figura XLVI. Espectros de XPS de alta resolución para O-1s de zeolitas tratadas térmicamente.

<i>Resultados de XPS-Tratamiento térmico (500) [eV]</i>					
<i>Compuesto</i>	MOR13	MOR20	MOR90	BETA	ZSM-5 (23)
<i>SiO₂</i>	533.2	532.8	533.3	533.8	533.2
<i>Al₂O₃</i>	-	-	-	531.6	-
<i>ZnO</i>	-	-	530.9	-	531.2

Tabla 4.3.1.4. Resultados de espectros de XPS para el O-1s de zeolitas tratadas térmicamente.

Además de XPS y EDS, la técnica de ICP se utilizó para determinar la composición en bulto de las zeolitas durante el proceso de síntesis del ZnO. La tabla 4.3.1.5 muestra los resultados de composición para Zn adquiridos por estas tres técnicas, además de los cálculos de la capacidad máxima de intercambio del ion Zn^{2+} en cada zeolita (referido como valor *teórico* en tabla 4.3.1.5).

<i>Cálculos de concentración [% atómico]</i>				
<i>Zn</i>	<i>Teórico</i>	<i>ICP</i>	<i>XPS</i>	<i>EDS</i>
BETA (25)				
Intercambio	3.77	2.60	0.6	0.8
T550	3.77	2.70	0.4	0.8
MOR13				
Intercambio	6.47	4.60	2.3	1.6
T550	6.47	4.70	3.2	1.4
MOR20				
Intercambio	4.57	2.70	0.1	0.6
T550	4.57	2.50	1.2	0.9
MOR90				
Blanco	0.00	0.00	0.0	0.0
Intercambio	1.11	0.30	0.0	0.3
T550	1.11	0.80	0.2	0.3
ZSM-5 (23)				
Intercambio	4.06	4.00	0.3	1.1
T550	4.06	4.00	4.4	1.3

Tabla 4.3.1.5. Calculo de concentraciones: Teórico, XPS, EDS e ICP.

Los resultados obtenidos nos muestran que el intercambio iónico con Zn^{2+} solo estuvo completo en la ZSM-5, mientras las demás Mordenitas presentaron entre 60-70% de intercambio. El decremento en la concentración de Zn entre las mordenitas 13, 20 y 90 se debe al incremento de su RM. La MOR90 es la zeolita que contiene menor cantidad de Al^{3+} en su estructura, el cual actúa como centros de intercambio iónico asociado al oxígeno. A mayor cantidad de centros de intercambio se espera mayor concentración de Zn en los soportes zeolíticos. Los resultados de ICP no registraron una disminución considerable en la concentración de Zn en las zeolitas durante los procesos de

intercambio iónico y tratamiento térmico, excepto en la MOR90 con un incremento que nos indica un error en nuestras mediciones, posiblemente asignado a la limpieza en la preparación de la dilución de esta muestra tratada térmicamente, en particular. Las mediciones de XPS revelaron que el Zn se distribuye principalmente en el volumen de la zeolita, ya que la concentración elemental en superficie es similar o no mucho menor a la de bulto.

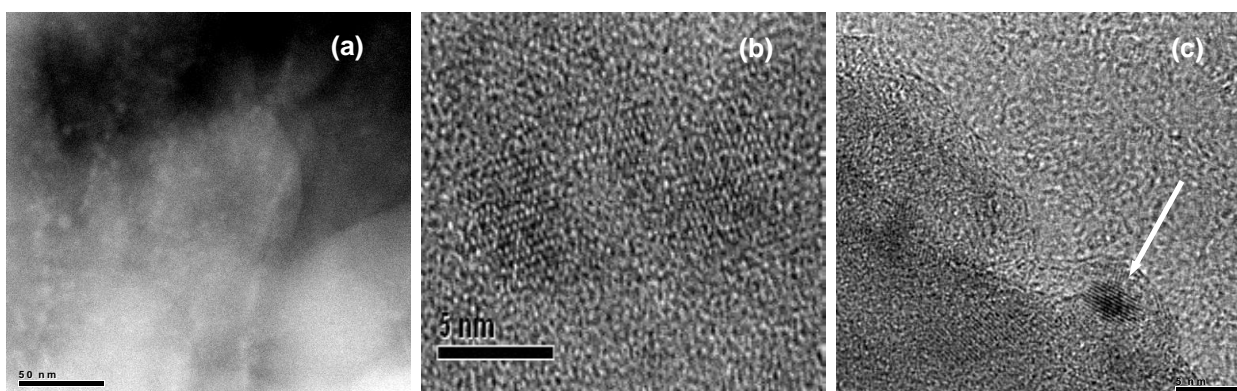


Figura XLVII. Imágenes de TEM de nanopartículas de ZnO soportadas sobre MOR13. (A) Imagen con contraste Z, y de alta resolución (B) que muestra el plano (0001) del ZnO y (C) su distribución en el soporte.

Las micrografías de TEM de nanopartículas de ZnO soportadas en MOR13 son mostradas en la figura XLVII. En la imagen de contraste Z [figura XLVII (A)] se observa una distribución homogénea en las nanopartículas, las cuales poseen un tamaño entre 2 y 10 nm según revelan las imágenes de alta resolución [figuras XLVII (B) y (C)]. En la figura XLVII (B) se aprecia el plano (0001) del ZnO desde donde se han determinado los parámetros de red entre $a = b = 3 \text{ \AA}$. En la figura XLVII (C) se aprecia una partícula de alrededor de 4 nm de diámetro (marcada con una flecha) embebida en la matriz, demostrando la formación de nanopartículas lo suficientemente pequeñas como para generar efectos de confinamiento dimensional. Tales efectos se observaron en nuestras mediciones de reflectancia difusa, como se indica mas abajo.

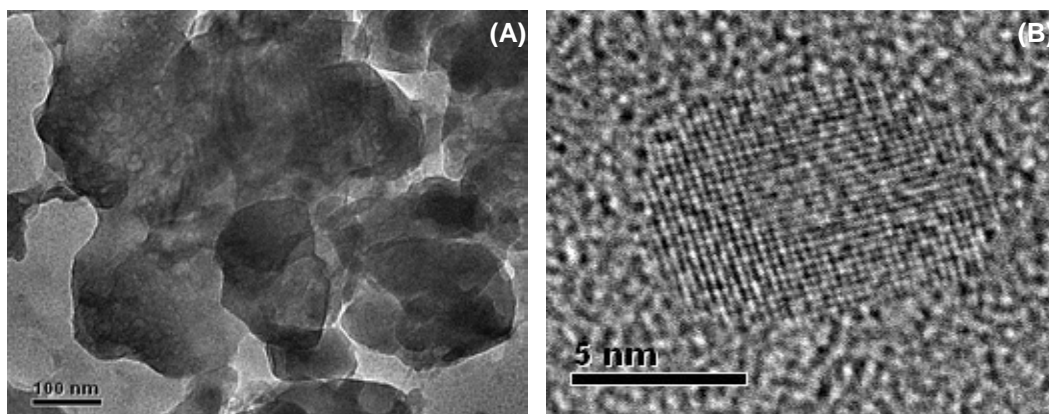


Figura XLVIII. Imágenes de TEM correspondiente a la síntesis de nanopartículas de ZnO soportadas sobre MOR90, (A) Imagen con contraste Z, (B) nanopartículas de ZnO soportadas en la matriz.

En las imágenes de contraste Z del ZnO/MOR90 no fue posible determinar con claridad la distribución de las nanopartículas, encontrando grandes aglomerados como se muestran en la figura XLVIII (A). Es necesario aclarar que la estructura de las zeolitas no se puede apreciar en estas imágenes de TEM debido a que se destruyen al incidirles el haz de electrones. Las imágenes de alta resolución, sin embargo, sí demostraron la formación de nanopartículas con diámetros similares a los observados para la MOR13, como indica la Figura XLVIII (B).

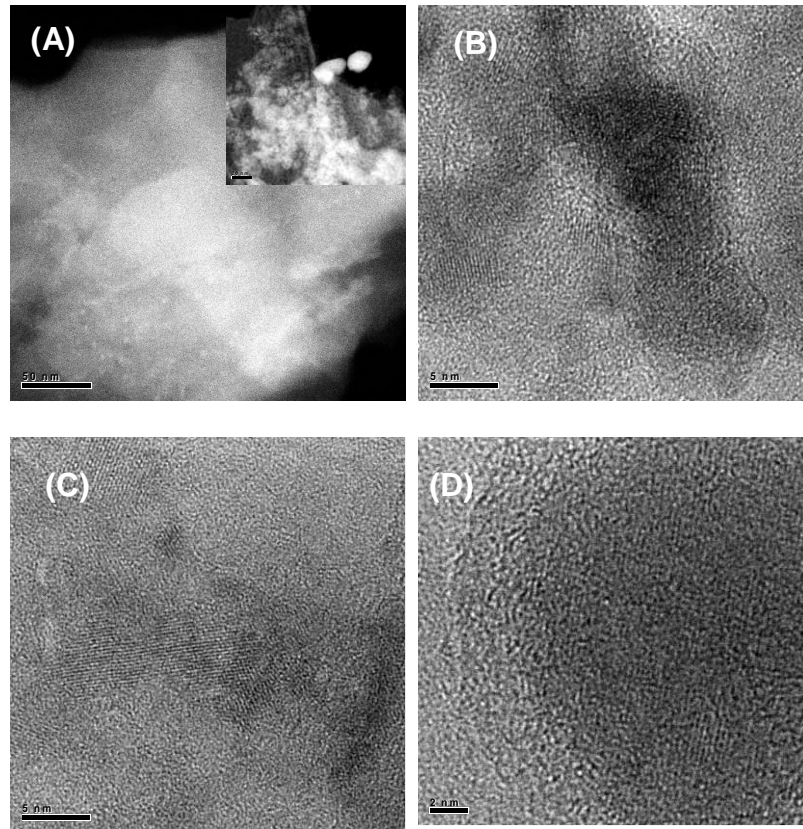


Figura XLIX. Imágenes de TEM de la síntesis de nanopartículas de ZnO soportadas sobre ZSM-5. (A) Imagen con contraste Z e (B-C) imágenes de alta resolución que muestran nanopartículas de ZnO en cúmulos. (D) Algunas de ellas formadas dentro de la matriz zeolítica.

La figura XLIX (A), muestra la distribución de las nanopartículas de ZnO formadas en la zeolita ZSM-5 vistas en imágenes de TEM con contraste Z. Las nanopartículas formaron aglomerados de diversos tamaños, como muestran las figuras XLIX (B-C), algunos de ellos inmersos dentro del material zeolítico como claramente se observa en la Fig. XLIX (D).

Los espectros de Reflectancia Difusa de las nanopartículas de ZnO soportado en zeolitas se muestran en la figura L, en los que se han estimado los valores del borde de banda del semiconductor usando el modelo de Kubelka-Munk. El espectro de la ZSM5 claramente mostró un cambio de pendiente asociada con una variación en el borde de banda de las nanopartículas (3.28 y 3.35 eV), como indica el modelo, asociando este efecto a efectos de confinamiento dimensional. Las nanopartículas soportadas en mordenitas mostraron hasta tres cambios de pendiente en sus espectros, registrando valores para el borde de banda entre 3.1 y 3.5 eV. En la zeolita Beta no fue posible realizar ninguna estimación por la alta dispersión en los valores de Reflectancia.

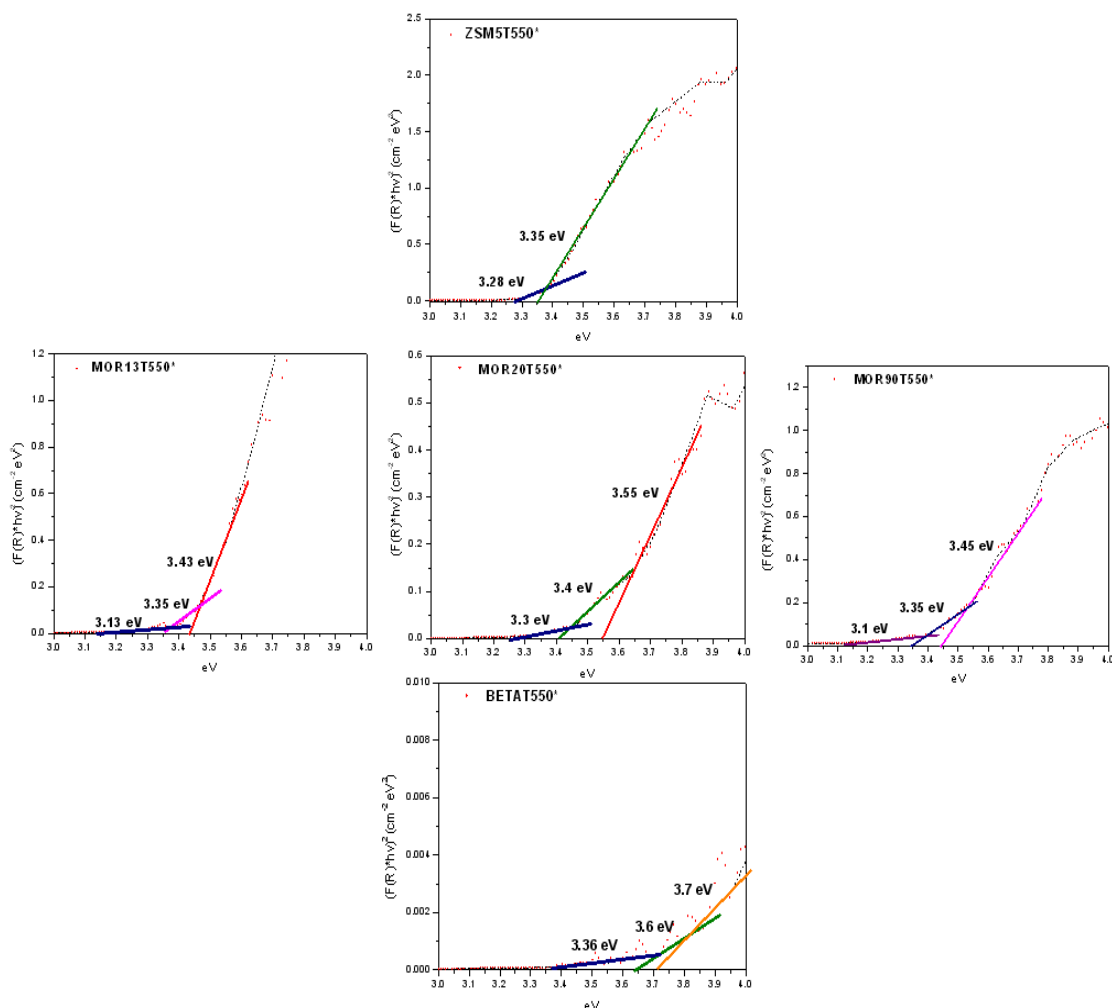


Figura L. Estimación del borde de banda usando el modelo de Kubelka-Munk en mediciones de reflectancia difusa para las nanopartículas de ZnO soportadas en MOR13, MOR20, MOR90, Beta (25) y ZSM-5 (23).

Los espectros de CL adquiridos en las muestras solo mostraron un incremento claro en la intensidad luminiscente en las nanopartículas soportadas en las mordenitas, como muestra la figura LI. Particularmente las muestras de Mor-13 y Mor-90 revelaron dos componentes, una ultravioleta centrada entre 3.1 y 3.2 eV y otra azul centrada en 2.8 eV. La banda ultravioleta corresponde al borde de banda del ZnO, y la banda azul está relacionada con la presencia de defectos puntuales [20].

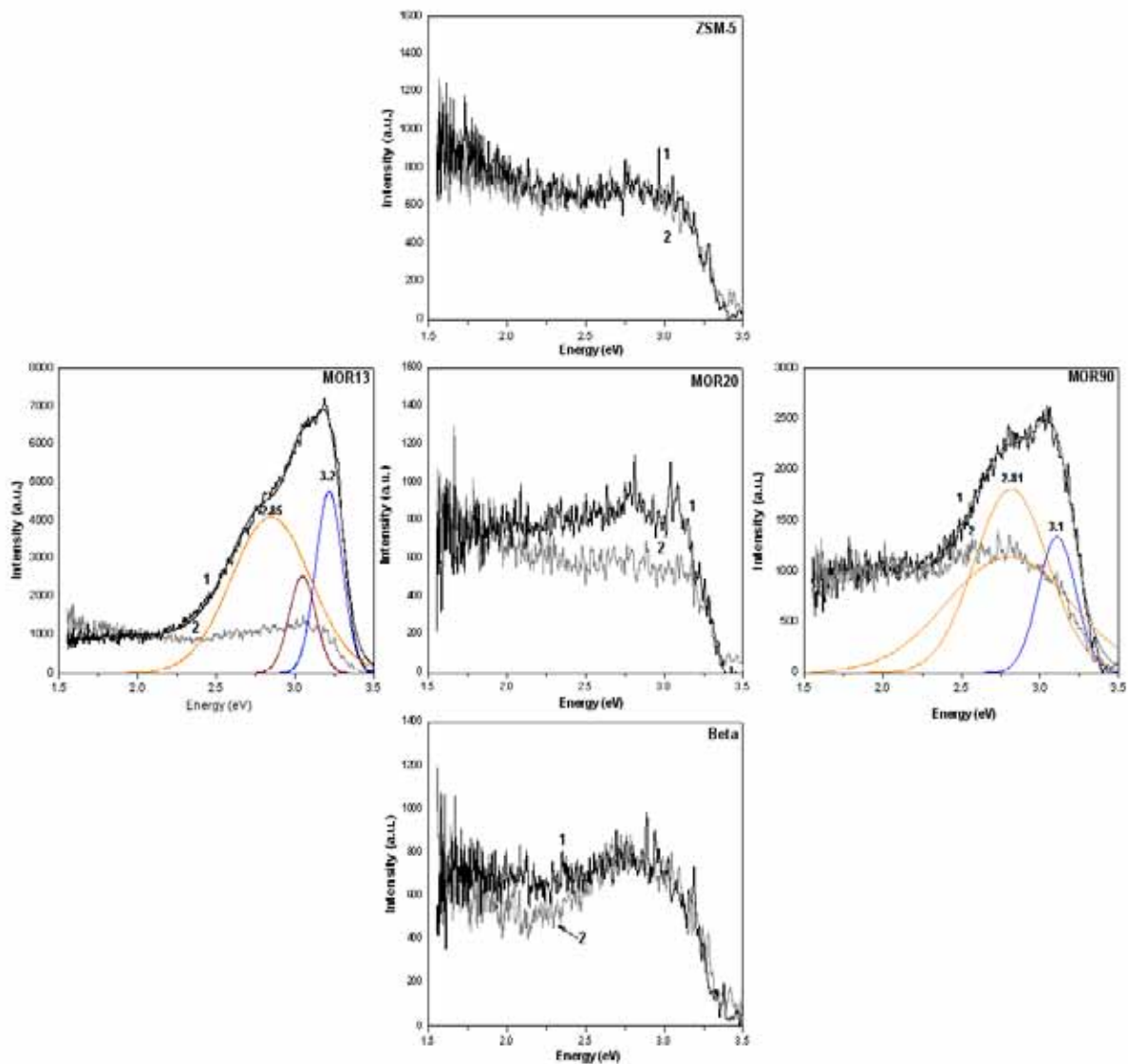


Figura LI. Espectros de CL de ZnO soportado en MOR13, MOR20, MOR90, Beta (25) y ZSM-5 (23).

4.3.2. Discusión de resultados.

En los espectros de difracción de Rayos-X adquiridos después del tratamiento de intercambio iónico se observaron decrementos en las intensidades relativas de algunos picos correspondientes a los planos cristalinos (101), (020), (200) y (111) de la ZSM5, y de los planos (110), (020) y (200) de la mordenita (figura XLIII). La interferencia en la difracción en estos planos claramente se debe a la presencia de los iones de Zn^{2+} en las zeolitas [21]. El posterior intercambio iónico con NaOH y el tratamiento térmico a 550 °C restablece las intensidades relativas de los planos mencionados, lo cual indica que el Zn deja de formar parte de la matriz zeolítica. La formación de compuestos hidróxidos y su posterior oxidación por el tratamiento térmico a 550 °C se previó por el análisis químico de sus energías de formación. Los refinamientos efectuados en los espectros de difracción por otro lado revelan que la matriz zeolítica no sufrió deformaciones durante el proceso de síntesis del ZnO.

En general, la superficie de las zeolitas presentó menor contenido de Zn^{2+} que en el bulto, aunque después del tratamiento térmico el contenido de Zn en superficie aumentó, pero continuó siendo menor que en el bulto (tabla 4.3.1.5). Solo en la ZSM-5 se registró un alto porcentaje de Zn en superficie, por lo cual, al ser del mismo orden que el porcentaje en el bulto, indica que la mayor cantidad de Zn aun predomina dentro del volumen del soporte (bulto) (ver figura LV).

Desde los espectros de XPS encontramos que algunos blancos contienen ciertas impurezas de silicato de sodio (tabla 4.3.1.2), estas impurezas pueden interferir en el intercambio iónico, reduciendo su eficiencia como se discutió con anterioridad. La figura LII esquematiza como el silicato de sodio adherido a la zeolita al entrar en contacto con la solución de intercambio interactúa con los iones de Zn^{2+} interfiriendo en el proceso de quimisorción. La eliminación del silicato de sodio por lavados con agua indica que no está adsorbido fuertemente en la superficie de zeolita. Suponemos que su presencia se debe al ser usado como reactivo durante el proceso de síntesis de las zeolitas.



Figura LII. (1) Silicato de sodio presente en la zeolita y su interacción en el proceso de intercambio iónico.

La formación de Zn(OH)_2 , con su posterior oxidación para formar ZnO , se puede llevar a cabo por varias rutas de síntesis, especialmente cuando la superficie del soporte interactúa con un medio alcalino ($\text{pH} = 9$), como ocurre en nuestro caso.

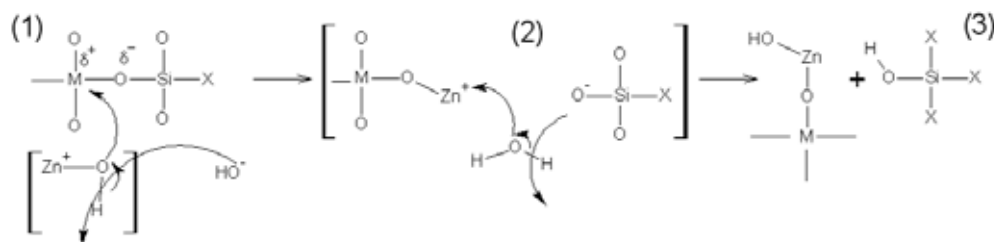


Figura LIII. Mecanismo para la formación de ZnO en superficie [22].

En la figura LIII se esquematiza la interacción del Zn(OH)_2 con la superficie zeolítica siguiendo las siguientes etapas: (1) en el elemento etiquetado como M de la superficie zeolítica, que puede ser Al^{3+} ó Si^{4+} , los oxígenos que le rodean inducen en este centro una densidad de carga positiva δ^+ . Debido a esta carga positiva, M se comporta como aceptor de un electrón del oxígeno del ion $[\text{Zn(OH)}]^+$. Al tiempo que este oxígeno cede un electrón al centro M , el hidrógeno del ion $[\text{Zn(OH)}]^+$ se asocia con iones hidroxilos para formar agua. (2 y 3) El centro M está ligado al ion $-\text{O-Zn}^+$ en el cual el oxígeno coordina dos electrones, uno con el centro M y otro con el catión Zn^+ . En el medio alcalino, el ion Zn^+ puede fácilmente compensar su carga eléctrica con iones $(\text{OH})^-$ para formar iones de $[\text{Zn(OH)}]^+$ ligados iónicamente al oxígeno enlazado al centro M . En el tratamiento térmico a $550\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de oxígeno, los iones $[\text{Zn(OH)}]^+$ son oxidados, desprendiéndose de la superficie zeolítica para formar agua y ZnO .

Otra posible ruta de síntesis del ZnO es la oxidación de Zn(OH)_2 , formado este último durante el intercambio iónico entre los iones Zn^{2+} , previamente enlazados a los Al^{3+} de la zeolita, y los iones Na^+ del NaOH . En el intercambio iónico los iones de Na^+ se enlazan a la zeolita y los iones Zn^{2+} se asocian con los iones oxidrilos $(\text{OH})^-$ para formar Zn(OH)_2 . Las mediciones de XRD registran el intercambio iónico entre el Zn^{2+} y los iones de Na^+ en las mordenitas y en la ZSM5, con el restablecimiento de la intensidad relativa inicial de los picos en los espectros de difracción (101), (020), (200) y (111) de la ZSM5, y de los planos (110), (020) y (200) de la mordenita (figura XLIII). La formación

de Zn(OH)₂ ocurre por tanto como resultado de este intercambio iónico, y la generación de ZnO no requiere la ruptura de la red zeolítica como ocurre en la ruta de síntesis anterior [etapa (2) en figura LIII]. Así mismo, en la tabla 4.3.1.1 se presentan los valores de los parámetros de red de las zeolitas intercambiadas, en los cuales se revela la ausencia de tensión en la red o una deformación de esta. Es de esperar por tanto que el Zn(OH)₂ y el ZnO formen cristales lo suficientemente pequeños [Angstroms(Å)] para no tensionar o romper a la zeolita.

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión no revelaron evidencias de la formación de cúmulos de ZnO dentro de los canales de la zeolita, los cuales tendrían los diámetros de los canales, esto es entre 0.6 - 0.7 nm. Las imágenes de TEM mostradas en las figuras XLVII-XLIX revelan que las partículas de ZnO poseen diámetros del orden de 2-10 nm, y por lo tanto no son formadas en los canales o en cavidades zeolíticas, sino en sus mesoporos (ó nanoporos) y en su superficie. Los mesoporos y microporos de las zeolitas son formados por las interfases policristalinas [21].

Estas nanopartículas presentan efectos de confinamiento dimensional (del inglés *quantum confinement*), según nuestras mediciones de reflectancia difusa (figura L). Resultados experimentales sobre el efecto del tamaño de las nanopartículas de ZnO en la energía de emisión del borde de banda ya han sido discutidos por *Hsin-Ming Cheng et al.* [22], pero para nuestro caso fue requerido hacer una estimación alterna debido al posible efecto que puede tener el soporte.

Nuestro cálculo de la energía de la brecha prohibida (del inglés *band gap*) respecto del tamaño de las nanopartículas de ZnO se basa en el modelo de una partícula en una caja de potencial, que bajo la aproximación de la masa efectiva se escribe de la forma [23-26]:

$$E_g = E_g(R = \infty) + \frac{h^2}{8R^2} \left[\frac{1}{m_{e,eff}} + \frac{1}{m_{h,eff}} \right] - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{opt}R} \quad (4.1)$$

en donde E_g es el borde de banda, $m_{e,eff}$ la masa efectiva del electrón (0.3 para el ZnO), $m_{h,eff}$ es la masa efectiva del hueco (0.7 para el ZnO), R es el radio de la partícula, e es la

carga del electrón, ϵ_{opt} la constante dieléctrica (8.6 para el ZnO), ϵ_0 es la permeabilidad en el vacío y h la constante de Planck.

Los valores obtenidos de E_g para distintos diámetros de las nanopartículas de ZnO se presentan en la Figura LIV, los cuales coinciden bastante bien con otros resultados experimentales (R. Exp.), especialmente con los reportados por *Hsin-Ming Cheng* et al [27]. En nuestro caso los valores del borde de banda encontrados en los espectros de Reflectancia difusa corresponden a los diámetros de partícula indicados en la tabla 4.3.2.1.

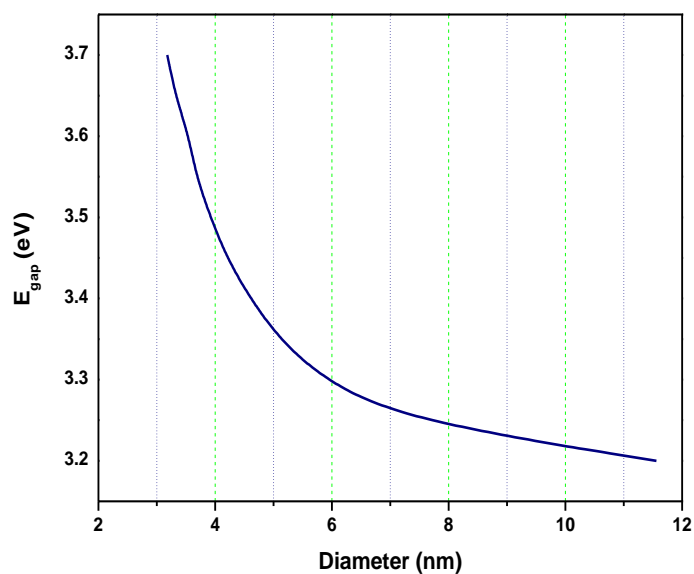


Figura LIV. Cálculo de diámetro de nanopartícula contra brecha prohibida del ZnO, basado en el modelo de una partícula en una caja de potencial.

E_g (eV) R. Exp.	3.2	3.28	3.35	3.44
Diámetro (nm)	11.5	6.48	5.2	4.29
E_g (eV) R. Exp.	3.45	3.5	3.55	3.7
Diámetro (nm)	4.22	3.9	3.7	3.2

Tabla 4.3.2.1. Valores del borde de banda encontrados en los espectros de Reflectancia difusa con los correspondientes diámetros de partícula calculados desde la ecuación (4.1).

Estos resultados soportan la evidencia de que los efectos de confinamiento dimensional ocurren en partículas menores a 5.2 nm. Dado que nuestros resultados de TEM demuestran la formación de nanopartículas entre 2 y 10 nm de diámetro, se concluye entonces que la variación del borde de banda del ZnO observada por Reflectancia difusa corresponde a efectos de confinamiento dimensional.

Este efecto del incremento del borde de banda por el confinamiento dimensional, sin embargo, no se observó en nuestras mediciones de CL (figura LI). Posiblemente debido a la diferencia en el proceso de formación de la señal óptica. Como se ha indicado, en los espectros de CL la emisión ultravioleta centrada entre 3.1 y 3.2 eV corresponde al borde de banda del ZnO, mientras que la emisión azul centrada entre 2.81 y 2.85 eV se relaciona con la presencia de defectos puntuales. *Cheng et al.* [27] han propuesto que esta emisión azul es generada por defectos puntuales tipo V_O en el ZnO, ya que observaron que esta emisión desaparece después de una oxidación en aire a 700 °C, y reaparece con una reducción en atmósfera de H_2 a 700 °C. Otros autores, sin embargo, atribuyen esta emisión a defectos de zinc intersticial [28] y a otros dos tipos de defectos puntuales [29]. Por otro lado, la emisión en azul del ZnO ha sido observada en películas delgadas de SiO_2 y ha sido atribuida a defectos puntuales formados en la interfase ZnO/ SiO_2 [30]. Observaciones similares fueron reportadas para las nanopartículas de ZnO crecidas en Al_2O_3 [31]. Debido a que nuestras nanopartículas de ZnO se formaron en una atmósfera con exceso de O_2 , se espera que posean una baja concentración de vacancias de oxígeno, y por otra parte, dado que las zeolitas participan en la restricción del tamaño de las nanopartículas de ZnO, una interacción mecánica bastante fuerte en la interfase ZnO/zeolita es esperada (ver figura LV), generando aparentemente los defectos puntuales en el ZnO responsables de la emisión azul.

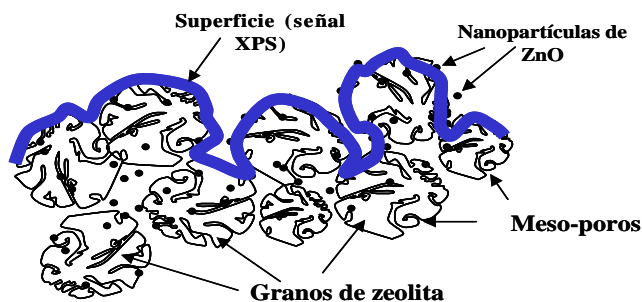


Figura LV. Representación esquemática del origen de la señal de XPS, nanopartículas en los meso-poros y la distribución de las nanopartículas de ZnO en el soporte.

Referencias Capítulo 4

- [1] U. Pal, R. Meléndez, V. Chernov, and M. Barboza-Flores. *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 183118.
- [2] Bing Guo, Z.R. Qiu and K. S. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 14.
- [3] H.-J. Egelhaaf and D. Oelkrug, *Journal of Crystal Growth* **161** (1996) 190-194.
- [4] X. L. Wu, G. G. Siu, and C. L. Fu, et al., *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 16.
- [5] S. B. Zhang, S.-H. Wei and Alex Zunger, *Physical Review B*, **63** (2001) 075205.
- [6] X. L. Wu, G.G. Siu, C. L. Fu, and H. C. Ong, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 2285.
- [7] F. Leiter, H. Alves, D. Pfisterer, N.G. Romanov, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, *Physica B* **340** (2003) 201.
- [8] A. Taguchi, H. Nakagome and K. Takaheid, *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 3390.
- [9] P. Hidalgo, B. Mendez, C. Ruiz, V. Bermudez, J. Piqueras, E. Diéguez, *Mater. Sci. and Engineering B* **121** (2005) 108.
- [10] Y.K. Park, J.I. Han, M.G. Kwak, H. Yang, S.H. Ju, and W.S. Cho, *J. Lumin.* **78** (1998) 87.
- [11] W. Jia, K. Monge, and F. Fernández, *Optical Mater.* **23** (2003) 27.
- [12] B. Guo, Z.R. Qiu, and K.S. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 2290.
- [13] O. F. Schirmer and D. Zwingel, *Solid State Commun.* **8** (1970) 1559.
- [14] Kahn ML, Cardinal T, Bousquet B, Monge M, Jubera V, Chaudret B. *ChemPhysChem.* **7** (2006) 2392.
- [15] W. M. Jadwisienczak, and H. J. Lozykowski, *Opt. Mater.* **23** (2003) 175.
- [16] Y. Wu, H. Kina, E. Weber, R. Russo and P. Yang, *Science* **292** (2001) 1897.
- [17] R. C. Wang, C. P. Liu and J. L. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 251104.
- [18] M. N. Jung, S. Y. Ha, S. H. Park, M. Yang, et al., *Physica E* **31** (2006) 187-190.
- [19] H. J. Fan, R. Scholz, M. Zacharias, et al., *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 023113.
- [20] W. Cheng, P. Wu, X. Zou and T. Xiao, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 054311.
- [21] Nicole Floquet, Jean Paul Coulomb, Nathalie Dufau, Gilles Andre and Remi Kahn, *Journal: Adsorption*, Volume **11**, Supplement 1 / July, 2005, SpringerLink.
- [22] Hsin-Ming Cheng, Kuo-Feng Lin, et al., *Applied Physics Letters* **88** (2006) 261909.
- [23] Michael Walk, Henri Kessler, et al., *Microporus Material* **8** (1997) 241-253.
- [24] Serguei B. Orlinskii, Pavel G. Baranov, eta al., *Physical Review Letters* **94** (2005) 097602.
- [25] Louis Brus, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 2555-2560.
- [26] O. Raymond, H. Villavicencio, V. Petranovskii and J. M. Siqueiros, *Material Science and Engineering* **A360** (2003) 202-206.
- [27] W. Cheng, P. Wu, X. Zou and T. Xiao, 2006, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 054311.
- [28] H. Zeng, Z. Li, W. Cai and P. Lui, *J. Appl. Phys. Lett.* **102** (2007) 104307.
- [29] D. H. Zhang, Z. Y. Xue and Q. P. Wang, *J. Phys. D: App. Phys.* **35** (2002) 2837-2840.
- [30] Yu-Yun P., Tsung-Eong H., and Chia-Hung H., *Nanotechnology* **17** (2006) 174-180.

- [31] T. Gao, G. Meng, T. Tian, S. Sun, X. Liu and L. Zhang, J. Phys.: Condens. Matter. **14** (2002) 12651-12656.

Capítulo 5

Conclusiones

1. En las nanopartículas de ZnO crecidas por el método hidrotermal y por molido mecánico, se observó un apagamiento en su emisión luminiscente (*quenching*) debido a la incorporación de Yb como impureza.
2. Mientras que las nanopartículas sintetizadas químicamente presentan una emisión amarilla alrededor de los 2.25 eV, relacionada a defectos puntuales tipo oxígeno intersticiales, la emisión verde centrada en 2.5 eV asociada a vacancias de oxígeno fue observada en las muestras preparadas por el método físico.
3. La participación de los defectos puntuales en el proceso de transferencia de energía del ZnO al Yb no puede explicar el apagamiento de la luminiscencia del ZnO.

4. La incorporación del ión Yb^{3+} en la red del ZnO posiblemente reduce la concentración de vacancias de oxígeno, causando la reducción de la emisión en verde en las muestras preparadas por el método químico.
5. En el crecimiento de las nanoestructuras por CVD, el Au sobre la superficie de Si (111) actúa como un catalizador, favoreciendo la formación de estructuras alargadas de ZnO. Estas estructuras presentan una ancha emisión de defectos centrada en 2.5 eV, asociada a vacancias de oxígeno.
6. Se sintetizaron nanopartículas de ZnO en zeolitas con diámetros entre 2 y 10 nm, mediante un proceso de intercambio iónico y oxidación a 550 °C.
7. Las mediciones de la composición por ICP, EDS y XPS muestran que las nanopartículas se forman principalmente en el bulto del soporte.
8. Los espectros de reflectancia difusa mostraron efectos de confinamiento dimensional en las nanopartículas de ZnO.
9. Los espectros de CL revelaron la formación de ZnO en el soporte zeolítico, mostrando la presencia de defectos formados en las interfases del soporte.
10. El efecto de la razón Si/Al y la estructura cristalina del soporte en el tamaño de las nanopartículas de ZnO no fue observado.

Anexos 1

Framework Type MOR

Crystal data:

Composition: $[\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{24}] [\text{Si}_{40}\text{Al}_8\text{O}_{96}]$

Refined composition: $[\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{25}] [\text{Si}_{40}\text{Al}_8\text{O}_{96}]$

Space group: Cmcm (# 63) **Setting:**

Cell parameters: $a = 18.11\text{\AA}$ $b = 20.53\text{\AA}$ $c = 7.528\text{\AA}$

$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$

Refinement: X-ray single crystal refinement, R=0.07

Reference: Gramlich, V.
Ph.D. Thesis, ETH, Zürich, Switzerland, , (1971)

Atomic Coordinates:

Atom	Form Factor	x	y	z	PP	B(iso)
NA1	Na	0.0	0.5	0.0	1.0	2.50
NA2	Na	0.0	0.4335	0.75	1.0	4.95
SI1	Si	0.19897	0.42771	0.5418	1.0	1.37
SI2	Si	0.19656	0.19092	0.5454	1.0	1.49
SI3	Si	0.0871	0.3840	0.25	0.5	1.21
SI4	Si	0.0866	0.2280	0.25	0.5	1.32
AL3	Al	0.0871	0.3840	0.25	0.5	1.21
AL4	Al	0.0866	0.2280	0.25	0.5	1.32
O1	O	0.1232	0.4170	0.4292	1.0	3.09
O2	O	0.1226	0.1946	0.4262	1.0	2.95
O3	O	0.2632	0.3776	0.4887	1.0	3.63
O4	O	0.0974	0.3057	0.25	1.0	3.61
O5	O	0.1694	0.1946	0.75	1.0	3.62
O6	O	0.1769	0.4212	0.75	1.0	2.66
O7	O	0.2324	0.5	0.5	1.0	2.35
O8	O	0.25	0.25	0.5	1.0	4.72
O9	O	0.0	0.4071	0.25	1.0	2.17
O10	O	0.0	0.2061	0.25	1.0	3.00
H2O1	O2-(H2O)	0.040	0.303	0.75	0.5	16.32
H2O2	O2-(H2O)	0.0	0.181	0.75	1.0	13.84
H2O3	O2-(H2O)	0.0	0.094	0.502	1.0	21.32
H2O4	O2-(H2O)	0.109	0.030	0.75	1.0	17.5
H2O5	O2-(H2O)	0.0	-0.009	0.25	0.25	22.84

Framework Type **MFI**

Crystal data:

Composition: $[(C_3H_7)_4NOH)_4][Si_{95.7}Al_{0.3}O_{192}]$

Refined composition: $[(C_{12}N)_4][Si_{96}O_{192}]$

Space group: Pnma (# 62) **Setting:**

Cell parameters: $a = 20.022\text{\AA}$ $b = 19.899\text{\AA}$ $c = 13.383\text{\AA}$

$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$

Refinement: X-ray single crystal refinement, $R_w=0.044$

Reference: van Koningsveld, H., van Bekkum, H. and Jansen, J.C.
Acta Crystallogr., **B43**, 127-132 (1987)

Atomic Coordinates:

Atom	Form Factor	x	y	z	PP	B(iso)
Si1	Si	0.42238	0.05650	-0.33598	1.0	1.39
Si2	Si	0.30716	0.02772	-0.18930	1.0	1.63
Si3	Si	0.27911	0.06127	0.03120	1.0	1.52
Si4	Si	0.12215	0.06298	0.02670	1.0	1.43
Si5	Si	0.07128	0.02722	-0.18551	1.0	1.26
Si6	Si	0.18641	0.05896	-0.32818	1.0	1.41
Si7	Si	0.42265	-0.17250	-0.32718	1.0	1.46
Si8	Si	0.30778	-0.13016	-0.18548	1.0	1.57
Si9	Si	0.27554	-0.17279	0.03109	1.0	1.39
Si10	Si	0.12058	-0.17310	0.02979	1.0	1.52
Si11	Si	0.07044	-0.13037	-0.18200	1.0	1.52
Si12	Si	0.18706	-0.17327	-0.31933	1.0	1.58
O1	O	0.3726	0.0534	-0.2442	1.0	3.87
O2	O	0.3084	0.0587	-0.0789	1.0	3.16
O3	O	0.2007	0.0592	0.0289	1.0	5.05
O4	O	0.0969	0.0611	-0.0856	1.0	3.47
O5	O	0.1149	0.0541	-0.2763	1.0	2.68
O6	O	0.2435	0.0553	-0.2460	1.0	3.63
O7	O	0.3742	-0.1561	-0.2372	1.0	3.71
O8	O	0.3085	-0.1552	-0.0728	1.0	3.47
O9	O	0.1980	-0.1554	0.0288	1.0	3.16
O10	O	0.0910	-0.1614	-0.0777	1.0	4.58
O11	O	0.1169	-0.1578	-0.2694	1.0	3.79
O12	O	0.2448	-0.1594	-0.2422	1.0	4.34
O13	O	0.3047	-0.0510	-0.1866	1.0	5.61
O14	O	0.0768	-0.0519	-0.1769	1.0	3.71
O15	O	0.4161	0.1276	-0.3896	1.0	3.47
O16	O	0.4086	-0.0017	-0.4136	1.0	3.63
O17	O	0.4020	-0.1314	-0.4239	1.0	3.16

Anexos

O18	O	0.1886	0.1298	-0.3836	1.0	2.84
O19	O	0.1940	0.0007	-0.4082	1.0	3.55
O20	O	0.1951	-0.1291	-0.4190	1.0	3.4
O21	O	-0.0037	0.0502	-0.2080	1.0	2.61
O22	O	-0.0040	-0.1528	-0.2078	1.0	3.16
O23	O	0.4192	-0.2500	-0.3540	1.0	3.47
O24	O	0.1884	-0.2500	-0.3538	1.0	2.68
O25	O	0.2883	-0.2500	0.0579	1.0	2.61
O26	O	0.1085	-0.2500	0.0611	1.0	2.37
N	N	0.4762	0.250	-0.1095	1.0	5.45
C1	C	0.495	0.233	-0.221	0.3	4.58
C2	C	0.568	0.250	-0.241	0.6	7.66
C3	C	0.578	0.250	-0.362	0.6	7.74
C4	C	0.399	0.274	-0.100	0.3	5.05
C5	C	0.355	0.228	-0.150	0.3	10.74
C6	C	0.278	0.250	-0.147	0.6	8.21
C7	C	0.505	0.319	-0.089	0.3	5.13
C8	C	0.473	0.334	-0.019	0.3	6.55
C9	C	0.496	0.412	0.045	0.5	6.95
C10	C	0.508	0.199	-0.032	0.5	9.55
C11	C	0.490	0.124	-0.045	0.5	8.61
C12	C	0.529	0.088	0.033	0.5	5.68
C21	C	0.413	0.229	-0.166	0.2	6.55
C22	C	0.355	0.272	-0.150	0.2	10.74
C23	C	0.285	0.250	-0.195	0.4	8.69
C24	C	0.534	0.279	-0.185	0.2	5.29
C25	C	0.546	0.225	-0.263	0.2	5.76
C26	C	0.601	0.250	-0.332	0.4	10.19
C27	C	0.468	0.315	-0.060	0.2	4.82
C28	C	0.516	0.335	0.020	0.2	4.82

Framework Type **BEA***

Crystal data:

Composition: [Si₆₄O₁₂₈]

Refined composition: [Si₆₄O₁₂₈]

Space group: P4₁22 (# 91) **Setting:**

Cell parameters: $a = 12.66139\text{\AA}$ $b = 12.66139\text{\AA}$ $c = 26.40612\text{\AA}$
 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$

Refinement: DLS refinement.

Reference: Newsam, J.M., Treacy, M.M.J., Koetsier, W.T. and de Gruyter, C.B.
Proc. R. Soc. Lond. A, **420**, 375-405 (1988)

Atomic Coordinates:

Atom	Form Factor	x	y	z	PP	B(iso)
Si1	Si	0.33694	0.79277	0.05619	1	0
Si2	Si	0.33711	0.54031	0.05606	1	0
Si3	Si	0.71647	0.79300	0.05872	1	0
Si4	Si	0.71656	0.54076	0.05884	1	0
Si5	Si	0.95425	0.79364	0.05555	1	0
Si6	Si	0.95434	0.54040	0.05556	1	0
Si7	Si	0.14278	0.85722	0.12500	1	0
Si8	Si	0.52836	0.85702	0.12552	1	0
Si9	Si	0.52842	0.47158	0.12500	1	0
O10	O	0.33623	0.66652	0.06515	1	0
O11	O	0.33454	0.81732	-0.00385	1	0
O12	O	0.23433	0.84457	0.08279	1	0
O13	O	0.44268	0.84276	0.08069	1	0
O20	O	0.33456	0.51612	-0.00402	1	0
O21	O	0.23464	0.48822	0.08264	1	0
O22	O	0.44301	0.49038	0.08043	1	0
O30	O	0.71891	0.66690	0.06809	1	0
O31	O	0.83544	0.83902	0.06074	1	0
O32	O	0.64609	0.84874	0.10222	1	0
O40	O	0.83559	0.49490	0.06084	1	0
O41	O	0.64627	0.48518	0.10242	1	0
O50	O	1.00000	0.82149	0.00000	1	0
O51	O	0.95304	0.66702	0.06321	1	0
O52	O	1.02844	0.84708	0.09824	1	0
O60	O	1.00000	0.51256	0.00000	1	0
O61	O	1.02874	0.48708	0.09821	1	0

Anexos 2

Factores a considerar para el crecimiento de ZnO en matrices zeolíticas

Hasta la fecha la mayoría de los reportes utilizan el método de intercambio iónico en la preparación de ZnO soportado en zeolitas [1-4], sin embargo, no es el único camino a seguir para realizar este tipo de síntesis. Otro tipo de rutas podrían ser en medios orgánicos, anodización mediante hoja de aluminio [5], síntesis electroquímica en diferentes medios y más. Sin embargo, sintetizar ZnO soportado en zeolitas en un medio acuoso resulta ser la ruta menos dañina al ambiente, sencilla y noble hasta el momento. A continuación en la figura 1 se presenta un esquema donde se describe la ruta de síntesis por intercambio iónico, hasta llegar al ZnO soportado.

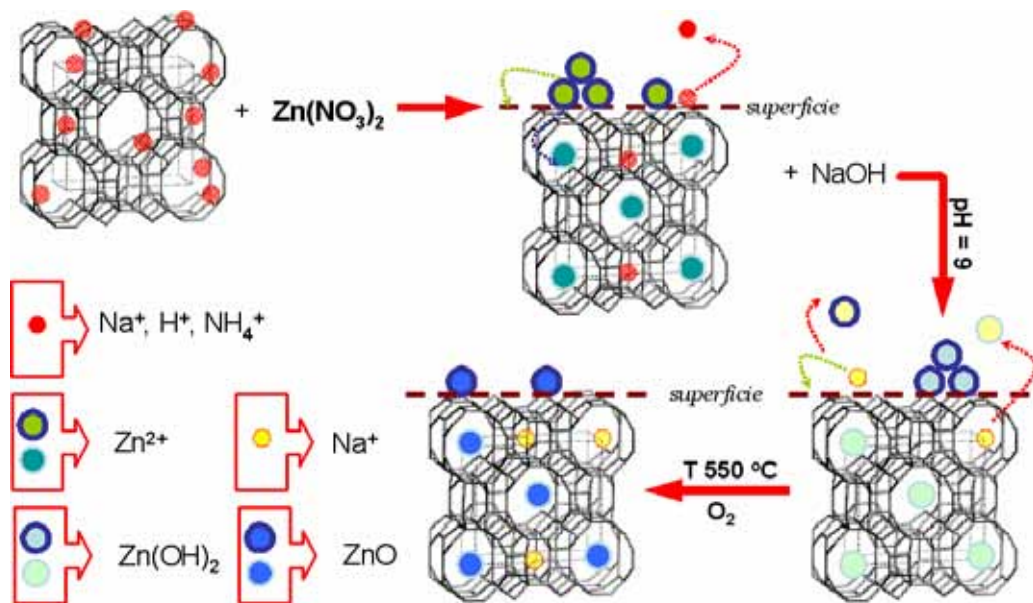


Figura 1. Esquema descriptivo de la síntesis por intercambio iónico.

Se inicia con un intercambio iónico entre la zeolita y el nitrato de zinc, de tal manera que la reacción entra en competencia en el proceso de intercambio con los iones Na^+ , H^+ ó NH_4^+ y Zn^{2+} para estabilizar la carga de la zeolita. Posteriormente la zeolita intercambiada se trata en un medio alcalino, donde es necesario cuidar las condiciones de pH, debido a que el equilibrio se puede desplazar hacia la formación de un hidroxio-ácido antes y después de $\text{pH} = 9$ (ver figura 2) [6,7].

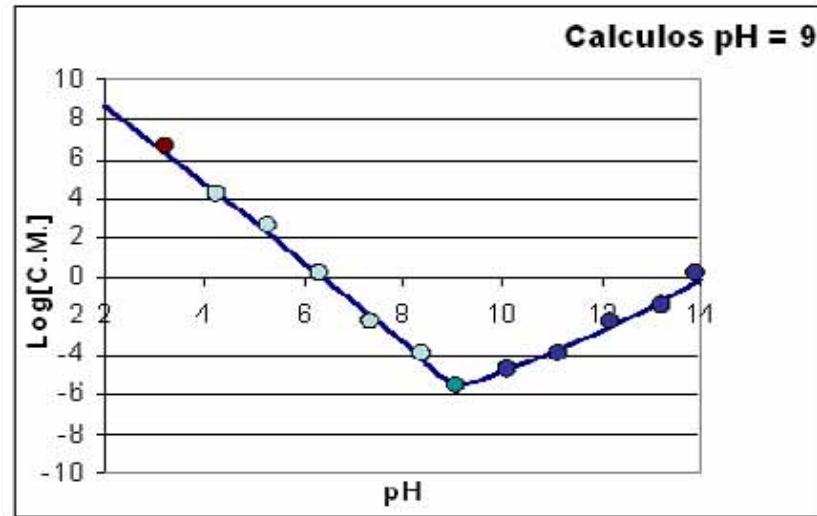
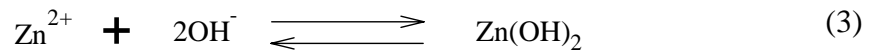
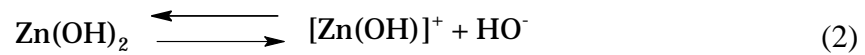
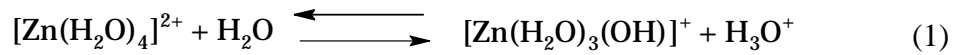


Figura 2. Grafico del logaritmo de la concentración del metal [C.M.] contra pH

Al no fijar el pH en 9, puede ocasionar que el equilibrio tienda a:



Suponiendo que partimos de un pH ácido, el equilibrio se conserva como en el paso (1) observando la formación del complejo con zinc, el paso (2) se presenta cuando se sobrepasa el pH de 9 y (3) es el equilibrio para la formación de hidróxido de zinc.

Referencias Anexo 2

- [1] S. Anandan, A. Vinu, N. Venkatachalam, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **256** (2006) 312-320.
- [2] C. Bouvy, W. Marine, R. Spoken, B.L. Su, *Chemical Physics Letters* **428** (2006) 312-316.
- [3] Jianying Shi, Jun Chen, Zhaochi Feng, Tao Chen, Xiuli Wang, et al., *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 25612-25618.
- [4] Jun Chen, Zhaochi Feng, Pinliang Ying, Can Li, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 12669-12676.
- [5] Tao Gao, Guowen Meng, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 12651-12656.
- [6] V. Arca, A. Boscoso Boscoletto, N. Fracasso, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **243** (2006) 264-277.
- [7] A. Ringbom, *Formación de Complejos en Química Analítica*, Alambra, (1979).

Anexos 3

.....

01-089-0510

Apr 10,
2008

Status Primary **QM:** Star (S) **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Zn O **Weight %:** O19.66 Zn80.34
Atomic %: O50.00 Zn50.00 **ANX:** AX **Compound Name:** Zinc Oxide

Radiation: CuK α 1 **λ :** 1.5406 **d-Spacing:** Calculated **Cutoff:** 17.7 **Intensity:** Calculated **I/Ic:** 5.38

Reference: "An electron density residual study of zinc oxide". Sawada, H., Wang, R., Sleight, A.W. J. Solid State Chem. 122, 148 (1996). Calculated from ICSD using POWD-12++.

SYS: Hexagonal **SPGR:** P63mc (186) **AuthCellVol:** 47.58 **Z:** 2.000 **Author's Cell [AuthCell-a: 3.249(1) AuthCell-c: 5.205(1) AuthCellVol: 47.58] Dcalc:** 5.680
Dstruc: 5.678 **SS/FOM:** F 13.0 = 1000(0; 13.0) **R-factor:** 0.035 **Reference:** Ibid.

Space Group: P63mc (186) **Z:** 2 **Molecular Weight:** 81.38 **XtlCell-b:** 3.249 **XtlCell-c:** 5.205 **XtlCell.a:** 90 **XtlCell. β :** 90

Crystal Cell [XtlCell-a: 3.249 XtlCell-b: 3.249 XtlCell-c: 5.205 XtlCell.a: 90 XtlCell. β : 90
XtlCell.y: 120 XtlCellVol: 47.58] Crystal Data Axial Ratio [c/a: 1.6023]
RedCell-b: 3.249 RedCell-c: 5.205 RedCell.a: 90 RedCell. β : 90

Reduced Cell [RedCell-a: 3.249 RedCell-b: 3.249 RedCell-c: 5.205 RedCell.a: 90 RedCell. β : 90
RedCell.y: 120 RedCellVol: 47.58]

Pearson: hP4.00 **Prototype Structure:** Zn S **Subfile(s):** Corrosion, ICSD Pattern, Inorganic, Metals & Alloys, Primary
Pattern Entry Date: 12/17/2002 **Last Modification Date:** 01/25/2006 **Cross-Ref PDF #'s:** 01-070-2551 (Primary), 01-079-2205 (Alternate)

Database Comments: Additional Patterns: See PDF 01-079-2205. ANX: AX. ICSD Collection Code: 82028. Temperature Factor: ATF. Temperature of Data Collection: 296 K. Wyckoff Sequence: b2 (P63MC).

01-089-0510 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	2 θ	d(Å)	I	h	k	l
31.7786	2.8135	570	1	0	0	62.8728	1.4769	264	1	0	3	76.983	1.2376	32	2	0	2
34.4295	2.6027	414	0	0	2	66.3969	1.4068	40	2	0	0	81.4111	1.1811	16	1	0	4
36.2645	2.4751	999	1	0	1	67.9711	1.378	214	1	1	2	89.6378	1.0928	65	2	0	3
47.5519	1.9106	210	1	0	2	69.1069	1.3581	105	2	0	1						
56.6137	1.6244	301	1	1	0	72.5819	1.3014	16	0	0	4						

© 2008 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Anexos 4

Journal of Nanoscience and Nanotechnology

Dr. M. Herrera Zaldivar 15th February, 2008.

*Centro de Ciencias de la Materia Condensada
Universidad Nacional Autónoma de México Apdo.
Postal 2681, Ensenada, BC 22800, México*

Dear Dr. M. Herrera Zaldivar,

It is my pleasure to inform you that your manuscript (MS# SMWNM-JNN-38) entitled "**Cathodoluminescence Quenching in Yb-doped ZnO Nanostructures**" - by A. Susarrey-Arce, M. Herrera-Zaldívar, W. de la Cruz, G. Muñoz and U. Pal has been accepted for its publication in the Journal of Nanoscience and nanotechnology. You will receive communications from the publication department of the Journal on the proof of the manuscript. Thank you very much for your contribution to the Journal of Nanoscience and Nanotechnology.

Best regards



Umapada Pal

Guest Editor, JNN Instituto de Física Universidad Autonoma de Puebla Puebla, Pue.
72570, Mexico Fax: +52-222-2295611

Cathodoluminescence Quenching in Yb-doped ZnO Nanostructures

A. Susarrey-Arce, M. Herrera-Zaldívar*, W. de la Cruz

Centro de Ciencias de la Materia Condensada, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 2681, Ensenada, BC 22800, México.

G. Muñoz and U. Pal

Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, Puebla, Pue. 72570, México.

Abstract

Cathodoluminescence (CL) quenching was observed in ZnO nanostructures when doped with Yb by both chemical and physical methods. CL spectra of the samples revealed a defect emission at 2.25 eV in samples prepared by the chemical method, and an emission at 2.5 eV in samples prepared by the physical method. From the thermal treatment studies, it was found that oxygen vacancies are responsible for the 2.5 eV emission. Observed CL quenching in ZnO is explained through the participation of point defects in the energy transfer process from ZnO to Yb³⁺.

* Corresponding author; E-mail: zaldivar@ccmc.unam.mx, Fax: +52-646-1744603.

1. Introduction

Recently, semiconductor nanostructures have generated a great interest because they afford an ability to control defect states by changing the particle shapes and sizes. Luminescence properties of ZnO nanostructures have been extensively studied in the last several years keeping in mind their applications as field emitters and light emitting devices^{1,2}. While the large exciton binding energy (60 meV) of ZnO facilitates the gain mechanism of such devices, the relatively easy synthesis of ZnO in nanostructure forms is the other reason for the enhanced interest in the study of its optical properties. Studies of the incorporation of rare earth (RE) ions in ZnO nanostructures have been reported recently.³⁻⁶ The RE ions produce sharp and intense emission lines due their 4f intrashell electronic transitions. The luminescence properties of the RE ions depends on the band gap energy of the host semiconductor,⁷ and on the symmetry center occupied by the RE ion in the host.^{8,9} Although, Yb³⁺ ions have been successfully incorporated in other semiconductors such as GaN,^{10,11} which possess similar crystallographic and optical properties to ZnO, there are very few reports related to incorporation of Yb³⁺ in ZnO. Recently U. Pal *et. al.*⁶ have reported a thermoluminescence study of ZnO:Yb nanophosphors exposed to beta radiation. They have shown that these materials exhibit low thermoluminescence fading due to the presence of electronic trap states. Defects in semiconductors introduce trap states, which can affect the optical activation of the RE by energy absorption.^{12,13} However, in a slow energy transfer process such as from ZnO host to Eu³⁺, some defects apparently participate as storage centers to transfer the energy at long time periods.⁵

In the present work, cathodoluminescence (CL) microscopy and spectroscopy are used to investigate the effect of Yb doping on the defect structures in ZnO nanostructures. Effect of Yb doping through chemical and physical processes in ZnO nanostructures on their CL emissions are studied. Participation of defects in the energy transfer process from the ZnO host to Yb is discussed.

1. Experimental

For the chemical doping, ZnO nanostructures were grown by a glycol mediated chemical synthesis. In a typical synthesis process, 0.025M of anhydrous zinc acetate $[(C_2H_3O_2)_2Zn]$, Aldrich, 99.99%] was added to 1M of ethyleneglycol (Baker) in a round bottom flask and heated at 440 K temperature for 2 h. After cooling to room temperature (RT), the white mixture was filtered and washed by ethanol and water repeatedly and dried at RT. For Yb doping, $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar, 99.9%) of 1 and 5 mol % (nominal) was added to the reaction mixture before heating.

For physical doping, ZnO powder (Alfa-Aesar 99.9%) was mixed with nominal 2 and 10 mol % of $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar, 99.9 %) and ground in an agate mortar; followed by thermal annealing at 150 °C in Ar atmosphere for 5 h. Finally, the samples were washed with distilled water.

All the samples were analyzed by energy dispersive spectroscopy (EDS), secondary electron and CL modes of SEM, and CL spectroscopy, using a Jeol JSM 5300 scanning electron microscope (SEM). For CL-SEM analysis of the samples, electron beam energy of 15 keV and beam current of 27 nA were used. CL measurements were performed at sample temperature of 100 K in the UV-visible spectral range, using a Hamamatsu R928P

photomultiplier. A SPEX 340-E computer-controlled monochromator was used for spectral analysis.

Composition of the samples was studied by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), using a non-monochromatic Al K_{α} x-ray line (1486.6 eV) of SAM-PHI 548 system. The energy scale was pre-calibrated using the reference binding energies of Cu $2p_{3/2}$ (932.67 eV), and Ag $3d_{5/2}$ (368.26 eV) lines.

2. Results

Secondary electron images of the chemically prepared samples reveal the formation of spherical particles of diameters between 200 and 1000 nm [Fig. 1(a)]. Incorporation of Yb affected negatively the size and shape control of the particles. Formation of some bigger clusters in Yb doped samples, apparently by the agglomeration of smaller nanoparticles can be seen in the inset of Fig 1(b). In general, the average particle size of the glycol-mediated ZnO nanoparticles decreased a bit on Yb doping. The Yb contents in doped samples estimated by EDS (not presented) were about 0.5 and 0.8 atom %, respectively.

CL spectra of the chemically synthesized nanostructures revealed 3.21 and 2.25 eV emission bands, which correspond to the near band edge emission and defect related yellow emission in ZnO (Fig. 2). The relative intensities of the emission bands, I_{UV}/I_{yellow} , were about 11.7, 5.8, and 0.9 for the undoped, 1% Yb doped and 5% Yb doped samples, respectively. A quenching of the near band edge emission on incorporation of Yb can be noticed, which is more evident 5% Yb doped sample. A slight increase of the yellow emission intensity was observed for the 5% Yb doped sample. CL images show an inhomogeneous luminescence distribution for all the samples (Fig. 3). While the undoped

ZnO exhibits intense CL emission from the nanoparticles [Fig. 3(a) and (b)], Yb doped samples exhibit inhomogeneous emissions with high CL contrasts between bigger and smaller crystallites [Figs. 3(c) - (f)].

During physical preparation, XRD spectra were acquired at different steps to monitor the formation of other compounds beside ZnO. After grinding pure ZnO with $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and before thermal treatment, there appeared no XRD peak related to YbCl_3 (spectrum c, Fig. 4). However, there appeared several weak peaks superimposed on the ZnO spectrum (indicated by arrows in the spectrum c), which were not identified. Presence of chlorate compounds in the annealed samples was revealed by XPS measurements (discussed below). After thermal treatment of the doped samples, their XRD spectra revealed only peaks related to ZnO (spectra d and e, Fig. 4).

CL spectrum of pure ZnO show emission bands at around 3.16 and 2.5 eV, which correspond to the band edge emission and the well know defect related green emission [curve 1 in Fig. 5(a)] of ZnO, respectively. On grinding the pure ZnO, the CL spectrum revealed a red-shift of band edge emission along with a drastic reduction of defect emission intensity [curve 2 in Fig. 5(a)]. This last effect was reproduced on annealing pure ZnO in oxygen at 700 °C for 5 h, although with a blue-shift of band edge emission [curve 3 in Figure 5(a)].

CL spectra of the Yb doped and annealed ZnO samples revealed the quenching of the green emission along with the reduction of band edge emission intensity [Fig. 5(b)], in analogy with the samples prepared chemically. In physically prepared samples, however, a blue-shift of band edge emission from 3.16 to 3.19 eV occurs during the Yb incorporation process, possibly by reduction of shallow levels related with defects. The CL images

revealed a similar CL contrast (distribution of bright and dark particles) for the pure and Yb doped ZnO samples (Fig. 6).

XPS measurements on the sample doped with 10% Yb revealed about 4.0, 43.0, 45.1, and 7.8 at % of Yb, Zn, O and Cl, respectively. High resolution XPS measurements on the oxygen signal recorded a component centered around 532.3 eV, which corresponds to the presence of chlorate ions $[(\text{ClO}_3)^-]$ (Fig. 7) in the doped samples after thermal treatment.

3. Discussion

The ZnO samples studied here contain different structural defects, as revealed from their CL spectra. The chemically prepared samples show a weak yellow emission, which increases with the increase of Yb content (Fig. 2). This emission has been related to the oxygen interstitial type point defects in ZnO.¹⁴ CL spectra of physically Yb doped ZnO revealed the presence of the well known green emission (2.5 eV), which has been assigned to the point defects originating mainly from oxygen vacancies (V_{O}).¹⁵ Quenching of the green emission in undoped ZnO either by thermal annealing in oxygen or by mechanically grinding in air is due to incorporation of atmospheric oxygen and reduction of V_{O} [Fig. 5(a)]. Analogously, suppression of V_{O} in ZnO is expected by the milling with YbCl_3 , although the atmospheric oxygen apparently is used also to form chlorates compounds such revealed the XPS measurements (Fig. 7).

Our results show that the CL emissions of ZnO nanostructures quench on Yb incorporation, either by physical or by chemical method. Similar effect has been observed in Yb doped GaAs¹⁶ and GaSb¹⁷, where, apparently the deep electron traps affect the

energy transfer process from the host to Yb^{3+} . However, in ZnO, it has been observed that the quenching of their luminescence by the incorporation of Eu^{3+} is due to activation of RE ions through an energy transfer process from ZnO host.¹⁸ In general, the energy transfer from ZnO to the rare earth ions is small. As has been explained by Jia *et al.*,⁵ since the lifetime of excitons is very short (\sim several hundred picoseconds), and the energy transfer rate to the rare earth is of 10^7 per second, not much energy can be absorbed by the rare earth ions during exciton recombinations. They have proposed that the energy transfer from ZnO to Eu^{3+} increases by the participation of defects, which apparently act as energy storage centers, permitting the energy to be transferred to the RE ions in a reasonably long time period. The possible participation of the defects in the energy transfer to the Yb^{3+} in the samples prepared chemically is not very clear. An integral CL quenching of the ZnO is expected in the energy transfer process, as occurred in the Yb doped samples prepared physically. While the green emission originating principally from oxygen vacancies, has a short lifetime of about 200 ps,¹⁹ the yellow emission present a long lifetime.²⁰ As reported by Kahn *et al.*,²¹ in ZnO nanoparticles of 4 nm, the yellow emission life time is about 1850 ns. While the defects related with the yellow emission present longer lifetime, and could participate as energy storage centers and transfer energy to the Yb^{3+} slowly; instead of quenching, the intensity of this emission increased on Yb doping for the chemically prepared sample (Fig. 2). On the other hand, although the defects related to the green emission (in mechanically prepared samples) could participate in the energy transfer process, a low efficiency process is expected since their lifetime is similar to the lifetime of excitons in ZnO. In general, weak energy transfer implies weak interaction between the conduction electrons and doping ions. As the lifetime of excitons in ZnO is very short (\sim hundreds of picoseconds), and the energy transfer rate for rare earths is $\sim 10^7$ per second,⁵

most of the energy will be released through other channels before the excitation energy transfer from the host to the doping ions. Moreover, we could not detect the emission related to Yb^{3+} interband transition ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ (at about 1000 nm)¹¹ in our samples using a Si photodiode as detector. While some energy storage centers can be created in ZnO by Yb doping, Yb^{3+} will bring more anions into the host lattice, which could reduce the concentration of oxygen vacancies, and hence contribute in reducing the green emission. Therefore, the Yb doping in ZnO forms deep electron traps in the band gap, which do not favor the transfer of energy to excite Yb^{3+} ions, but capture electrons from the shallow donor levels close to the conduction band.

4. Conclusions

Quenching of integrated CL intensity occurred in ZnO nanostructures upon doping with Yb either by physical or by chemical methods. While the yellow emission at about 2.25 eV related to oxygen interstitial type point defects was the dominant defect band in the chemically prepared ZnO nanostructures, oxygen vacancy-related green emission at about 2.5 eV was the main defect band in physically prepared ZnO nanostructures. Participation of the point defects in the energy transfer process from ZnO to RE ions apparently can not explain the observed quenching of CL emissions in ZnO nanostructures. Incorporation of Yb^{3+} into the ZnO lattice possibly reduces the concentration of oxygen vacancies, causing a reduction of the green emission. Quenching of integrated CL intensity in Yb doped ZnO nanostructures is due to the formation of deep electron traps in the band gap which capture electrons from the shallow donor levels close to the conduction band.

Acknowledgments

This work was supported by CONACyT, DGAPA-UNAM, and UC-MEXUS through grants # 47505 & 46269, # IN120506 and # CN-05-215, respectively. ASA thanks CONACyT for the doctoral fellowship. Technical helps of Erick Flores, Eloisa Aparicio, Victor García and Armando Pérez are also acknowledged.

References

1. Z.Z. Zhang, Z.P. Wei, Y.M. Lu, D.Z. Shen, B. Yao, B.H. Li, D.X. Zhao, J.Y. Zhang, X.W. Fan, and Z.K. Tang. *J. Cryst. Growth* 301, 362 (2007).
2. Z. P. Wei, Y. M. Lu, D. Z. Shen, Z. Z. Zhang, B. Yao, B. H. Li, J. Y. Zhang, D. X. Zhao, and X. W. Fan, and Z. K. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 90, 42113 (2007).
3. S. Sadhu, T. Sen, and A. Patra, *Chem. Phys. Lett.* 440, 121 (2007).
4. A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, *Appl. Phys. Lett.* 86, 253106 (2005).
5. W. Jia, K. Monge, and F. Fernández, *Optical Mater.* 23, 27 (2003).
6. U. Pal, R. Meléndez, V. Chernov, and M. Barboza-Flores. *Appl. Phys. Lett.* 89, 183118 (2006).
7. P. N. Favennec, H. L´Haridon, S. Salvi, D. Moutonnel, Y.L. Guillou, *Electron. Lett.* 25, 718 (1989).
8. T. Monteiro, C. Boemare, M. J. Soares, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, K. Lorenz, R. Vianden, and E. Alves. *Physica B* 308, 22 (2001).
9. J. B. Gruber, B. Zandi, H. J. Lozykowski, and W. M. Jadwisienczak, *J. Appl. Phys.* 92, 5127 (2002).

10. M. Dammak, S. Kammoun, R. Maalej, and M. Kamoun, *J. Alloys and Comp.*, 432, 18 (2007).
11. W. M. Jadwisienczak, and H. J. Lozykowski, *Opt. Mater.* 23, 175 (2003).
12. T. Monteiro, A.J. Neves, M.C. Carmo, M.J. Soares, M. Peres, E. Alves, E. Rita, and U. Wahl, *Superlatt. and Microstructures* 39, 202 (2006).
13. S. Kim, S. J. Rhee, D. A. Turnbull, E.E. Reuter, X. Li, J.J. Coleman, S.G. Bishop, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 231.
14. K. L. Wu, G.G. Siu, C. L. Fu, and H. C. Ong, *Appl. Phys. Lett.* 78, 2285 (2001).
15. F. Leiter, H. Alves, D. Pfisterer, N.G. Romanov, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, *Physica B* 340, 201 (2003).
16. A. Taguchi, H. Nakagomeand, K. Takaheid, *J. Appl. Phys.* 68, 3390 (1990).
17. P. Hidalgo, B. Mendez, C. Ruiz, V. Bermudez, J. Piqueras, E. Diéguez, *Mater. Sci. and Enginnering B* 121, 108 (2005).
18. Y.K. Park, J.I. Han, M.G. Kwak, H. Yang, S.H. Ju, and W.S. Cho, *J. Lumin.* 78, 87 (1998).
19. B. Guo, Z.R. Qiu, and K.S. Wong, *Appl. Phys. Lett.* 82, 2290 (2003).
20. O. F. Schirmer and D. Zwingel, *Solid State Commun.* 8, 1559 (1970).
21. Kahn ML, Cardinal T, Bousquet B, Monge M, Jubera V, Chaudret B. *ChemPhysChem.* 7, 2392 (2006).

FIGURE CAPTIONS

FIGURE 1. SEM images of ZnO nanoparticles synthesized by the chemical method: (a) undoped, (b) 2% Yb doped, and (c) 5% Yb doped.

FIGURE 2. CL spectra of ZnO nanoparticles doped with different Yb%: (a) undoped, (b) 2% Yb doped, and (c) 5% Yb doped.

FIGURE 3. SEM and corresponding panchromatic CL images of chemically prepared ZnO nanoparticles: (a-b) undoped, (c-d) 1% Yb doped, and (e-f) 5% Yb doped.

FIGURE 4. XRD spectra of (a) $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (b) undoped ZnO, (c) 10% Yb doped ZnO before thermal annealing; (d) 2% Yb doped and (e) 10% Yb doped ZnO annealed in Ar at 150 °C by 5 hrs.

FIGURE 5. (a) Normalized CL spectra of undoped ZnO (curve 1), undoped ZnO grinded (curve 2) and ZnO annealed in O_2 atmosphere at 700°C (curve 3). (b) CL spectra of undoped, 2% Yb doped, and 10% Yb doped ZnO, after annealing at 150°C in Ar.

FIGURE 6. Typical (a) SEM and (b) panchromatic CL image of ZnO nanostructures doped with 10% Yb through physical method.

FIGURE 7. Deconvoluted oxygen peak in the XPS spectrum of physically prepared and annealed 10% Yb doped ZnO, showing three components at 529.9, 532, and 534 eV, which correspond to CO_2 , (ClO_3^-) ions and (ZnO) , respectively.

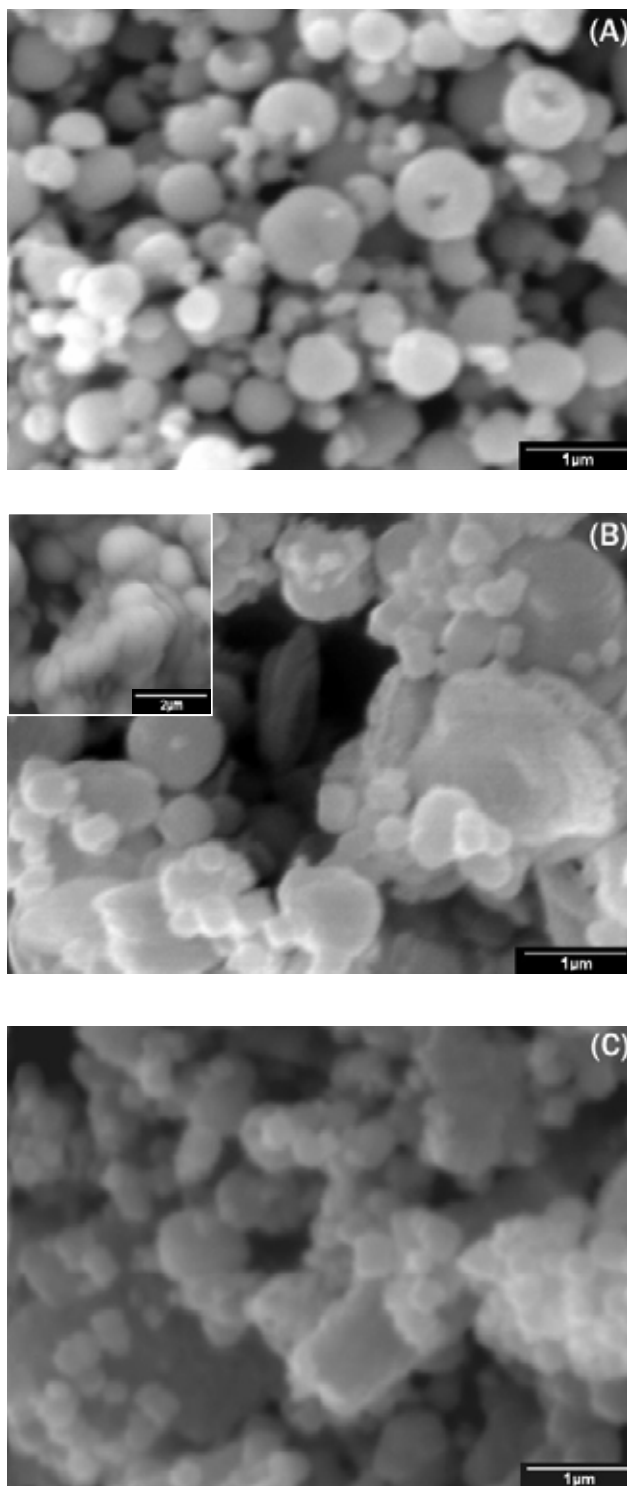


FIGURE 1

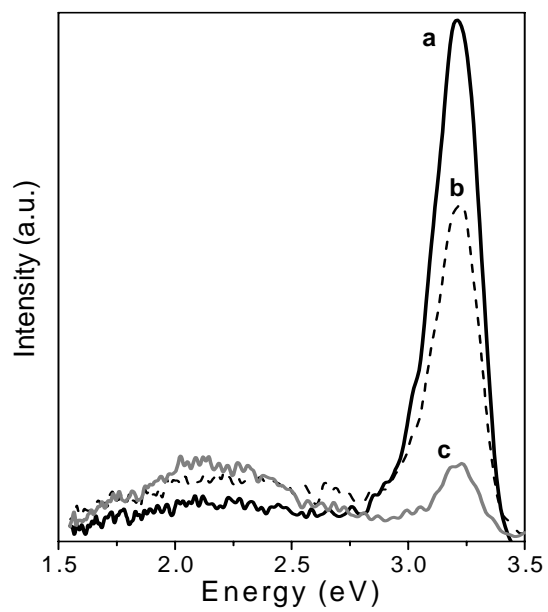


FIGURE 2

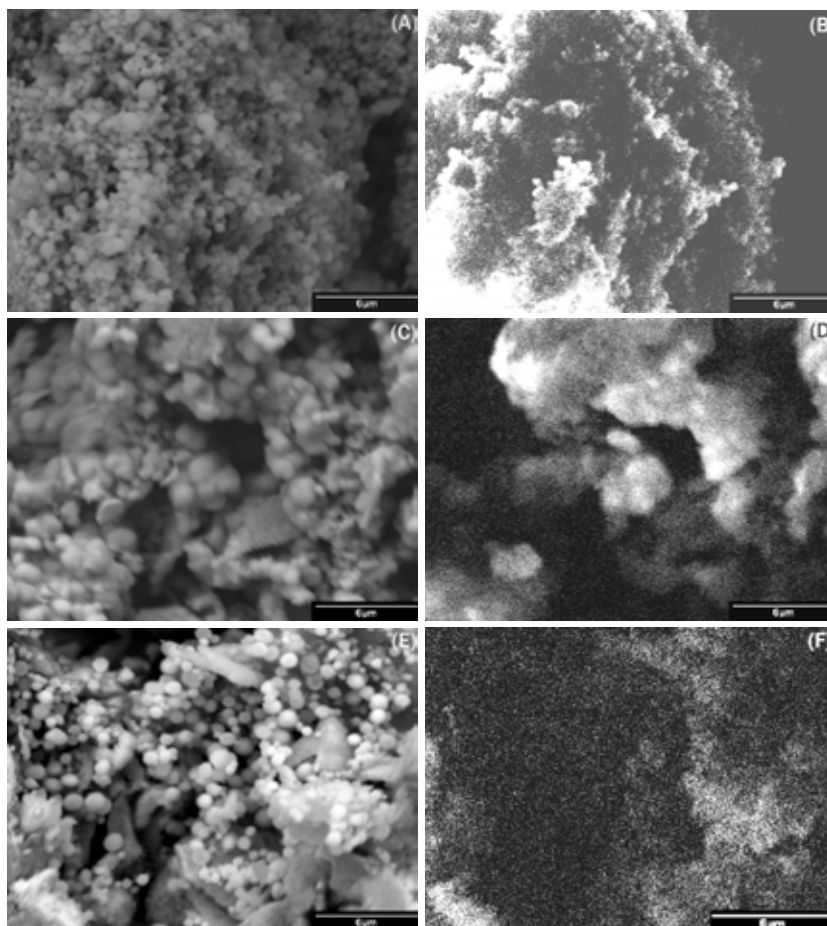


FIGURE 3

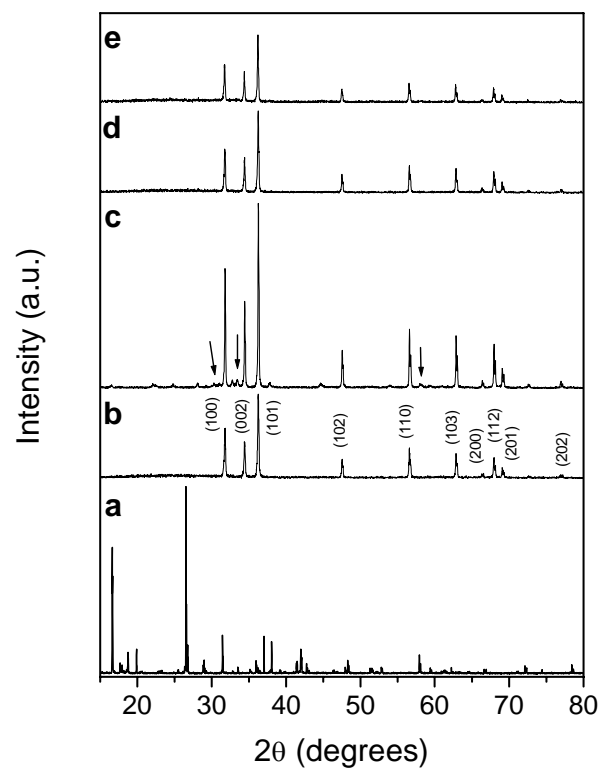


FIGURE 4

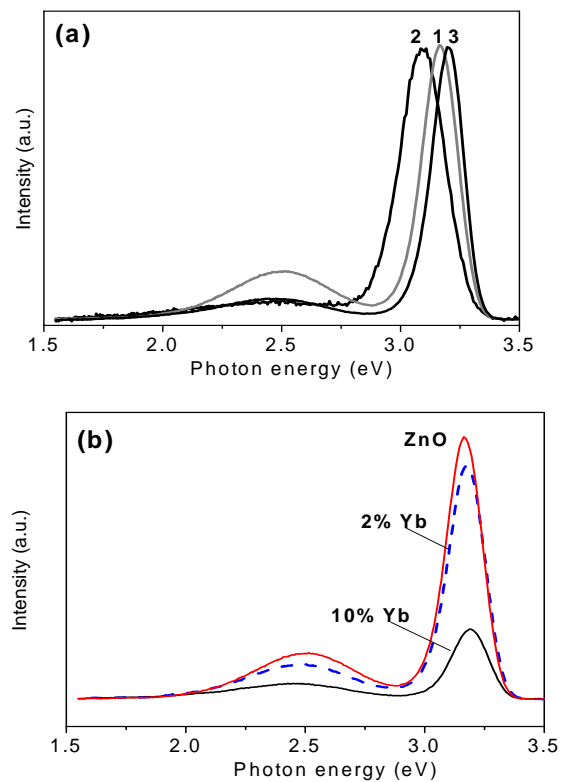


FIGURE 5

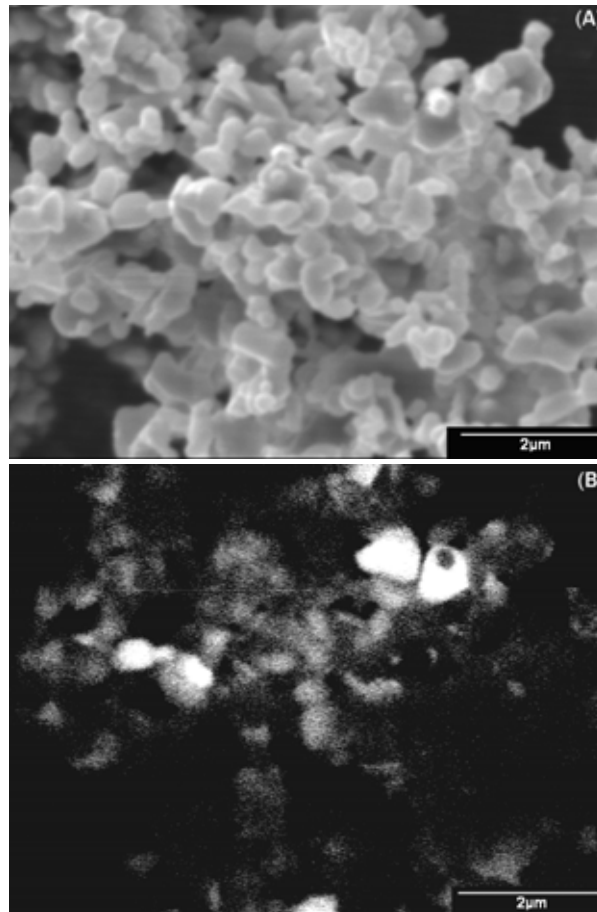


FIGURE 6

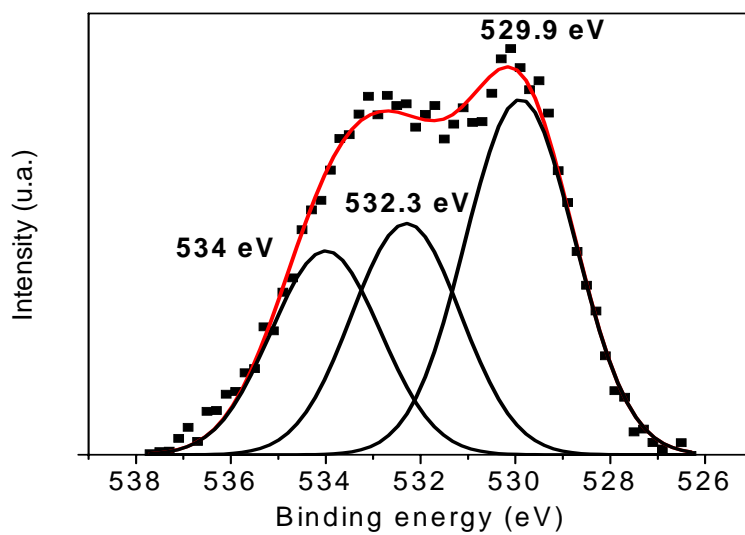


FIGURE 7

Anexos 5

.....

----- Mensaje reenviado -----

De: feza2008 <feza2008@ccr.jussieu.fr>

Para: zaldivar@ccmc.unam.mx

Enviado: jueves, 24 de abril, 2008 15:47:52

Asunto: Acceptance for publication in SSSC

Paper: 37-3Q9j-3110

Dear Colleague,

We are pleased to inform you that your paper mentioned above has been accepted for publication in the Proceedings of the FEZA 2008.

We remind you that the registration of at least one author is required for publication of the paper in the proceedings.

Looking forward to seeing you in Paris,

The Organizing committee.

Dr. Marie-Anne SPRINGUEL

Secretary FEZA 2008

Laboratoire S.I.E.N. - Université Pierre et Marie Curie

4 place Jussieu

75252 PARIS Cedex 05 FRANCE

Tel: 33 1 44 27 55 37

<http://www.congres.upmc.fr/feza2008/>

Synthesis of ZnO nanoparticles supported on zeolites and their cathodoluminescence properties

A. Susarrey-Arce, M. Herrera-Zaldívar and V. Petranovskii

Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 356, C.P. 22800, Ensenada, Baja California, México

Abstract

ZnO nanoparticles within a size range below 10 nm have been grown on the zeolite hosts of ZSM5 and mordenite with different SiO₂/Al₂O₃ molar ratios (MR). The luminescent properties of ZnO nanoparticles were studied by cathodoluminescence (CL) in a scanning electron microscope. CL spectra were observed for mordenites with lowest (13) and highest (90) MR only. These spectra show the ZnO band edge emission and a blue defect related emission. The mechanism of generation of the blue emission is discussed in terms of point defects generation at the ZnO/zeolite interfaces.

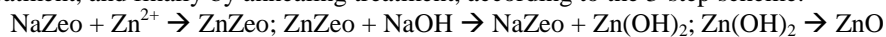
Keywords: Mordenite, ZSM5, ZnO, Nanoparticles, Cathodoluminescence.

1. Introduction

ZnO nanostructures have acquired increased importance in the last few years due to their potential applications in optoelectronics, photocatalysis, and in the design of solar cells and gas sensors.¹⁻³ Their ultraviolet direct band gap (3.3 eV) together with their strong luminescence due to a large exciton binding energy (60 meV) explain in part the special attention paid to this material. Moreover, the requirement to generate quantum confinement effects in the ZnO nanostructures has produced great interest in the efficient control of their size during the synthesis. Recently, it was demonstrated that variations of only 1 nm in the diameter of the ZnO nanoparticles produced appreciable variations in their emission energy.⁵ Several reports related to the use of templates or supports in the synthesis of ZnO nanostructures have appeared recently in the literature. The use of zeolites as templates in the growth of ZnO nanoparticles has been proposed recently.⁴ Due to the transparency of zeolites in the UV-Vis range up to at least 5 eV, the host-guest ZnO/Zeolite composite material can be applied to the same fields as the unsupported ZnO nanoparticles. In this work we have grown ZnO nanoparticles on ZSM5 and Mordenite hosts with different SiO₂/Al₂O₃ molar ratio (MR). Their luminescent properties have been studied by cathodoluminescence.

2. Experimental

ZnO nanoparticles were prepared inside ZSM5 with MR equal to 23 and Mordenites (Mor) with variable MR in the range from 13 to 90 by ion-exchange, followed by NaOH treatment, and finally by annealing treatment, according to the 3-step scheme:



Changing of the number of Al atoms in the zeolite structure leads to the variation of numbers of negatively charged [AlO₄]⁻⁵ tetrahedra and as well corresponding charge balancing exchangeable cations.

Starting zeolites were exchanged with Zn²⁺ ions from a solution of Zn(NO₃)₂ at pH values between 4 and 5. Zn(OH)₂ formation was achieved by treatment with NaOH solution at pH = 9, because it can be dissolved at higher pH. ZnO was finally obtained

by a thermal treatment at 550 °C in an O₂ atmosphere. The Zn content was quantified by XPS and ICP measurements during each step in the synthesis.

The zeolites were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Phillips X'Pert diffractometer with Cu K_α radiation. Their morphology and cathodoluminescence were studied by a scanning electron microscope JEOL JSM-5300. The CL system attached to the SEM includes a SPEX 340E monochromator and a Keithley 427 current amplifier. For CL studies, electron beams of 30 keV and a current density of 1.8 × 10⁻³ nA/μm² were used. The measurements were performed at 100 °K in the ultraviolet-visible range with a Hamamatsu R928P photomultiplier. The monochromator was manipulated from a PC and the acquired CL spectra were corrected for the monochromator and detector responses. A JEOL FEG 2010 FasTem electron microscope with 1.9-Å resolution (point to point) and an attached high-angle annular dark-field detector was used for the fine structure study of the samples.

1. Results and discussion

Figure 1 shows the evolution of XRD spectra during the ZnO nanoparticle synthesis for the Mor-13 case; these are typical for the all samples. The XRD pattern of blank zeolite (curve 1 in Fig. 1) after the incorporation of Zn²⁺ (curve 2 in Fig. 1) demonstrates changes in the relative intensity of some diffraction peaks, like (110), (020) and (200). This effect, however, disappears when the Zn²⁺ ions were precipitated by OH⁻ groups, simultaneously returning zeolite in the initial form (curve 3 in Fig. 1). Thermal treatment at 550 °C leading to decomposition of Zn(OH)₂ and ZnO formation show neither zeolite destruction, nor bulk (observable in the XRD) ZnO particle formation.

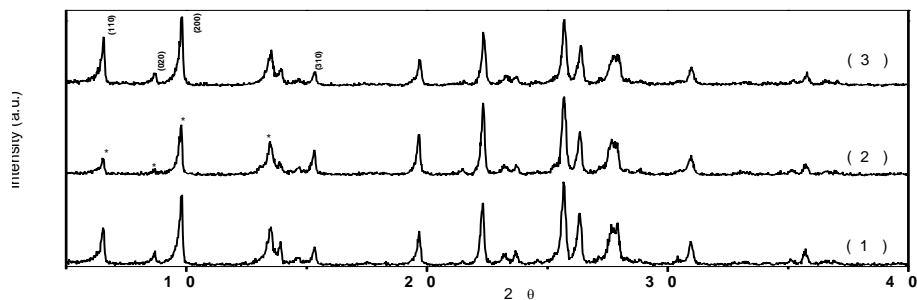


FIGURE 1. XRD spectra of Mordenite-13: (1) – pure; (2) - exchanged with Zn²⁺; and (3) - thermally treated at 550 °C in O₂ atmosphere.

The ICP technique was used to determine the bulk composition of zeolites during the ZnO growth process, whereas the complementary XPS technique was applied to determine the surface composition. Table I shows the obtained results. Zn content for 100 % zeolite exchange was also calculated and included in the Table 1 for reference. First of all, ICP data shows that exchange was complete for the ZSM5 sample only. For all mordenites, exchange occurs on a 60-70 % level. The decrease in Zn content from Mor-13 to Mor-90 is due to the increasing MR, because Mor-90 contains a lower amount of Al³⁺ ions that act as exchangeable sites of Zn²⁺. Also, no Zn was lost during

	Mor-13		Mor-20		Mor-90		ZSM5 (23)	
<i>Theoretical value according with MR</i>	6.5		4.6		1.1		4.1	
<i>After exchange with Zn²⁺</i>	ICP	XPS	ICP	XPS	ICP	XPS	ICP	XPS
<i>After calcination in O₂ atmosphere</i>	4.6	2.3	2.7	1.0	0.3	0.0	4.0	0.3
	4.7	3.2	2.5	1.2	0.8	0.2	4.0	4.4

Table 1. Zn content, at.%, in the samples, measured by ICP (bulk composition) and XPS (surface composition)



FIGURE 2. XPS measurement profile

Zn increased, but continued to be lower than bulk one for mordenites. The only case where the surface Zn content slightly exceeds the content of Zn in the volume is in the sample ZSM5. This leads us to the conclusion that no preferential diffusion of Zn on the surface happens during the zinc hydroxide precipitation and thermal decomposition. In turn, this means that ZnO is dispersed through the whole zeolite crystal volume.

Except of regular zeolite pores with 0.7 nm in cross-section, some amount of mesopores due to structure defects is present too. Also, not-limited in their size by channels ZnO particles will growth on the surface of zeolite crystals. Only these particles can be well distinguished by TEM in contrast to the smaller ones (Fig. 3a). These nanoparticles have the hexagonal structure (Fig. 3c); their size can be estimated in the range between 2 and 8 nm, with majority centered at 5 nm (Figs. 3a and 3b). As for smaller ZnO clusters with a size in range of 0.6-0.7 nm, fitting zeolite channels, we were not able to find direct evidence of their appearance by TEM observation.

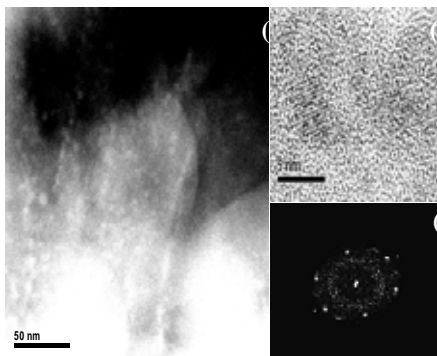


FIGURE 3. (a) TEM image of the ZnO nanoparticles grown on Mor-13. (b) HREM image of some ZnO nanoparticles. (c) FFT of a ZnO nanoparticle.

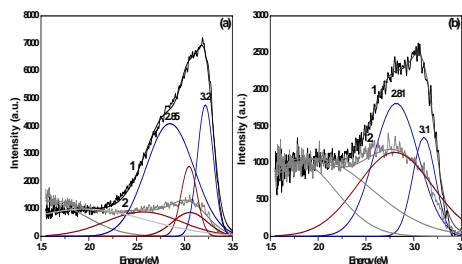


FIGURE 4. (a) CL spectra of (1) ZnO/Mor-13 and (2) untreated Mor-13. (b) CL spectra of (1) ZnO/Mor-90 and (2) untreated Mor-90. Deconvolution of spectra revealed two bands at about 3.1 and 2.8 eV.

A CL signal was found in two samples only: in ZnO/Mor-13 and ZnO/Mor-90. Figure 4 shows the CL spectra from these two samples, revealing the presence of two bands peaked at 3.2 and 2.85 eV in ZnO/Mor-13, and at 3.1 and 2.81 eV in ZnO/Mor-90. The band centered at 3.1 - 3.2 eV corresponds to the ZnO near band edge transitions while the blue band at 2.81 - 2.85 eV, whose origin has not been exactly determined, has been attributed to point defects. Cheng *et al.*⁶ have proposed that this emission is related to the presence of

oxygen vacancies in ZnO. They have observed that the blue emission disappears after an oxidation treatment in air at 700 °C, and reappears after a deoxidization in H₂ at 700 °C. Other authors, however, have reported that this emission must be attributed to the presence of interstitial zinc,⁷ or to both types of point defects.⁸ On the other hand, the blue emission has been observed also in ZnO nanocomposites growth on SiO₂ thin films, and has been attributed to the defects formed in the ZnO/SiO₂ interfaces.⁹ Similar observations have been reported for ZnO nanoparticle growth on alumina hosts.¹⁰ A low density of oxygen vacancies is expected in our samples, since they were grown by a thermal treatment with O₂ in excess. Moreover, the zeolite hosts participate in the growth process in all kinds of channels (in micropores and mesopores) and on the surface. Confinement of the nanoparticles produces a strong mechanical interaction between their interfaces. The formation of point defects by this mechanical interaction is expected in the ZnO, which apparently participates in the generation of the blue emission recorded in samples.

1. Conclusions

ZnO nanoparticles have been grown in ZSM5 and Mordenite hosts with different SiO₂/Al₂O₃ molar ratio (MR). Homogeneous nanoparticles were growth in the hosts, recording diameters between 2 and 8 nm, with majority centered at 5 nm. CL spectra revealed the presence of the ZnO band edge emission and a blue emission, which has been related with point defects formed at the ZnO/zeolite interfaces.

Acknowledgements

Thanks are given to I. Gradilla, E. Aparicio, F. Ruiz, P. Santiago and E. Flores for their technical support. This research was supported by CONACYT, Mexico through grants 45186 and 47505, and UNAM-PAPIIT through grant IN114603-3.

References

- ¹ A. Suliman, Y. Tang and L. Xu, 2007, Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91, 1658-1662.
- ² C. Hariharam, 2006, Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited, *Appl. Catalysis A: General*, 304, 55-61.
- ³ M. Yang, D. Wang, L. Peng, Q. Zhao, Y. Lin, X. Wei, 2006, Surface photocurrent gas sensor with properties dependent on Ru(dcbpy)₂(NCS)₂-sensitized ZnO nanoparticles, *Sensors and Actuators*, 117, 80–85.
- ⁴ F.Meneau, G. Sankar, N. Morgante, S. Cristol, C.R.A. Catlow, J.M. Thomas, and G.N. Greaves, 2003, Characterization of zinc oxide nanoparticles encapsulated into zeolite-Y: An in-situ combined X-ray diffraction, XAFS, and SAXS study, *Nucl. Instr. and Meth. B* 199, 499-503.
- ⁵ C. Hsin-Ming, L. Kuo-Feng, H. Hsu-Cheng, and H. Wen-Feng, 2006, Size dependence of photoluminescence and resonant Raman scattering from ZnO quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* 88, 261909.
- ⁶ W. Cheng, P. Wu, X. Zou and T. Xiao, 2006, Study on synthesis and blue emission mechanism of ZnO tetrapodlike nanostructures, *J. Appl. Phys.* 100, 054311.
- ⁷ H. Zeng, Z. Li, W. Cai and P. Liu, 2007, Strong localization effect in temperature dependence of violet-blue emission from ZnO nanoshells, *J. Appl. Phys. Lett* 102, 104307.
- ⁸ D.H. Zhang, Z.Y. Xue and Q.P.Wang, 2002, The mechanisms of blue emission from ZnO films deposited on glass substrate by r.f. magnetron sputtering, *J. Phys. D:Appl. Phys.* 35, 2837-2840.
- ⁹ Yu-Yun P., Tsung-Eong H., Chia-Hung H., 2006, White-light emitting ZnO-SiO₂ nanocomposite thin films prepared by the target-attached sputtering method, *Nanotechnology* 17, 174-180.
- ¹⁰ T.Gao, G.Meng, Y.Tian, S.Sun, X.Liu and L.Zhang, 2002, Photoluminescence of ZnO nanoparticles loaded into porous anodic alumina hosts, *J. Phys.: Condens. Matter.* 14, 12651-12656.