

Emisión y defectos de nanoestructuras de películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu obtenidas a baja temperatura

Emission and defects of nanostructures thin films of ZnO and ZnO-Cu obtained at low temperature

Fabiola del Carmen Gómez Torres¹, José Luis Cervantes López¹,
Angélica Silvestre López Rodríguez¹,
German Pérez Hernández¹, Laura Lorena Díaz Flores¹

¹ Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez Km. 1, La Esmeralda, C.P. 86690, Tabasco, Cunduacán, México.
e-mail: fabiolagomeztr@gmail.com, cheliskunov@gmail.com, angelica.lopez@ujat.mx, german.perez@ujat.mx, laura.diaz@ujat.mx

RESUMEN

Se reportan películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu con espesores entre 220-630 nm aproximadamente y bien adheridas sobre sustratos de vidrio. La síntesis se llevó a cabo por el proceso sol gel a temperatura ambiente y depositadas mediante la técnica de centrifugado. Todas las películas de ZnO y ZnO-Cu obtenidas, presentan luminiscencia en el rango ubicado entre 520 - 550 nm con intensidades que están relacionadas al número de capas depositadas sobre el sustrato. Sin embargo, la incorporación del Cobre intensifica la emisión de fotoluminiscencia en el rango visible. La disminución en la emisión en UV del ZnO (380 nm) se atribuye a la recombinación no radiativa del proceso causado por los átomos de Cu. Por DRX, se comprobó que la incorporación de iones de Cu a la solución precursora no afectó de manera significativa la estructura cristalina de las películas (wurtzita). El análisis por espectroscopía Raman de las películas, reporta la emisión en el modo Bg y Bu' ubicado en 327 y 466 cm^{-1} , que corresponde a CuO. Los anillos de SAED de las imágenes HRTEM de las películas de ZnO-Cu presentan difracción de CuO en el plano (020) y se corroboran los resultados mostrados en la espectroscopía Raman. Estos materiales así obtenidos, pueden tener aplicaciones en el desarrollo de dispositivos ópticos y energéticos para su uso en pantallas luminiscentes y contribuir a la generación de innovación en materiales con uso de tecnología verde.

Palabras clave: Pantallas luminiscentes, procesos amigables ecológicos, nanopartículas de ZnO:Cu por HRTEM

ABSTRACT

Thin films of ZnO and ZnO-Cu are reported with thicknesses between 220-630 nm approximately and well adhered on glass substrates. The synthesis was carried out by the sol gel process at room temperature and deposited using the spin coating technique. All ZnO and ZnO-Cu films obtained have luminescence in the range between 520 - 550 nm with intensities that are related to the number of layers deposited on the substrate. However, the incorporation of Copper intensifies the emission of photoluminescence in the visible range. The decrease in the UV emission of ZnO (380 nm) is attributed to the non-radiative recombination of the process caused by the Cu atoms. By XRD, it was found that the incorporation of Cu ions to the precursor solution did not significantly affect the crystalline structure of the films (wurtzite). The Raman spectroscopy analysis of the films reports the emission in the Bg and Bu' mode located at 327 and 466 cm^{-1} , which corresponds to CuO. The SAED rings of the HRTEM images of the ZnO-Cu films have CuO diffraction in the (020) plane and confirm the results shown in Raman spectroscopy. These materials, thus obtained, can have applications in the development of optical and energy devices for use in luminescent screens and contribute to the generation of innovation in materials using green technology.

Keywords: Luminescent screens, eco-friendly processes, ZnO:Cu nanoparticles by HRTEM

INTRODUCCIÓN

La época digital que se vive, requiere el desarrollo de nuevos materiales con aplicaciones tecnológicas para el uso de datos en el nuevo siglo donde se requieren respuestas más eficientes en los materiales optoelectrónicos. Esta necesidad identificada, generó el incremento de la búsqueda por nuevos y eficientes materiales. Uno de ellos es el óxido de zinc, característico por sus propiedades luminiscentes, pero que en los últimos años ha despertado el interés por investigar esta propiedad a nivel nanocristalino, ya que se reportan efectos de la intensidad de esta propiedad por efecto del tamaño del nanocristal [1]. La aplicación tecnológica del ZnO cuando emite en el verde, su uso es prometedor para los dispositivos de las pantallas fluorescentes al vacío, pero más ligeras en peso de bajo costo de producción y con procesos amigables con la naturaleza. Otra ventaja de los materiales basados en ZnO es que químicamente son estables, poseen gran variedad geométrica, presentan transparencia óptica factible en dispositivos luminiscentes y los métodos de síntesis para su obtención son fáciles [2]. En este sentido, la síntesis de ZnO por el proceso sol gel es útil para la obtención de una solución de ZnO, con adecuado control de los precursores que además son de bajo costo y se sintetizan a temperaturas bajas sin condiciones de alto vacío para los procesos [3]. Para el depósito sobre una superficie de diversos sustratos, este proceso de síntesis del ZnO por sol gel, permite realizar el depósito de películas que en principio se encuentran en estado amorfo y se transforman a un estado cristalino durante el proceso de tratamiento térmico [4]. Con el uso de la técnica de centrifugado se recubren áreas de manera homogénea, sin utilizar equipos costosos en comparación con otras técnicas lo que la convierte en una opción rentable, con desperdicio mínimo de material y temperatura de cristalización baja en un intervalo entre 400 y 500 °C [5]. En este trabajo, se obtuvieron películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu sobre vidrio, depositadas por la técnica de centrifugado y se evaluaron sus propiedades estructurales, morfológicas y ópticas con el fin de comprender las propiedades físicas del material por efecto de la incorporación de Cobre en la solución de ZnO.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Síntesis de Materiales

Los reactivos utilizados son de grado reactivo analítico (ACS), el acetato de zinc dihidratado [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (J. T. Baker) fue usado como precursor de Zn; la monoetanolamina ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$) (J. T. Baker) se adicionó para estabilizar la reacción de la solución y ambas fueron solubilizadas en etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (Meyer). Para dopar con cobre la solución de ZnO, se utilizó el nitrato de cobre II [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$] (Reasol) disuelto en acetonitrilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) (Honeywell).

Las películas de óxido de zinc sintetizadas por sol gel fueron depositadas sobre sustratos de vidrio por el método de centrifugado. Los sustratos de vidrio se limpiaron en tres etapas: primero con acetona, en segunda instancia con alcohol isopropílico y finalmente con agua destilada, en baño ultrasónico por 10 minutos en cada etapa y secados con aire caliente. Para obtener la solución precursora de ZnO (solución I), se disolvieron en agitación constante a temperatura ambiente 10.3 g de acetato de zinc dihidratado en 50 mL de etanol, obteniendo una concentración de 0.8 mol L^{-1} . Después se añadieron 1.4 ml de etanolamina a la solución y se incrementó la temperatura a 60 °C por 1 hora para obtener una solución con apariencia transparente y homogénea. Para la solución de cobre (solución II), se diluyeron 0.7 g de nitrato de cobre II [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$] en 20 mL de una solución de alcohol etílico y acetonitrilo mezclados en relación 50% (V/V), obteniendo una concentración de 0.185 mol L^{-1} , y se mantuvo la agitación constante a temperatura ambiente por 30 minutos.

Para dopar el ZnO del elemento cobre, se agregaron 0.025 mol L^{-1} de la solución de Cobre (solución II) en 50 ml de solución de ZnO (solución I) en agitación a temperatura ambiente por 30 min. Las soluciones de ZnO (solución I) y la de ZnO dopada con Cobre (solución III) se envejecieron a temperatura ambiente por 72 horas. Para la obtención de películas uniformes de ZnO, se repitió por triplicado el procedimiento del depósito de la solución de ZnO sobre los sustratos de vidrio mediante la técnica de centrifugado a 2500 rpm durante 30 segundos con el equipo de SPIN COATER Laurell ®. Las películas así obtenidas, se secaron 1 h a 80 °C entre cada depósito en un horno ECOSHELL programable. Después del último tratamiento de secado, las películas se sinterizaron a 400 y 500 °C por 1 h en una Mufla Kodiak. El mismo procedimiento se repitió para las películas de la solución de ZnO dopadas con Cu. De tal manera, que las películas que se obtuvieron en este trabajo se resumen en el listado de la Tabla 1.

Tabla 1: Número de muestras obtenidas

MUESTRA	NÚMERO DE CAPAS	SIN TRATAMIENTO	80 °C	400 °C	500 °C
ZnO	1	x	x	x	x
ZnO:Cu	1	x	x	x	x
ZnO	3	x	x	x	x
ZnO:Cu	3	x	x	x	x

2.2 Caracterización de los Materiales

Los difractogramas de rayos X de las películas de ZnO y ZnO-Cu fueron obtenidos en un Difractómetro, Panalytical mod. X'pert Pro usando radiación Cu K α , en el intervalo de 20 a 70 (2 θ °), y un paso de 0,02 °/s. Durante el análisis de los difractogramas de las películas de ZnO y ZnO-Cu, se sustrajo la radiación del sustrato de vidrio mediante el programa MATCH ® Phase Identification from Powder Diffraction y al introducir los datos al programa, éste los normaliza de manera automática. El espectrómetro Raman, Horiba Scientific, mod. Xplora Plus fue empleado para la caracterización Raman de las películas de ZnO y ZnO-Cu, la medición se hizo en un rango de barrido de 275 a 625 cm⁻¹, con un láser de 532 nm. En el caso, de espectroscopía de fotoluminiscencia de las películas, éstas se midieron en un espectrómetro Horiba Scientific mod. SpectraAcq2 y láser de He-Cd, marca Kimmon el rango de 350 a 550 nm, con un láser He-Cd con una longitud de onda de excitación de 325 nm y una potencia de 200 mW. En el análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) el voltaje de operación del HRTEM, Jeol, modelo JEM-2100 fue de 200 kV con una fuente de emisión de electrones de LaB6 (hexaboruro de lantano). Las micrografías obtenidas se realizaron en el modo campo claro, la imagen de difracción fue obtenida en el modo SA DIFF (Selected Area Diffraction). La preparación de las muestras de las películas de ZnO y ZnO-Cu, consistió en desprender la película del sustrato. En primera instancia, se marcaron líneas verticales y horizontales para formar una cuadrícula sobre la película, posteriormente, se sumergió la muestra en una solución de ácido fluorhídrico (HF) diluida en agua bidestilada, se continuó con la inmersión en agua bidestilada para separar la película del vidrio, la película desprendida se extrajo del agua, para colocarla sobre una rejilla de cobre con recubrimiento de carbono de 3.05 mm de diámetro.

El espesor de las películas se midió con perfilometría de contacto utilizando el perfilómetro KLA Tencor modelo D-120 con una velocidad de barrido de 0.10 mms-1 y 10 mg de fuerza del estilote. Se realizó la prueba de adherencia a las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu tratadas térmicamente a 400 y 500 °C, de 1 y 3 capas, usando el procedimiento de la norma ASTM D3359 – 09. Este es un método de prueba estándar, para medir la adherencia de películas delgadas sobre sustratos rígidos mediante una cinta de prueba (Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test). Los materiales utilizados fueron, una navaja como herramienta de corte, aire comprimido para eliminar el polvo, cinta de prueba marca intertape 51596, una lupa de 20X, una lámpara para iluminación adecuada de la zona de trabajo y goma de borrar para deslizar sobre la cinta ya colocada sobre el sustrato y eliminar burbujas de aire. El procedimiento consistió en seleccionar un área de la película libre de imperfecciones y la muestra de vidrio con la película, se colocó sobre una base firme debajo de la lupa iluminada, se realizaron 11 cortes paralelos espaciados de 1 mm, marcando una cuadrícula sobre la película. Con la ayuda de una regla, se dibujó en una hoja blanca una guía para cortar, se cortó la película hasta el sustrato en un movimiento constante usando solo la presión suficiente en la herramienta de corte. Posteriormente, se colocó la cinta sobre la retícula, para garantizar un buen contacto con la película se frotó la cinta con firmeza con la goma de borrar, se observó un cambio de color en la cinta que garantiza la adherencia a la película, transcurridos 30 segundos de aplicación se retiró la cinta tomando el extremo libre y sobre sí mismo en un ángulo lo más cercano posible a 180 °.

Se inspeccionó el área de la retícula para eliminar el revestimiento del sustrato usando la lupa iluminada. Se evaluó la adherencia de la película de acuerdo con la cantidad de película adherida a la cinta y se comparó con la escala ilustrada en la Figura 1. En esta escala, el número 5 corresponde a excelente adherencia sin desprendimiento o remoción, el número 4, a trazas de desprendimiento o remoción a lo largo de las incisiones o en las incisiones y hasta 0 que significa el desprendimiento mayor al 65% de la película.

Superficie del área transversal a través del cual ha ocasionado desprendimiento (Ejemplo para 6 cortes paralelos)	Ninguna					Mayor al 65%
Clasificación	5	4	3	2	1	0

Figura 1: Clasificación de adherencia de películas delgadas de acuerdo a la norma ASTM D 3359 – 09

La estructura cristalina del ZnO es hexagonal wurtzita, por lo que, de acuerdo con este sistema, el parámetro $a = b \neq c$, por lo tanto, se realizaron los cálculos respectivos para encontrar los parámetros de red “a” y “c” a partir de los planos (100) y (002) mediante la ecuación (1), para una estructura tipo hexagonal.

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left[\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2}\right] + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (1)$$

Donde d_{hkl} es la distancia interplanar para los índices $(h k l)$. Sustituyendo los índices de Miller correspondientes al plano (100), el parámetro “a” se calcula con la ecuación (2).

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100} \quad (2)$$

Para el cálculo del parámetro “c”, se sustituyeron los índices de Miller que corresponden al plano (002), resultando la ecuación (3):

$$c = 2d_{002} \quad (3)$$

El cálculo de la distancia interplanar de los planos (100) y (002) se realizó mediante las ecuaciones (4) y (5).

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2\text{seno}\theta_{100}} \quad (4)$$

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\text{seno}\theta_{002}} \quad (5)$$

Donde θ_{100} es el ángulo de difracción del plano (100), λ tiene un valor de 1.54 \AA es la longitud de onda del ángulo de radiación incidente y h, k, l son los índices de Miller del plano de difracción.

El tamaño del cristal D fue calculado utilizando la fórmula de Debye-Scherrer, indicada en la ecuación (6).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6)$$

Donde D es el tamaño del cristal, el término k es una constante del factor de forma con un valor de 0.90, β es la longitud de ancho medio del pico (FWHM) y θ es el ángulo de difracción de Bragg [6].

3. RESULTADOS

En la Figura 2 se presentan los difractogramas de las películas de ZnO y ZnO-Cu de 3 capas, con tratamiento térmico de 500 °C. En el análisis de los difractogramas se observan patrones de difracción que coinciden con la estructura hexagonal wurtzita de ZnO [7], con indización en 7 planos, (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112), con señales características en $2\theta = 31,79^\circ$; $34,44^\circ$; $36,29^\circ$; $47,57^\circ$; $56,51^\circ$; $62,88^\circ$ y $68,0^\circ$ (de acuerdo con PDF No. 36-1451, de base de datos de International Center por Diffraction Data, ICDD). Se observa mayor intensidad de los picos de difracción de los planos (100), (002) y (101) [8], tanto en las películas delgadas de ZnO como en las del ZnO-Cu. Se observa una orientación preferencial en el plano (101) que corresponde al eje “c”, para las películas con tratamiento térmico a 500 °C [9, 10]. La ausencia de picos de difracción de Cu, CuO o Cu₂O en el patrón de ZnO dopado con Cu descarta la presencia de clústeres metálicos en las películas delgadas [11]. También se aprecia que la incorporación de iones de Cu a la solución precursora, no afectó de manera significativa la estructura cristalina de las películas impurificadas con cobre [12], ya que se conserva la orientación preferencial con respecto a las películas de ZnO. Comparando con los difractogramas de las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu tratadas térmicamente a 400 °C (Figura 3), los planos de difracción (100), (002), (101), (110), (102), (103) y (112), de estos difractogramas son los mismos que presentan las películas delgadas con tratamiento térmico de 500 °C. Sin embargo, hay un cambio en la orientación preferencial de los planos (101) al plano (100) (que corresponde al eje “a”), este cambio en la orientación en la distribución de la orientación cristalográfica está en función de una serie de procesos cinéticos. La literatura menciona que la evolución de la orientación preferencial puede ocurrir antes, durante y después de la coalescencia del agrupamiento del cristal, para formar una película continua, durante la colocación de capas (tomando en cuenta que el sustrato es amorfo) [13] y mientras se lleva a cabo el tratamiento térmico [14].

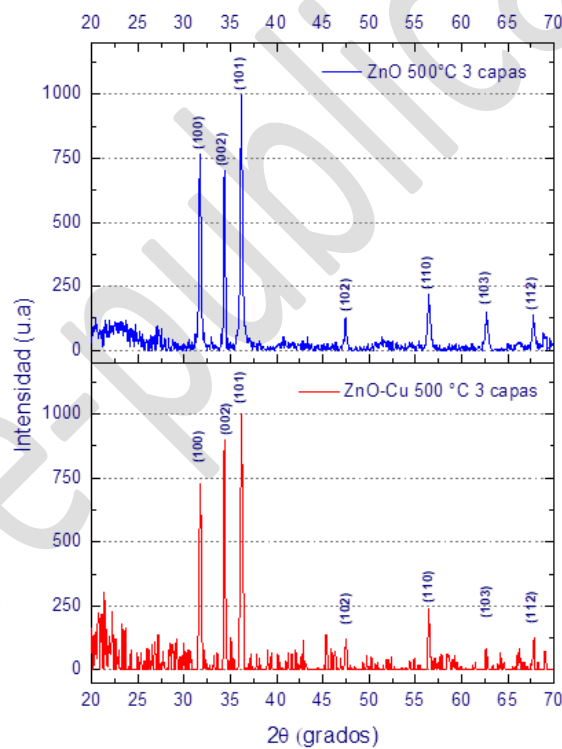


Figura 2: Patrones de difracción obtenidos para las películas de ZnO y ZnO-Cu con tratamiento térmico a 500 ° C.

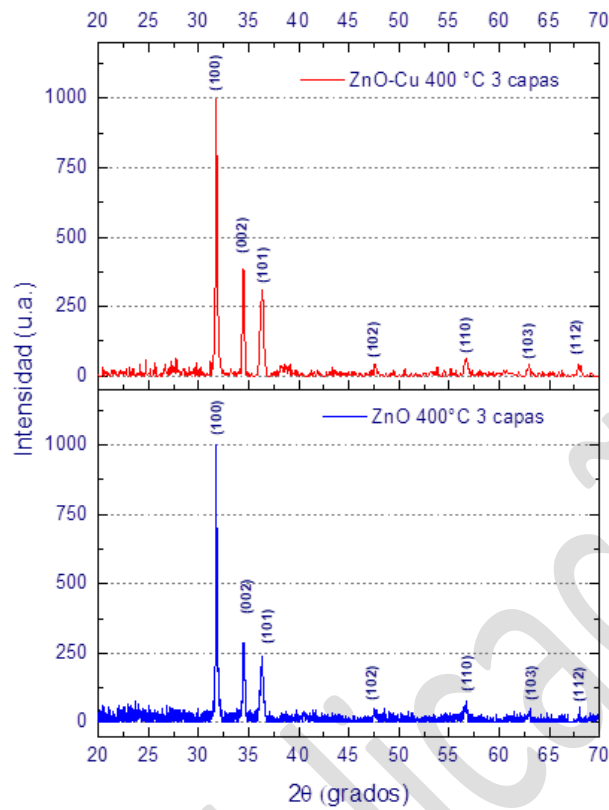


Figura 3: Patrones de difracción obtenidos para las películas de ZnO y ZnO-Cu con tratamiento térmico a 400 ° C.

En general, para las películas de ZnO-Cu cuando los patrones de difracción del óxido de cobre no son detectables, puede deberse a que el cobre pudo haber sido sustituido por un ion de Zn^{2+} en la estructura de ZnO (en una posible sustitución de Cu^{2+}) o la cantidad de iones de cobre en la película fue inferior al límite de detección de esta técnica o se segregó en una forma no cristalina en el límite del grano [15]. El microanálisis cuantitativo para determinar la cantidad de Cu en las películas se realizó con el programa JEOL EDS System del SEM y se utilizó el ajuste de picos para extraer las intensidades de los iones presentes. Se eliminaron los picos de interferencia y se detecta que el Cu aparece en 0.07 % en masa en la película delgada de ZnO-Cu. Los valores de la relación k se midieron y son consistentes con el valor encontrado.

En la Tabla 2, se enlistan los datos encontrados de los parámetros de red de “a” y “c” de las películas de ZnO y ZnO-Cu, la distancia interplanar de los planos de difracción (100) y (002), el tamaño de cristal D y el valor en grados del FWHM del pico (101) y (100) para las películas a 500 °C y 400 °C, respectivamente.

Tabla 2: Parámetros calculados para películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu

PELÍCULA	C		A	$d_{(100)}$	$d_{(002)}$	TAMAÑO DE CRISTAL	FWHM	
	(hkl)	2θ (°)	(Å)	(Å)	(Å)	D (nm)		
ZnO 500 °C	(101)	36,29	5,2065	3,2492	2,8139	2,6032	31,95	0,2878
ZnO-Cu 500 °C	(101)	36,20	5,2051	3,2452	2,8104	2,6025	24,67	0,3726
ZnO 400 °C	(100)	31,70	5,2021	3,2552	2,8191	2,6010	64,90	0,2028
ZnO-Cu 400 °C	(100)	31,70	5,2036	3,2542	2,8182	2,6018	50,47	0,2250

En los resultados de la Tabla 2, se nota la disminución en el tamaño de cristal en las películas de ZnO con mayor temperatura de sinterizado y en las películas de ZnO-Cu [16]. El tamaño de cristal se reduce de 31,95 a 24,67 nm en las películas sinterizadas a 500 °C debido a que en esta temperatura se generan sitios de nucleación que promueven el crecimiento nanométrico de partículas, donde se propicia la formación de cris-

tales más pequeños [17]. En lo que respecta a las películas sinterizadas a 400 °C la disminución del tamaño de cristal (de 64,90 a 50,47 nm) se puede atribuir a la adición de Cu, ya que la presencia de este disminuye la nucleación en la síntesis lo que limita el crecimiento del tamaño de cristal dopado [18].

Según los resultados estructurales de DRX, las películas son homogéneas en la celda unitaria, y no se alcanza a detectar la presencia del Cobre, en las películas de ZnO-Cu, pero si es evidente una alteración en el tamaño del cristal, por lo que la otra técnica que permitió encontrar las diferencias estructurales fue la espectroscopia Raman. En la Figura 4, se presentan los espectros Raman de las películas de ZnO y ZnO-Cu tratadas a 400 y 500 °C de 3 capas. Como puede observarse en este espectro el pico de mayor intensidad es el modo situado a 440 cm⁻¹ que corresponde a E₂ (high), que corresponde a la vibración de la sub-red de oxígeno perteneciente a la estructura wurtzita estable de ZnO [19]. La disminución del modo E₂ (high) de ZnO tratada a 500 °C, se atribuye al aumento gradual en la densidad de defectos, en particular a las vacantes de oxígeno [20]. SHARMA, *et al.* [21], señalan que un desplazamiento hacia arriba del modo E₂ (high) se debe a un esfuerzo de compresión mientras que, un desplazamiento descendente se atribuye a un esfuerzo de tracción. Un ligero cambio ascendente en el modo E₂ (high) de la película de ZnO-Cu tratada a 400 °C indica un ligero esfuerzo de compresión en la matriz debido a la distorsión de la red a consecuencia de los iones de Cu²⁺.

Los picos ubicados en 300 cm⁻¹ y 333 cm⁻¹ se atribuyen a los modos B₁^{High} - B₁^{Low} y E_{2H}-E_{2L} del ZnO [22]. El pico E₁ (LO), posicionado a 580 cm⁻¹, se puede atribuir a la formación de defectos, tales como vacancias de oxígeno, el Zn intersticial y la ausencia de portador libre, formando los defectos estructurales de ZnO. El pico en 374 cm⁻¹ corresponde al modo A₁^{TO} [23]. El pico en 560 cm⁻¹ está asociado a la emisión del sustrato de vidrio. Los resultados de la espectroscopia Raman indica que las películas de ZnO-Cu presentan emisión en el modo B_g y Bu' ubicado en 327 y 466 cm⁻¹, asociado al CuO [24]. El incremento en el modo E₁ (LO) para las películas de ZnO-Cu evidencia la formación de vacancias de oxígeno e intersticios de zinc [25]. Por lo que se concluye que el Cu, si logra ocupar vacancias en la red del sólido del ZnO.

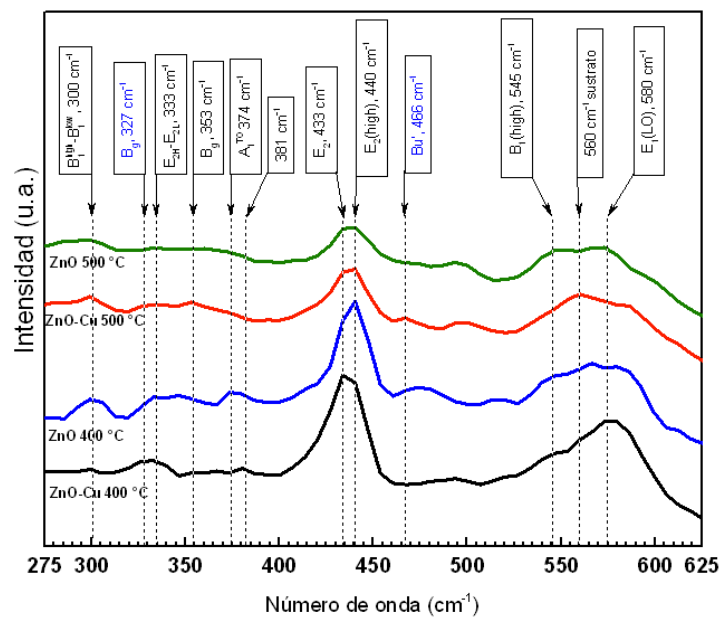
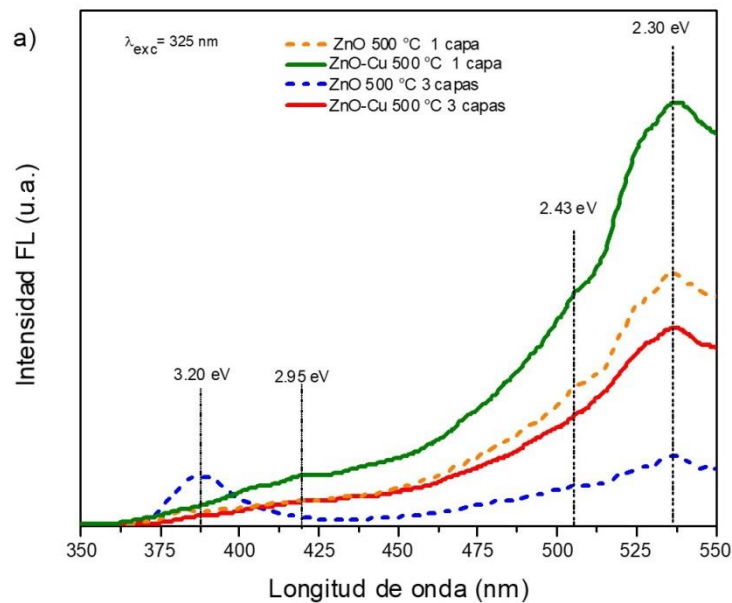


Figura 4: Espectroscopia Raman de ZnO y ZnO-Cu a 500°C y 400°C.

Los resultados de las mediciones de fotoluminiscencia para las películas de ZnO y ZnO-Cu sinterizadas a 500^o y 400 °C sobre sustratos de vidrio se muestran en Figura 5. El efecto del ion Cobre en la red del ZnO en las propiedades ópticas de la película, se evaluó con la espectroscopia de fotoluminiscencia. En la Figura 5 a), se muestra el espectro de luminiscencia de las películas de ZnO y ZnO-Cu tratadas a 500 °C con 1 y 3 capas. Las películas de ZnO revelan dos picos dominantes, un pico de emisión en el ultravioleta (UV) centrado en 387 nm (3.20 eV) y un pico de mayor emisión en verde que se centra en 537 nm (2.30 eV) [26]. El pico de emisión en 387 nm, se debe a la recombinación de excitones libres en la región UV [27]. La película de ZnO-Cu presenta un pico en el rango de 525 a 550 nm que corresponde a la región de luminiscencia verde, debido a la presencia de defectos intrínsecos, como vacancias de zinc (Vz) [28], intersticios de zinc (Zni), vacancias de oxígeno (Vo) e intersticios de oxígeno (Oi) [29]. El pico en el rango visible está asociado a los defectos estructurales de la película. También presenta emisión en 420 nm (2.95 eV) y corresponde a la emi-

sión en UV [30]. Para este estudio, la intensidad de la banda de emisión en la región de luminiscencia verde, ubicada entre 520 a 550 nm de las películas de ZnO-Cu se incrementa con respecto a la película de puro ZnO. Se ha reportado que este incremento en la intensidad del pico se produce por la incorporación de Cobre dentro de la estructura de ZnO, por la sustitución de átomos de cobre en sitios de Zn^{2+} . La recombinación de parejas aceptor-donador que involucra Zn^{2+} y Cu^{2+} genera emisión en el rango azul-verde [31]. Por lo que se puede concluir que de acuerdo con los resultados analizados en la espectroscopía Raman y HRTEM, las películas delgadas de ZnO obtenidas con el procedimiento reportado presentan la incorporación de iones de Cu^{2+} . En la figura 5 b), se presenta el espectro de fotoluminiscencia de las películas de ZnO y ZnO-Cu tratadas a 400 °C con 1 y 3 capas. Se observa la señal de la emisión en UV en 384 nm (3.20 eV) que también corresponde a la emisión de excitones libres en la región UV y un pico de mayor emisión en 438 nm (2.83 eV) ubicado en el rango azul [32] que se relaciona con la densidad de defectos de intersticios de zinc (Zni) [33].

En todos los espectros de luminiscencia de las películas de ZnO y ZnO-Cu se observó una disminución en la intensidad en el rango del visible conforme se presenta un aumento del número de capas de las películas, pudiendo atribuir este fenómeno a la disminución en la densidad de defectos estructurales en la película delgada, que es evidencia de mayor cristalinidad en el material [34]. En la Figura 5a) para las muestras tratadas a 500°C apreciamos un incremento significativo en la intensidad de emisión para las películas sinterizadas de 1 capa respecto a las películas de 3 capas, lo que puede indicar que el aumento de capas de las películas para ambos sistemas de ZnO puro e impurificado con Cu mejora la calidad de la estructura [34]. En las películas delgadas tratadas a 400 °C se observa un comportamiento parecido al de las películas a 500 °C donde las películas de 1 capa presentan una mayor intensidad que las de 3 capas. Existen investigaciones en la literatura que han reportado que el aumento en la temperatura de sinterización puede generar incremento en la emisión del rango verde para las películas de ZnO, debido al aumento en las vacancias de iones de oxígeno [35], las cuales coinciden con los resultados obtenidos en este trabajo, como se observa al comparar las emisiones de las películas sinterizadas a 500 °C con respecto a las películas obtenidas a 400 °C, que no presentan emisión en la región cercana al verde.



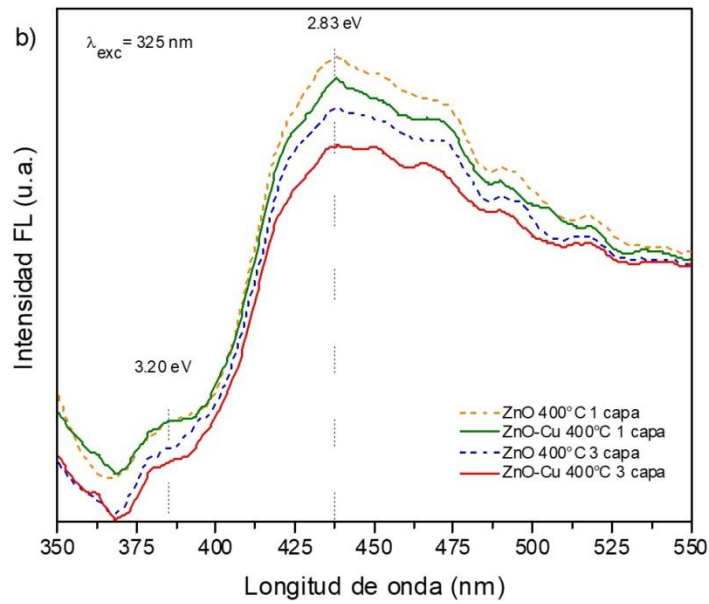


Figura 5: Espectros de fotoluminiscencia de películas delgadas de a) ZnO y ZnO-Cu a 500°C y b) ZnO y ZnO-Cu a 400°C.

En la Figura 6 se presenta un diagrama esquemático de la estructura de bandas reportadas de películas delgadas de ZnO [36] y ZnO-Cu. En la Figura 6 a) podemos apreciar la estructura de bandas del ZnO puro donde se aprecia un ancho de banda prohibida de 3.24 eV. En la Figura 6 b) el intervalo de energía en la parte superior de la banda de conducción al nivel O_{Zn} (2.30 eV) coincide con los resultados mostrados en la Figura 5, con la emisión de la energía observada en verde. La incorporación de iones de Cu^{2+} es conocido que genera un nivel aceptor bajo la banda de conducción [37], cambiando el ancho de banda prohibida a 3.21 eV.

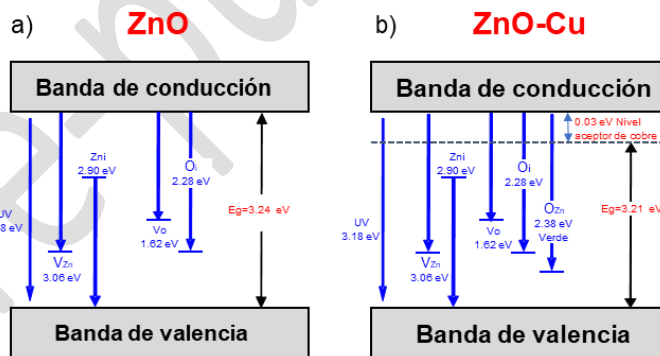


Figura 6: Diagrama de la estructura de bandas de películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu.

La información de la morfología y tamaño de las nanopartículas de ZnO y ZnO dopado con Cobre, fueron analizadas por TEM, ZnO (Figuras 7a y 8a) y ZnO-Cu (Figuras 7b y 8b) sinterizadas a 400 °C y 500 °C respectivamente. Se observa en la Figura 7b y 8b que el tamaño de las nanopartículas de la película de ZnO dopado con Cu disminuye hasta los 20 nm [38], mientras que la forma irregular de la nanopartícula permanece. Como se observa que el diámetro promedio de la nanopartícula, si se afecta por efecto de la temperatura y la adición del Cu, se determinó el valor correspondiente para cada muestra mediante la distribución Gaussiana (línea sólida) de las imágenes TEM que corresponde a los histogramas de las nanopartículas de ZnO (Fig. 9a y 9c) y ZnO dopadas con Cu (Fig. 9b y 9d). Para las películas de ZnO se observa disminución en el diámetro de partícula [39] respecto al incremento en la temperatura de sinterización [40], mientras que el diámetro de partícula de las películas de ZnO dopadas con Cobre se mantiene entre 25 y 30 nm de diámetro en ambos casos. De acuerdo a los resultados obtenidos en la espectroscopia de fotoluminiscencia, la impurificación con iones de cobre en la solución precursora genera un incremento en el desorden atómico de la película del-

gada de ZnO-Cu. Como puede observarse en las imágenes por HRTEM de las Figuras 7 c), 8 c) y 8 d) el desorden en las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu genera defectos puntuales y defectos de línea, también llamados dislocaciones.

En la Figura 7 d) se aprecian los anillos de SAED con la difracción de CuO en el plano (020) y ZnO en los planos (100), (002), (101), (110 y (102) y en la Figura 8 e) la difracción de Cu en el plano (200) y (111) y ZnO en los planos (102), (002), (101) y (100), corroborando los resultados mostrados en la espectroscopía Raman.

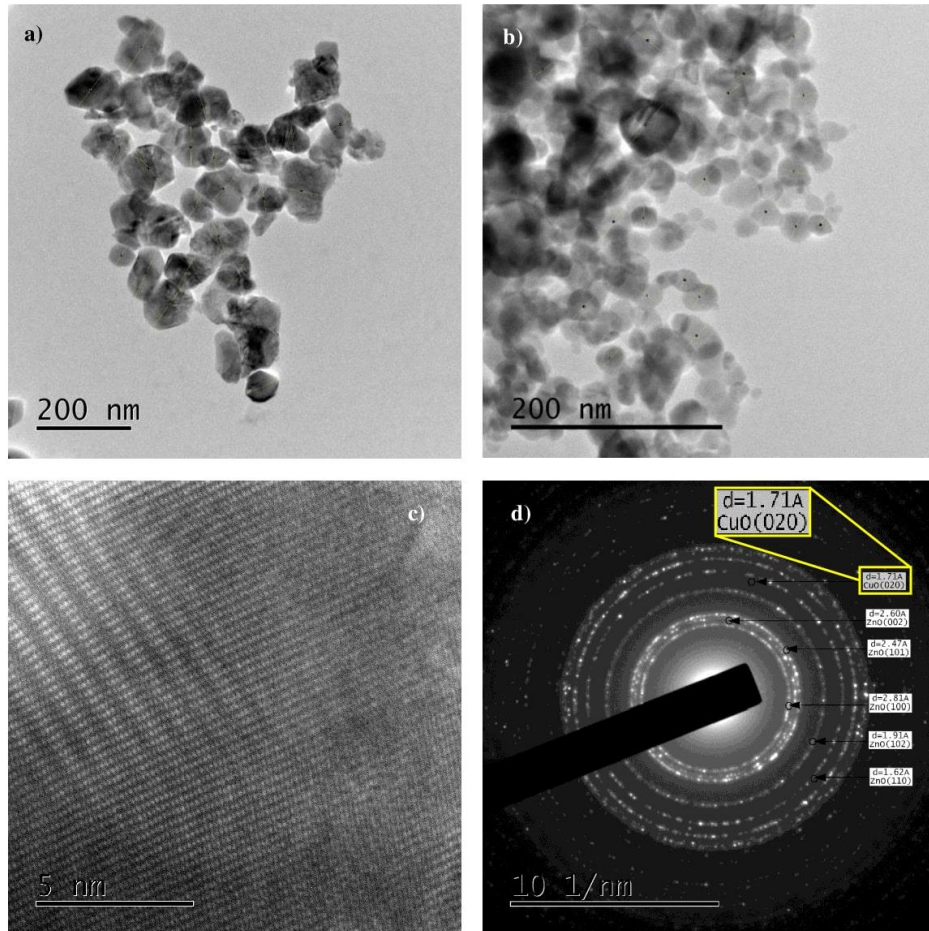


Figura 7: Imágenes TEM de (a) nanopartículas de ZnO (b) y ZnO-Cu obtenidas a 400 °C, (c) arreglo atómico de ZnO y (d) SAED de película delgada de ZnO-Cu en donde se observa la difracción de CuO.

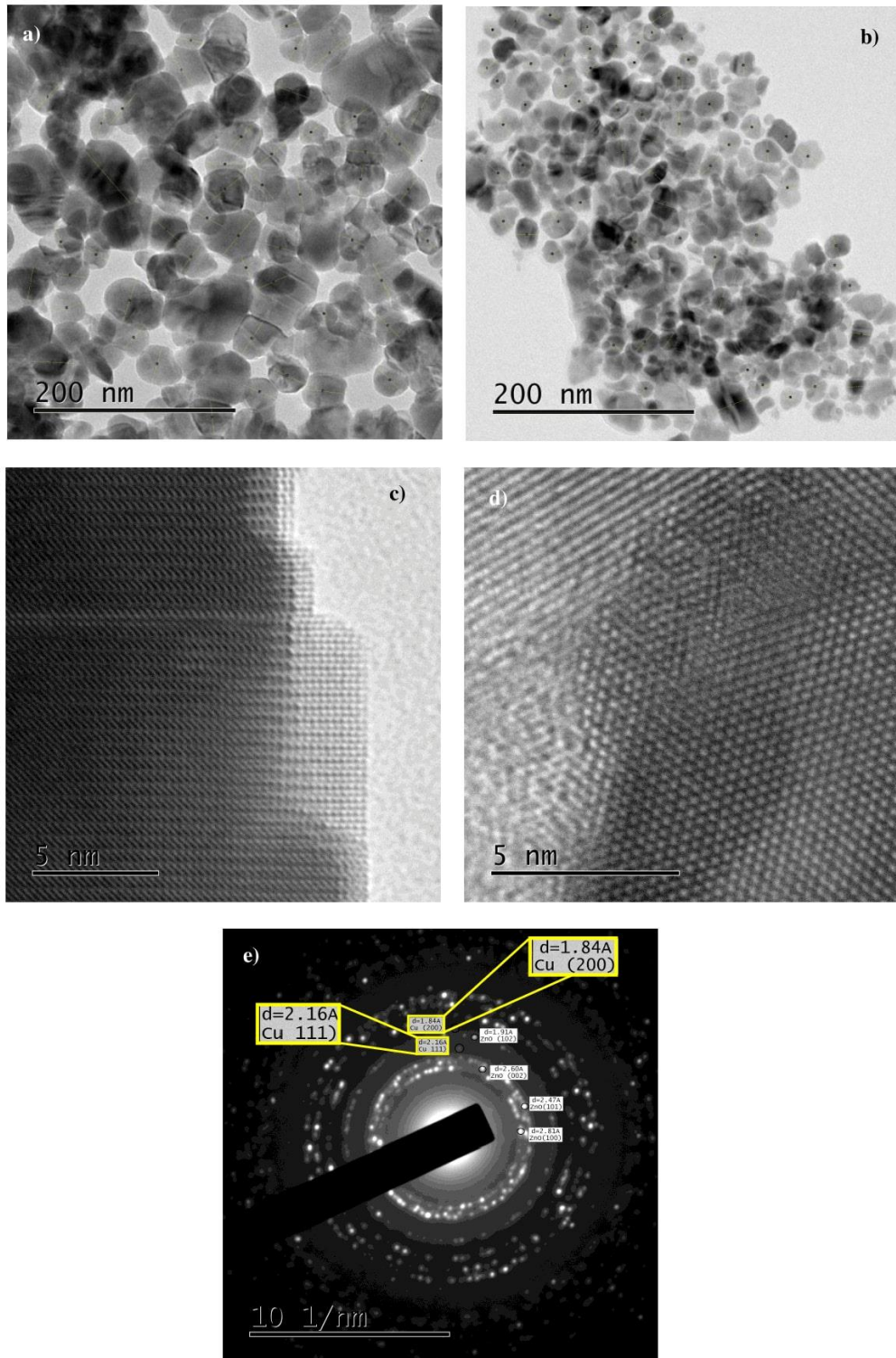


Figura 8: Imágenes por HRTEM de nanopartículas de ZnO a) y c) y ZnO dopado con Cobre ambas sinterizadas a 500 °C b) y d), SAED de película delgada de ZnO-Cu obtenida a 500 °C, donde se observa la difracción de Cobre en el plano (111) y (200).

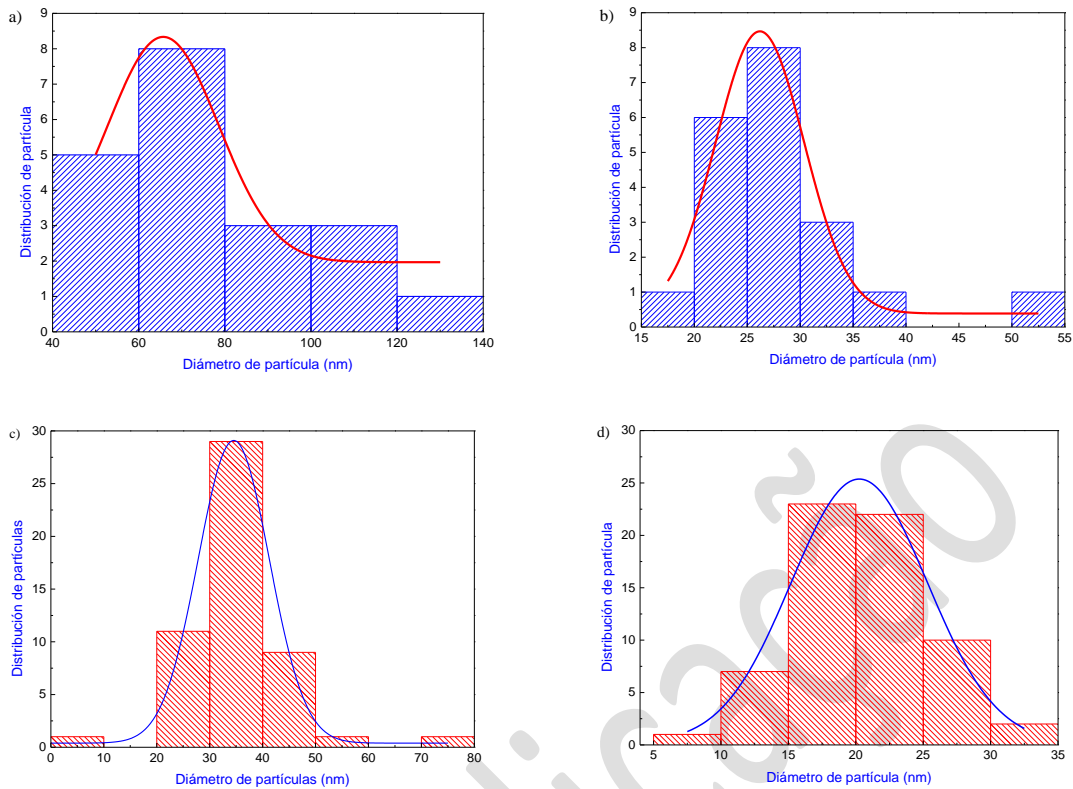


Figura 9: Histograma de nanopartículas de ZnO (a y c) y ZnO dopado con Cobre (b y d) a 400 y 500 °C.

Con los perfiles obtenidos de las películas de ZnO y ZnO-Cu tratadas a 400 y 500 °C de 1 y 3 capas se determinó el espesor tomando como referencia la medición con valor en 0 en el eje “y”, que va de 0 a 1 mm, (Figura 10) [30]. La película de ZnO a 400 °C de 3 capas tiene un espesor aproximado de 520 a 600 nm [41]. En general, el espesor de las películas de ZnO y ZnO-Cu de 1 y 3 capas fue de ~150-200 nm por cada capa, estos valores se asemejan a los valores reportados bajo el método de recubrimiento por centrifugado [42]. Las películas delgadas sinterizadas a 500 °C tienen menor espesor, en comparación con las películas tratadas a 400 °C porque al eliminar el solvente mediante el tratamiento térmico, la película se contrae y densifica, promoviendo una policondensación de las películas, hasta obtener estructuras cristalinas de ZnO, lo que concuerda con resultados previamente reportados [43].

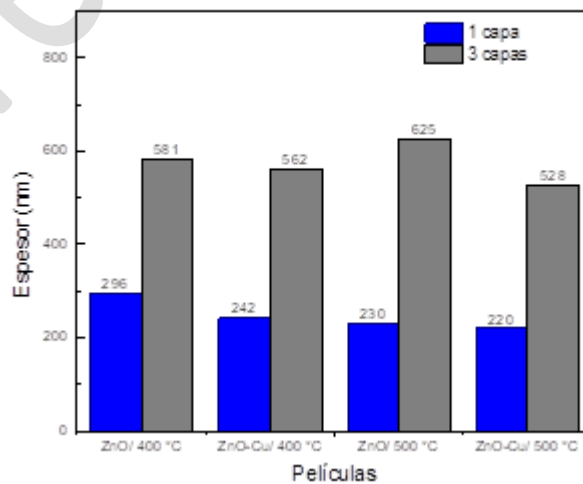


Figura 10: Espesor de películas de ZnO y ZnO-Cu tratadas térmicamente a 400 y 500°C

Los resultados obtenidos por la prueba de adherencia de las películas se enlistan en la Tabla 3, y revelan que las películas sinterizadas a 500 °C de 1 y 3 capas son de calidad nivel 5 y se asume que desde la primera capa el recubrimiento se adhirió al sustrato de vidrio. En las películas de ZnO obtenidas a 400 °C la calidad de la película disminuye a nivel 4, por lo que el tratamiento a 500 °C es el más factible para obtener una película sin desprendimiento del sustrato. A modo de visualización de esta prueba, en la Figura 11, se muestran las imágenes de las películas de ZnO-Cu a 400 °C y de ZnO a 500 °C de 3 capas antes y después de la evaluación.

Tabla 3: Resultados de prueba de adherencia ASTM D3359 – 09

NÚMERO DE CAPAS	ZNO A 500 °C	ZNO-CU A 500 °C	ZNO A 400 °C	ZNO-CU A 400 °C
1	5	5	4	4
3	5	5	4	4

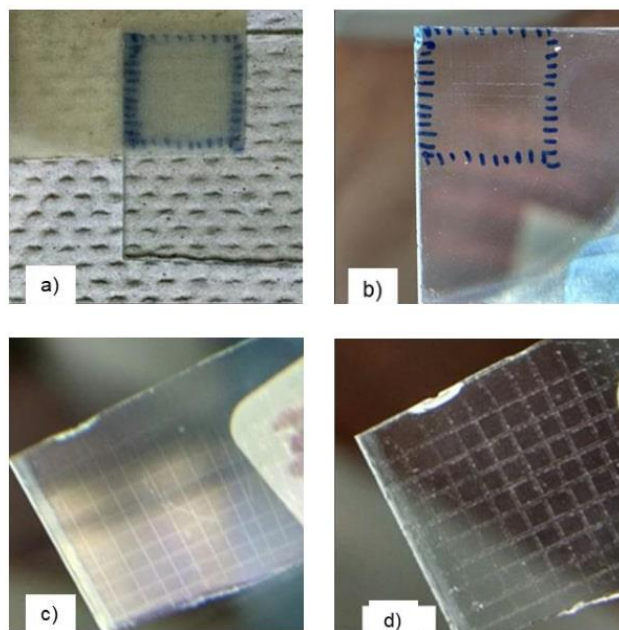


Figura 11: a) Película de ZnO con cinta adherida, b) película de ZnO después de la prueba de la adherencia, c) película de ZnO-Cu con la retícula marcada antes de colocar la cinta, d) película de ZnO-Cu después de la prueba de adherencia

4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu en sustratos de vidrio utilizando tratamientos térmicos de 400 y 500 °C, que ordenaron la estructura cristalina hexagonal tipo wurzita. Comprobándose que la adición de ion cobre desde el proceso de síntesis favorece la disminución del tamaño de las nanopartículas de ZnO hasta 20 nm, por lo que conforman una película delgada unidimensional. Se reporta que estas nanopartículas sufren un cambio morfológico en el tamaño ya que las de ZnO puro tienen un diámetro promedio de 70 nm, mientras que las de ZnO con Cu disminuyen a 27 nm lo que concuerda con trabajos previamente reportados. La impurificación de Cobre de la solución generó el dopado de CuO en las películas, que de acuerdo con los resultados por espectroscopía de fotoluminiscencia incrementa la emisión en el rango verde azul que se asume se debe, al aumento de los defectos en el material del ZnO favoreciendo la luminiscencia. De forma general se observa que el aumento de capas en las películas disminuye la densidad de defectos estructurales, asociándolo con un incremento en la cristalinidad del material, obteniendo emisión de luminiscencia desde 400 °C de sinterizado, con lo que se favorece el uso eficiente de los recursos materiales y energéticos.

5. AGRADECIMIENTOS

La realización de este trabajo fue posible con el apoyo del proyecto de CONACYT CB 2015-01-256221 e INFRA 225962 2014-CONACYT y la beca tesis CONACYT 722545. Al apoyo de Postdoctorado de PRO-DEP-UJAT-2019-15094. Los análisis fueron realizados en el Laboratorio Nacional de nano y Biomateriales, CINVESTAV-IPN-Mérida financiado FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 y 204822. Se agradece a la Dra. Patricia Quintana por el acceso a LANNBIO, al M.C. Daniel Aguilar Treviño por la obtención de los difractogramas y al Ing. Emilio Corona por mantenimiento correctivo del difractor D-8 Advance.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] YOU, H.C. “Transistor characteristics of zinc oxide active layers at various zinc acetate dihydrate solution concentrations of zinc oxide thin-film,” *Journal of Applied Research and Technology*, v. 13, n. 2, pp. 291–296, 2015.
- [2] MADHU, C., KAUR, I., KAUR, N. “Synthesis and investigation of photonic properties of surface modified ZnO nanoparticles with imine linked receptor as coupling agent- for application in LEDs,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 28, n. 9, pp. 6388–6398, 2017.
- [3] BRINKER, C.J., SCHERER, G.W. *SOL-GEL SCIENCE The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. United Kingdom: Academic Press, Inc. An imprint of Elsevier, 1990.
- [4] ZNAIDI, L., “Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review,” *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, v. 174, n. 1–3, pp. 18–30, 2010.
- [5] MOREIRA, J., VALE, A.C., ALVES, N.M. “Spin-coated freestanding films for biomedical applications,” *Journal of materials chemistry B*, v. 9, n. 18, pp. 3778–3799, May 2021.
- [6] MEZIANE, K., EL HICHOU, A., EL HAMIDI, A., *et al.* “On the sol pH and the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films,” *Superlattices and Microstructures*, v. 93, n. March, pp. 297–302, 2016.
- [7] SANDEEP, K.M., BHAT, S., DHARMAPRAKASH, S.M. “Structural, optical, and LED characteristics of ZnO and Al doped ZnO thin films,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 104, pp. 36–44, 2017.
- [8] KHANA, M.I., BHATTI, K.A., QINDEEL, R., *et al.* “Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique,” *Results in Physics*, v. 7, pp. 651–655, Jan. 2017.
- [9] SRINIVASAN, N., REVATHI, M., PACHAMUTHU, P. “Surface and optical properties of undoped and Cu doped ZnO nanostructures,” *Optik*, v. 130, pp. 422–426, 2017.
- [10] LIAU, L.C.K., HUANG, J.S. “Energy-level variations of Cu-doped ZnO fabricated through sol-gel processing,” *Journal of Alloys and Compounds*, v. 702, pp. 153–160, 2017.
- [11] IQBAL, J., JAN, T., SHA, M., *et al.* “Synthesis as well as Raman and optical properties of Cu-doped ZnO nanorods prepared at low temperature,” v. 40, pp. 2091–2095, 2014.
- [12] KOSTRUBA, A., KULYK, B., TURKO, B. “Ellipsometric studies of optical properties of copper doped zinc oxide films on glass substrates,” *Journal of Alloys and Compounds*, v. 518, pp. 96–100, 2012.
- [13] PRASADA RAO, T., SANTHOSH KUMAR, M.C., SAFARULLA, A., *et al.*, “Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis,” *Physica B: Condensed Matter*, v. 405, n. 9, pp. 2226–2231, 2010.
- [14] THOMPSON C.V., CAREI, R. “Texture development in polycrystalline thin films,” *Materials Science and Engineering: B*, v. 32, n. 3, pp. 211–219, 1995.
- [15] JONGNAVAKIT, P., AMORNPITOKSUK, P., SUWANBOON, S., *et al.*, “Preparation and photocatalytic activity of Cu-doped ZnO thin films prepared by the sol-gel method,” *Applied Surface Science*, v. 258, n. 20, pp. 8192–8198, 2012.
- [16] BOUKAOUS, C., BENHAOUA, B., TELIA, A., *et al.*, “Effect of copper doping sol-gel ZnO thin films: Physical properties and sensitivity to ethanol vapor,” *Materials Research Express*, v. 4, n. 10, 2017.
- [17] LONDONO-CALDERON, A., JURADO-LASSO, F.F., ROMERO-SALAZAR, J.D., *et al.*, “Vibrational order, structural properties, and optical gap of ZnO nanostructures sintered through thermal decomposition,” *Journal of Nanomaterials*, v. 2014, 2014.
- [18] SAJJAD, M., ULLAH, I., KHAN, M.I., *et al.* “Structural and optical properties of pure and copper doped zinc oxide nanoparticles,” *Results in Physics*, v. 9, pp. 1301–1309, February 2018.

- [19] PRABHU, R.R., SARITHA, A.C., SHIJEESH, M.R., *et al.* "Fabrication of p-CuO/n-ZnO heterojunction diode via sol-gel spin coating technique," *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, v. 220, pp. 82–90, 2017.
- [20] NANDI, R., SRINIVASA, R.S., MAJOR, S.S. "Morphology and photoluminescence of ZnO nanorods grown on sputtered GaN films with intermediate ZnO seed layer," *Materials Chemistry and Physics*, v. 182, pp. 155–166, 2016.
- [21] SHARMA, P.K., DUTTA, R.K., PANDEY, A.C. "Doping dependent room-temperature ferromagnetism and structural properties of dilute magnetic semiconductor ZnO:Cu²⁺+nanorods," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 321, n. 24, pp. 4001–4005, 2009.
- [22] OTHMAN, A.A., ALI, M.A., IBRAHIM, E.M.M., *et al.*, "Influence of Cu doping on structural, morphological, photoluminescence, and electrical properties of ZnO nanostructures synthesized by ice-bath assisted sonochemical method," *Journal of Alloys and Compounds*, v. 683, pp. 399–411, 2016.
- [23] STRELCHUK, V., *et al.*, "Raman Submicron Spatial Mapping of Individual Mn-doped ZnO Nanorods," *Nanoscale Research Letters*, v. 12, 2017.
- [24] THAWEEAENG, N., SUPANKIT, S., TECHIDHEERA, W., *et al.* "Structure properties of as-synthesized Cu-doped ZnO nanopowder synthesized by co-precipitation method," *Energy Procedia*, v. 34, pp. 682–688, 2013.
- [25] RAJI, R., GOPCHANDRAN, K.G. "ZnO nanostructures with tunable visible luminescence: Effects of kinetics of chemical reduction and annealing," *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, v. 2, n. 1, pp. 51–58, 2017.
- [26] MARIN, O., TIRADO, M., BUDINI, N., *et al.*, "Photoluminescence from c-axis oriented ZnO films synthesized by sol-gel with diethanolamine as chelating agent," *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 56, pp. 59–65, 2016.
- [27] CHEBIL, W., FOUZRI, A., FARGI, A., *et al.*, "Characterization of ZnO thin films grown on different p-Si substrate elaborated by solgel spin-coating method," *Materials Research Bulletin*, v. 70, pp. 719–727, 2015.
- [28] ROOYDELL, R., BRAHMA, S., WANG, R.C., *et al.*, "Cu doped ZnO nanorods with controllable Cu content by using single metal organic precursors and their photocatalytic and luminescence properties," *Journal of Alloys and Compounds*, v. 691, pp. 936–945, 2017.
- [29] SHABANNIA, R. "Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO nanorods chemically grown on flexible substrate," *Journal of Molecular Structure*, v. 1118, pp. 157–160, 2016.
- [30] IQBAL, J., JILANI, A., ZIAUL HASSAN, P.M., *et al.* "ALD grown nanostructured ZnO thin films: Effect of substrate temperature on thickness and energy band gap," *Journal of King Saud University - Science*, v. 28, n. 4, pp. 347–354, 2016.
- [31] MOUSAVI, S.H., HARATIZADEH, H., MINAEE, H. "The effect of morphology and doping on photoluminescence of ZnO nanostructures," *Optics Communications*, v. 284, n. 14, pp. 3558–3561, 2011.
- [32] ANSARI, A.R., HUSSAIN, S., IMRAN, M., *et al.*, "Optical investigations of microwave induced synthesis of zinc oxide thin-film," *Materials Science- Poland*, v. 36, n. 2, pp. 304–309, 2018.
- [33] THAPA, D., HUSO, J., MORRISON, J.L., *et al.*, "Achieving highly-enhanced UV photoluminescence and its origin in ZnO nanocrystalline films," *Optical Materials*, v. 58, pp. 382–389, 2016.
- [34] HAARINDRAPRASAD, R., *et al.*, "Low temperature annealed zinc oxide nanostructured thin film-based transducers: Characterization for sensing applications," *PLoS ONE*, v. 10, n. 7, 2015.
- [35] SAKTHIVEL, R., SHANKAR GANESH, A., GEETHA, A., *et al.*, "Effect of post annealing on antibacterial activity of ZnO thin films prepared by modified silar technique," *Oriental Journal of Chemistry*, v. 33, n. 1, pp. 355–362, 2017.
- [36] GADALLAH, A., "Structural , Optical Constants and Photoluminescence of ZnO Thin Films Grown by Sol-Gel Spin Coating," v. 2013, 2013.
- [37] SREEDHAR, A., KWON, J.H., YI, J., *et al.*, "Enhanced photoluminescence properties of Cu-doped ZnO thin films deposited by simultaneous RF and DC magnetron sputtering," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 49, pp. 8–14, 2016.
- [38] AdminDK, "F1304113613," *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*, n. 6, pp. 15–21, 2013.
- [39] MOHANTA, S.K., LEE, S.H., KONG, B.H., *et al.*, "Behavior of ultraviolet emission from

nanocrystalline embedded ZnO film synthesized by solution-based route,” *Journal of Crystal Growth*, v. 311, n. 6, pp. 1539–1544, 2009.

[40] LAVAND, A.B., MALGHE, Y.S. “Synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped zinc oxide nanospheres,” *Journal of Asian Ceramic Societies*, v. 3, n. 3, pp. 305–310, 2015.

[41] MUCHUWENI, E., SATHIARAJ, T.S., NYAKOTYO, H. “Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications,” *Heliyon*, v. 3, n. Transparent conducting oxides, 2017.

[42] SWART, H.C. “Role of film thickness on the properties of ZnO thin films grown by sol-gel method,” *Thin Solid Films*, v. 539, pp. 161–165, 2013.

[43] LUO, D., SCHRICKER, S.R. *Handbook of Nanomaterials Properties*. 2014.

ORCID

Fabiola del Carmen Gómez Torres

José Luis Cervantes López

Angélica Silvestre López Rodríguez

German Pérez Hernández

Laura Lorena Díaz Flores

<https://orcid.org/0000-0003-4019-5431>

<https://orcid.org/0000-0002-4846-0239>

<https://orcid.org/0000-0002-6284-4407>

<https://orcid.org/0000-0002-0415-3093>

Pré-publicação