

1. DATOS GENERALES DEL PROYECTO

<b>Código:</b>	CIDII-061313
<b>Centro de Investigación:</b>	CENTRO DE INVESTIGACIÓN, DESARROLLO E INNOVACIÓN EN INGENIERÍA
<b>Programa:</b>	Redes ópticas, estudio de materiales para fotónica
<b>Título del Proyecto:</b>	Síntesis de ZnO en atmósfera controlada mediante inyección de gases
<b>Grupo de Investigación:</b>	Grupo de Investigación en Electrónica y Telemática
<b>Area de Conocimiento:</b>	Ciencia y Tecnología
<b>Línea de Investigación:</b>	Telemática
<b>Tipo de Investigación:</b>	Desarrollo
<b>Campo :</b>	Tecnologías
<b>Investigador Principal :</b>	SONIA ELIZABETH GUAÑO ARIAS
<b>Proyectos Vinculados :</b>	Análisis y Simulación de los efectos no lineales en la capa física de una red óptica de nueva generación Estudio comparativo de Fast OFDM y las técnicas multi-portadora que usan
<b>Duración del Proyecto :</b>	12 Meses
<b>Localización del Proyecto :</b>	Quito-Campus Sur
<b>Fecha de ingreso :</b>	02/10/2013 15:08

## 2. ANTECEDENTES

El Óxido de Zinc (ZnO) nanoestructurado presenta diferentes morfologías, incluyendo agujas, anillos, cintas, placas y cilindros. Actualmente, esas estructuras han concentrado el interés de diferentes grupos de investigación por las aplicaciones en fotónica [1]. El ZnO puede usarse en la construcción de dispositivos de emisión ultravioleta (UV), de spin funcional, sensores de gas y dispositivos transparentes electrónicos [2].

Los parámetros críticamente importantes de los cristales de ZnO producidos son: pureza, tamaño y morfología. Mediante el control de estos parámetros se puede obtener cristales de mejor calidad. Estas características conjuntamente con la energía de enlace excitónico de 60meV y la energía de banda prohibida (band-gap) de aproximadamente 3.37 eV, además del pico de emisión en el verde (alrededor de 550nm) característicos del ZnO, hacen que este material sea considerado interesante, principalmente para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos. Estas propiedades tornan el ZnO más apropiado que el GaN (Nitruro de Galio), otro material usado en dispositivos optoelectrónicos. El GaN presenta el mismo band-gap, pero su energía de enlace excitónico es menos de la mitad del que presenta el ZnO.

Por lo expuesto anteriormente los esfuerzos actuales están enfocados en procesos de síntesis de ZnO que logren controlar la morfología y el tamaño de partícula. Los principales procesos para llevar a cabo la síntesis de cristales de ZnO son: sol-gel, hidrotérmico [3], MOCVD [5] y síntesis en fase vapor [1,6,7]. Este último requiere de un reactor refractario insertado en un horno eléctrico tubular que alcance las temperaturas adecuadas para realizar la síntesis y acoplado a un sistema de inyección de gases controlado.

El proceso de síntesis en fase vapor es un método flexible y efectivo para la formación del ZnO en escala nano, esto cuando se controlan adecuadamente las condiciones termodinámicas y cinéticas del sistema. Otros parámetros operacionales que influyen en el resultado de la síntesis son: el tamaño de los fragmentos de zinc, la geometría de la distribución de temperatura en el reactor tubular, la velocidad de inyección de los gases tanto del transporte (Ar) como de aquel que oxidará el vapor de zinc producido (Aire). Si se logra controlar todos estos parámetros se podría controlar el tamaño, la morfología y la calidad de los cristales de ZnO producidos.

Una morfología particularmente interesante de los cristales de ZnO sintetizados a partir de la fase vapor son los tetrapodos (T-ZnO) (ver anexo 15.4) ya que presentan mayor estabilidad ante la radiación electrónica, lo que demuestra que el ZnO toma la forma de un tetrapodo cuando crece en condiciones de equilibrio termodinámico, y estos son cristales sin defectos puntuales (cristales perfectos). Últimos estudios han mostrado que las propiedades fotónicas de los tetrapodos de ZnO tienen relación directa con su tamaño[14].

El presente proyecto se encuentra direccionado a un análisis de los aspectos estructurales, morfológicos y las características dependientes del tamaño y calidad de los cristales, todo eso en función de los parámetros operacionales de síntesis. Adicionalmente, se pretende informar a cerca de las propiedades luminiscentes del material a producir.

## 3. JUSTIFICACIÓN

Los cristales de ZnO presentan efectos piezoeléctricos y son termocrómicos (su color cambia al ser calentados y regresan a su estado original al ser enfriados). El ZnO ha sido usado para la fabricación de varios dispositivos electrónicos como varistores, diodos laser, fotoceldas, sensores de presión, sensores de gas como el ozono [8]. El ZnO también ha sido utilizado en el área de la medicina, en cremas secantes de heridas, en la elaboración de talcos y es componente activo del bloqueador solar.

La energía libre de Gibbs del ZnO es altamente negativa lo que indica la facilidad termodinámica para producir este material cerámico, sin requerir equipo altamente sofisticado. Las temperaturas de trabajo oscilan entre los 850 y 1100°C, estas temperaturas son relativamente fáciles de alcanzar en hornos eléctricos convencionales. Lo que conlleva a que los costos de producción sean relativamente bajos.

Siendo el Ecuador un país en desarrollo, y el ZnO un material conocido con nuevas propiedades a ser aprovechadas, además de ser relativamente fácil de producir, lo convierte en el candidato ideal a ser estudiado en nuestro país. El desarrollo de materiales con propiedades fotoluminiscentes, está orientado a disminuir el consumo de energía de las fuentes de luz, estos nuevos dispositivos emisores de luz disipan menor cantidad de energía térmica. En esta área en específico se está centrando la investigación mundial, puesto que es un campo nuevo de aplicación, pudiendo incluso llegar a aportar una solución al problema del calentamiento global.

El presente proyecto se encuentra direccionado a un análisis de los aspectos estructurales, morfológicos y las características dependientes del tamaño y calidad de los cristales, todo eso en función de los parámetros operacionales de síntesis. Adicionalmente, se pretende informar acerca de las propiedades luminiscentes del

material a producir. El área de aplicación donde se centrará el proyecto será las propiedades fotoeléctricas, y las posibles aplicaciones para sensores de gas y fabricación de dispositivos emisores de luz (fotoluminiscentes).

Si se logra encontrar los parámetros operacionales para controlar el tamaño y la morfología de las partículas de ZnO, se garantiza la reproducibilidad de las propiedades de éstas, pudiendo llegar a producirlas a nivel industrial.

## 4. OBJETIVOS

### 4.1 Objetivo General

1. Sintetizar nanopartículas de ZnO altamente luminiscente, con morfología y tamaño controlados, manteniendo alta pureza y calidad cristalina mediante evaporación simple y oxidación directa de Zn en un ambiente inerte y atmosfera controlada

### 4.2 Objetivos Especificos

1. Sintetizar ZnO micro y nanométrico en una atmosfera controlada
2. Caracterizar estructuralmente el ZnO producido mediante Microscopía Electrónica (barrido y transmisión).
3. Caracterizar las propiedades electronicas y ópticas del ZnO producido mediante Catodoluminiscencia (CL) y fotoluminiscencia (PL).

## 5. ESTADO DEL ARTE

Los principales procesos para llevar a cabo la síntesis de cristales de ZnO son: sol-gel, hidrotérmico[3], MOCVD[5] y síntesis en fase vapor [1,6,7]. Estos procesos pueden contar con la presencia de catalizadores, siendo usados generalmente para incentivar el crecimiento epitaxial de las partículas de ZnO. Este tipo de crecimiento puede resultar interesante para la utilización en diferentes dispositivos electrónicos u optoelectrónicos.

En el 2002, Abduev et al. [9] llevaron el proceso de síntesis de ZnO en un horno tubular abierto, realizando deposición de ZnO en celdas de grafito. En el mismo año 2002, Y. Day et al. [6] sintetizaron ZnO, localizando partículas de Zn en un recipiente refractario dentro de un horno horizontal, con temperatura y presión controlada. El producto de este experimento presenta una apariencia tipo algodón. Al observarlos por microscopia electrónica, se evidencia la presencia de tetrápodos con brazos que presentan un largo de 2 a 3  $\mu\text{m}$ .

En 2005, Chen et al. [11] sintetizaron nanoestructuras de ZnO en un horno horizontal de alta temperatura, teniendo como reactor un tubo doble de cuarzo, y como sustrato películas de oro depositados en alúmina. Se usó una mezcla de ZnO y polvo de grafito en una relación (1:1), que fue localizada en el extremos cerrado del tubo de cuarzo pequeño. El grupo de Chen afirma que los mecanismos de crecimiento están fuertemente relacionados con la temperatura de crecimiento y con el tipo de nanoestructura presentado.

En 2007 Guaño et al. [12] Implementan un sistema dinámico para la síntesis del ZnO mediante la síntesis por evaporación simple y oxidación directa del zinc mediante un ambiente de aire controlado. Esto se logró dentro de un reactor de cuarzo con los extremos cerrados que permiten la inyección controlada de Argón y oxígeno, obteniendo tetrápodos de ZnO que presentaban diámetros de entre 0,1 y 2  $\mu\text{m}$ . Por Difracción de Rayos X (DRX) encontraron que las partículas son 100% cristalinos con estructura hexagonal-wustzita. Al caracterizar estas partículas por Microscopía Electrónica de Transmisión-MET, se comprueba que la dirección de crecimiento de los cristales es la [002] [12,13]. Las pruebas de fotoluminiscencia (PL) de baja temperatura revela que estas partículas son altamente luminiscentes con muestras de que el óxido de zinc tiene estructura exitónica, y características de emisión profunda en 2,48 eV [12,13,14]. Imágenes de catodoluminiscencia (CL) a temperatura ambiente muestra que los niveles de emisión profunda están asociados con la superficie de los tetrápodos, y las emisiones cercanas al borde de banda están relacionadas con el volumen del material [14]. El núcleo y los brazos mostraron espectros similares con la excepción de algunos picos que pueden estar relacionados con impurezas en el núcleo de los tetrápodos de ZnO [14].

## 6. METODOLOGÍA

Montar un reactor tubular de cuarzo adaptable al flujo de gases, uno reactante (aire) y otro inerte (argón), estos gases formarán una atmósfera de reacción óptima para la producción de ZnO. El reactor deberá tener una región de colección de partículas con temperatura y presión controlada.

El reactor constará de un tubo de cuarzo al cual se le acoplarán dos piezas de carbonato de calcio o vidrio, una ubicada en uno de los extremos adecuada para la inyección de flujo controlado de los gases que formarán una atmósfera adecuada para la síntesis y otra pieza localizada en el otro extremo para colección de las partículas sintetizadas durante el proceso. Este reactor deberá ser fabricado y construido bajo pedido.

El reactor deberá ser ubicado dentro de un horno eléctrico tubular con temperatura controlada que alcance temperaturas de trabajo entre 850° y 1100° C, considerando que la temperatura de fusión del Zn es de aproximadamente 830°C pero que para que la reacción se lleve a cabo con buena cinética se necesita una presión de vapor mayor a 1 atm (datos obtenidos mediante el programa HSC 5.1).

Una vez alcanzada la temperatura de trabajo se forma una atmósfera inerte dentro del reactor, esto se hace para evitar una oxidación prematura, ahora, se localiza la cantidad adecuada de Zn para su evaporación y posterior oxidación directa. Se cierra la cámara y se inyecta aire, la oxidación del vapor de zinc es inmediata y se da cuando éste reacciona con el oxígeno del aire inyectado, formando partículas de ZnO que salen del reactor para ser colectadas.

La colección de las partículas se realiza por zonas ya que se sabe que el tamaño de las partículas de ZnO esta relacionado con el lugar donde se depositan éstas dentro del reactor.

Las partículas colectadas serán caracterizadas por su tamaño y morfología, mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en la Pontificia Universidad Católica de Rio de Janeiro (PUC-Rio), esto se realizará con el fin de seleccionar las muestras que presenten las mejores características de tamaño y morfología.

Las muestras seleccionadas serán llevadas a la Universidad Estatal de Arizona (ASU), las mismas que deberán ser caracterizadas mediante Fotoluminiscencia (PL), las partículas será sometidas a este proceso para seleccionar aquellas que presenten las mejores características microestructurales y fotoeléctricas. De esta segunda selección saldrán las muestras a ser analizadas por Cátodoluminiscencia (CL) donde se hará una caracterización localizada a nivel nanométrico de las propiedades fotoeléctricas del ZnO sintetizado, para finalmente caracterizar la microestructura interna del material con mejores propiedades por medio de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Al encontrar los parámetros termodinámicos, cinéticos y de fluidodinámica óptimos para controlar el tamaño y la morfología de las partículas de ZnO, se garantiza la reproducibilidad de las propiedades microestructurales y fotoeléctricas de, pudiendo llegar a producirlas a nivel industrial, para la construcción de dispositivos emisores de luz y para sensores de gas.

Una vez obtenido el material idóneo, se compactará haciendo pastillas para realizar pruebas de las características eléctricas de este material compactado.

Finalmente se analizarán los resultados, éstos resultados derivarán en artículos científicos que generen nuevos conocimientos, mismos serán publicados en revistas científicas internacionales.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Ronning, N. G. Shang, I. Gerhards, and H. Hofsass. Nucleation mechanism of the seed of tetrapod zno nanostructures. *J. Appl. Phys.*, 98:034307, 2005.
- [2] S. Pearton, D. Norton, K. Ip, and Y. Heo. Recent advances in processing of ZnO. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 22(3):932-948, 2005.
- [3] W. Peng, S. Qu, G. cong, and Z. Wang. Synthesis and structures of morphology-controlled ZnO-and microcrystals. *Crystal Growth & Design*, 6(6):1518-1522, 2005.
- [4] L. Wang and M. Muhammed. Synthesis of zinc oxide nanoparticles with controlled morphology. *J. Mater. Chem.*, 9:2871-2878, 1999.
- [5] H. Yan, R. He, J. Pham, and P. Yang. Morfhogenesis of one-dimensional zno nano-and microcrystals. *Adv. Mater.*, 15:402, 2003.
- [6] Y. Dai, Y. Zhang, Q. K. Li, and C. W. Nan. Synthesis and optical properties of tetrapod-like zinc oxide nanorods. *Chemical Physics Letters*, 358:83-86, 2002.
- [7] S. Chen, Y. Liu, C. Shao, C. Xu, Y. Liu, L. Wang, B. Liu, and G. Zou. Pressure dependent photoluminescence of ZnO nanosheets. *J. Appl. Phys.*, 98: 106, 2005.



[8] N. Katsarakis, M. Bender, V. Cimalla, E. Gagaudakis, and G. Kiriakidis. Ozone sensing properties of dc-sputtered, c-axis oriented ZnO Films at room temperature. *Sensor and Actuators B*, 96:76, 2003.

[9] A. Abduev, A. S. ASvarov, A. K. Akhmedov, V. G. Baryshnikov, and E. I. Terukov. Vapor phase synthesis of ZnO structures. *Tech. Phys. Lett.*, 28(11):952-954, 2002.

[10] C. Xu, X. Sun, B. Chen, C. Sun, and B. Tay. Nanostructural ZnO fabricated by vapor-phase transport in air. *Int. J. of Modern Physics B*, 18(2):22-32, 2004.

[11] Y. Chen, M. Lewis, and W. L. Zhou. ZnO nanostructures fabricated through a double-tube vapor-phase transport synthesis. *Journal of Crystal Growth*, 282:85-93, 2005.

[12] S.E. Guaño, I.G. Solórzano, F.J. Moura, *Nanoestructuras de ZnO Altamente Luminescentes: Síntese e Caracterização*. Rio de Janeiro, 2007. 94p. Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciência de Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

[13] S.E. Guaño, A. M. Fischer, F. A. Ponce, G. Solorzano. Growth and characterization of ZnO nanocrystals synthesized with controlled size. *Brazilian Congress on Electron Microscopy*. 27 August 2007. Buzios, Rio de Janeiro, Brazil

[14] A. M. Fischer, S. Srinivasan, R. Garcia, F.A. Ponce, S. E. Guaño, B. C. Di Lello, F. J. Moura, and I. G. Solórzano. Optical properties of highly luminescent zinc oxide tetrapod powders. *Applied Physics Letters*, 19 September 2007, Vol. 91, 121905.

## 8. RESULTADOS ESPERADOS

Se espera sintetizar tetrápodos de ZnO de tamaño micro y nanoscópico con propiedades altamente luminiscentes, es decir que poseen picos de emisión en la longitud de onda correspondiente al color Verde y en aquella que corresponde a la radiación ultra violeta (UV).

De los resultados arrojados por las diferentes caracterizaciones se espera encontrar los parámetros idóneos para la fabricación de tetrápodos de ZnO, y el material mejor adaptable para la fabricación de diferentes dispositivos.

## 9. TRANSFERENCIA DE TECNOLOGÍA Y/O SOCIALIZACIÓN DE RESULTADOS DE INVESTIGACIÓN

Al ser el ZnO un compuesto que actualmente está siendo del interés científico internacional, el Ecuador y la UPS podrían entrar en el área de desarrollo de tecnología en colaboración con grupos de investigación en el extranjero, logrando así, un papel protagónico en el desarrollo y fabricación de dispositivos electrónicos emisores de luz, pudiendo a largo plazo localizar en la UPS un laboratorio completo para realizar la síntesis, caracterización y elaboración de cerámicas con propiedades fotónicas usados en la construcción de aparatos más sofisticados dentro de la Optoelectrónica (electrónica usando dispositivos emisores y receptores de luz).

Los conocimientos adquiridos y/o descubrimientos realizados serán publicados mediante la redacción y posterior publicación de artículos científicos en revistas especializadas en Ciencia de Materiales y/o Física, además mediante charlas dirigidas a los estudiantes y profesores de la UPS interesados en el tema, y la redacción de un informe final de los resultados del proyecto.

Durante el proceso de caracterización de las propiedades eléctricas y fotónicas de las partículas sintetizadas se pueden desarrollar tesis de pre-grado, con visión para formular programas de maestrías en Ciencia de Materiales.

El proyecto será la base para la formación de un equipo de trabajo especializado en síntesis y caracterización de materiales cerámicos con características fotónicas, que sean útiles para la fabricación de dispositivos emisores o receptores de radiaciones electromagnéticas (luz) monocromática, sensores de gas y dispositivos afines.

La formación de este grupo de trabajo en la UPS y las publicaciones que se deriven de los resultados obtenidos, nos permitirá incrementar la colaboración con centros de investigación en el extranjero, que a largo plazo mediante ediciones continuas del proyecto se pudiera generar fondos para equipar un laboratorio de caracterización estructural (MEV-DRX), óptica (PL y CL) y eléctrica de Materiales.

Este proyecto dejara sentada la base de un laboratorio de síntesis de materiales cerámicos, el conocimiento y el personal capacitado para el desarrollo de investigación básica y aplicada en el país, que genere el desarrollo técnico científico local.

## 10. IMPACTOS DEL PROYECTO

Al implementar un laboratorio de síntesis de cerámicas con propiedades luminiscentes el país y la UPS entrarían en el campo del desarrollo técnico científico de materiales considerados de punta, puesto que son del interés de los investigadores en todo el mundo, esto se explica por las múltiples aplicaciones que se les puede dar a este tipo de materiales, como son, diodos láser, sensores de gas, dispositivos emisores de luz en la longitud en diferentes longitudes de onda.

El contar con un laboratorio de investigación abierto a estudiantes de pregrado y postgrado dónde ellos puedan formar parte del desarrollo científico-tecnológico generado en el país, puede ayudar a despertar en los estudiantes un interés por la investigación y crear la conciencia de la importancia que tiene generar tecnologías propias adecuadas para nuestro medio. Este laboratorio además puede generar tesis de pregrado y postgrado en el área de Ciencia de Materiales

Los estudiantes que se relacionen en el proyecto lograrán familiarizarse con el uso de herramientas electrónicas adecuadas para la búsqueda y selección de artículos científicos actualizados y relacionados con nuestra área de interés. Al manipular continuamente los equipos que controlan el proceso de síntesis de ZnO, adquirirán experiencia en el uso y aplicación de diferentes sensores usados para controlar los parámetros físicos que intervienen el proceso.

Este proyecto se plantea como el inicio de un grupo de investigación sólido que incluya profesores investigadores y estudiantes tesis que diversifiquen y amplíen las áreas de interés dentro del campo de investigación relacionado con cerámicas que tienen propiedades fotónicas.

El desarrollo de materiales con propiedades fotónicas puede ayudar a implementar dispositivos emisores de luz que irradian menos calor al ambiente, pudiendo así ayudar a disminuir el calentamiento global que esta afectando a la población mundial.

Siendo el ZnO una cerámica de interés internacional, existen un sin número de grupos de investigación interesados en trabajar con este material y dispuestos a colaborar con países en vías de desarrollo. Este es el caso del grupo del Dr. Fernando Ponce PhD. Investigador principal de la facultad de Física y Astronomía de ¿Arizona State University¿ (ASU), y del Dr, Guillermo Solórzano Investigador Principal de la ¿Pontificia Unversidade Católica de Rio de Janeiro¿, quienes están dispuestos a colaborar con este proyecto realizando la caracterización del material sintetizado en el UPS en los equipos de propiedad de las respectivas instituciones educativas y a cargo de sus grupos de investigación, además proporcionarán los artículos científicos que se requieran, y parte del equipo puesto que existen piezas no se diseñan ni construyen en el país.

Ediciones continuas de este proyecto pueden generar fondos de apoyo internacional orientados a la implementación de un Laboratorio de Caracterización de Materiales. El Laboratorio de Caracterización de Materiales en el futuro servirá para el desarrollo y crecimiento del grupo de investigación, y se plantea que una parte de su presupuesto este autofinanciado por medio de prestación de servicios externos orientado a diferentes tipos de industrias, ya que el equipo que se plantea adquirir tiene usos variados y sirve para casi todo tipo de materiales, incluyendo cerámicos, polímeros y metales.

## 11. INFORMACIÓN DE COFINANCIADORES (en caso de que existieran)

NOMBRE O RAZÓN SOCIAL :	Fernando ponce
REPRESENTANTE LEGAL :	
DIRECCION :	Arizona 852871504
PAGINA WEB :	
E-MAIL :	
TIPO :	Privado