UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE ZINC DOPADO CON ALUMINIO PARA LA CONSTRUCCIÓN DE DISPOSITIVOS LED.

PRESENTA:

LIC. EN TECNOLOGÍA ITARI SÁNCHEZ GONZÁLEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, noviembre de 2022

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE ZINC DOPADO CON ALUMINIO PARA LA CONSTRUCCIÓN DE DISPOSITIVOS LED.

No. de Folio: 03-96536-QMT-19-061

PRESENTA:

LIC. EN TECNOLOGÍA ITARI SÁNCHEZ GONZÁLEZ

DR. ALEJANDRO VÁZQUEZ DIMAS Director de tesis

DR. BORIS KHARISOV Co-Director Interno DR. SERGIO A. OBREGÓN ALFARO Co-Director Externo

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, noviembre de 2022

OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE ZINC DOPADO CON ALUMINIO PARA

LA CONSTRUCCIÓN DE DISPOSITIVOS LED.

Comité de Tesis

DR. ALEJANDRO VÁZQUEZ DIMAS Presidente

DR. ISRAEL ALEJANDRO LÓPEZ HERNÁNDEZ Secretario

DR. LUIS CARLOS TORRES GONZÁLEZ Vocal

DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS Sub-Directora de Posgrado

A DIOS Y A MI FAMILIA.

Agradezco a mi asesor, el Dr. Alejandro Vázquez Dimas por su dirección, enseñanzas y apoyo a lo largo de este proyecto.

Agradezco a mis sínodos, el Dr. Israel Alejandro López Hernández y el Dr. Luis Carlos Torres González por su apoyo y aportaciones de gran valor durante las revisiones del proyecto.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca proporcionada; la cual me brindó la oportunidad de poder realizar este posgrado en ciencias.

Agradezco a la Universidad Autónoma de Nuevo León por su excelente formación y por el basto conocimiento adquirido dentro de este programa.

TABLA DE CONTENIDO

Agradecimientos	5		
TABLA DE CONTENIDO	6		
ÍNDICE DE TABLAS	8		
ÍNDICE DE FIGURAS	9		
Resumen	10		
1. INTRODUCCIÓN	11		
1.1 Defectos en un sólido cristalino.	16		
1.2 Propiedades de los materiales semiconductores	18		
1.3 Clasificación de semiconductores.	19		
1.3.1 Semiconductor intrínseco	19		
1.3.2. Semiconductor extrínseco	20		
1.4 Efectos de dopaje en un semiconductor	22		
1.5 Diodos de unión p-n	23		
1.5.1. Propiedades de equilibrio de un diodo de unión p-n	23		
1.6. Diodos de heterouniones p-n	25		
1.7 Diodos emisores de luz (LEDs)	26		
1.8 Transiciones electrónicas			
1.9 Fotoluminiscencia	33		
1.9.1. Energía de excitación.	37		
1.9.2. Espectro fotoluminiscente.	38		
1.9.3. Señales fotoluminiscentes	39		
1.9.4. Fotoluminiscencia de ZnO:Al	42		
2. Justificación	45		
2. ANTECEDENTES	47		
2.1 Hipótesis	54		
2.2 OBJETIVO GENERAL 5			
2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 5			
2.4 Metas	55		

2	MATERIALES Y MÉTODOS	56
3	Resultados y Discusión	59
4	CONCLUSIONES	73
5	Referencias	75

Tabla 1. Matriz experimental utilizada durante el proyecto.	58
Tabla 2. Longitud de onda de emisión máxima de las muestras analizadas por PL.	66
Tabla 3. Cálculo de band gap del ZnO obtenido a partir del espectro de PL.	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura general de un dispositivo LED.	12
Figura 2. Defectos estructurales.	17
Figura 3. Modelo de enlaces covalentes para un semiconductor de silicio intrínseco y	
extrínseco respectivamente.	21
Figura 4. Diagrama esquemático de un diodo de unión p-n.	24
Figura 5. Transiciones electrónicas posibles que conllevan a la recombinación radiativ	'a en un
semiconductor.	29
Figura 6. Doble hetero estructura.	30
Figura 7. Chip de LED en base metálica.	31
Figura 8. Estructura reflectora del LED.	31
Figura 9. LED comercial.	32
Figura 10. Configuración básica de un equipo de PL.	36
Figura 11. Caminos de recombinación radiativa.	41
Figura 12. Difracción de R-X de los depósitos correspondientes a las muestras Zn 30, Z	'n 60, Zn
30 - HMTA y Zn 60 - HMTA.	59
Figura 13. Difracción de R-X de los depósitos correspondientes a las muestras Zn 30, Z	'n 60, Zn
30 - HMTA, y Zn 60 - HMTA.	61
Figura 14. Fotoluminiscencia de las muestras obtenidas de Zn 30 – 2T, Zn 30 – HMTA	– 2T, Zn
30 – 1T y Zn 30 – HMTA – 1T. *2T: Pretratamiento térmico de 10 minutos a 175 °C seg	uido de
tratamiento de calcinación a 450 °C durante 1 h. *1T: Sólo un proceso.	64
Figura 16. Espectro UV-vis DRS de las muestras Zn 30 y Zn 30 HMTA. Inserto: gráfico o	le Tauc y
estimación de E _g .	68
Figura 17. Imágenes de SEM de la muestra Zn 30 a magnificaciones de (a) 5000X y (b)	25000X.
	70

RESUMEN

Itari Sánchez González Universidad Autónoma de Nuevo León Facultad de Ciencias Químicas	Fecha de Graduación: Noviembre 2022	
Título del Estudio:	OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE ZINC DOPADO CON ALUMINIO PARA LA CONSTRUCCIÓN DE DISPOSITIVOS LED.	
Número de páginas: 80	Candidata para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Química de los Materiales.	
Área de Estudio: Nanotecnología.		

Propósito y Método del Estudio: Diversos materiales semiconductores empleados en la fabricación de LEDs (del inglés *light-emitting diode*, diodo emisor de luz) presentan un gran campo de estudio y tienen diversas conformaciones tales como óxidos, nitruros y sulfuros con propiedades ópticas interesantes. El óxido de zinc es un semiconductor fotoluminiscente que muestra emisiones activas en las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético debido a la presencia de defectos en su estructura cristalina. Por otro lado, los hidróxidos dobles laminares son estructuras compuestas por láminas positivas, balanceadas con interláminas cargadas negativamente los cuales han ganado una atención considerable debido al uso de cationes múltiples en su estructura, así como el intercambio de iones y composiciones ajustables. En el presente trabajo se sinterizaron hidróxidos dobles laminares como una estrategia dopante para obtener oxido de zinc dopado con aluminio con el fin de mejorar la fotoluminiscencia (PL) del material semiconductor y evaluarlo en el uso de dispositivos LED.

Contribuciones y conclusiones: Se logró la formación de hidróxidos dobles laminares para realizar la síntesis de óxido de zinc dopado con aluminio. Se obtuvo una fotoluminiscencia del semiconductor con emisiones en el espectro visible para el color azul y verde utilizando un tratamiento térmico a 450°C durante 1 h en comparación con el uso de un tratamiento térmico previo. Se corroboró que la PL aumenta cuando existe una mayor presencia de defectos en la red y se obtuvo una energía de band gap de 3.23 eV para la muestra de Zn 30 - 1T.

FIRMA DEL ASESOR:

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la alta demanda de energía se ha convertido globalmente en uno de los principales temas de atención. Por lo cual, se ha visto incrementada la investigación científica sobre el mejoramiento en la eficiencia y uso de energía. La eficiencia energética consiste en opciones tangibles disponibles para mejorar el desempeño de las tecnologías existentes, englobando plantas industriales, así como también los sistemas de producción, tomando siempre en cuenta la sustentabilidad de los procesos.¹

De acuerdo con la Secretaría de Energía de México, el mercado de los sistemas de iluminación basado en tecnología LED (del inglés *light-emitting diode*, diodo emisor de luz) presenta actualmente un crecimiento exponencial en el país, ya que se considera una tecnología de alta eficiencia por su bajo consumo de energía.² El sector energético correspondiente a la iluminación ocupa el 15% del consumo eléctrico en el sector doméstico y el 28% en zonas industriales, comerciales o proveedoras de servicios. Por lo que el ahorro mensual que se produce cambiando las luminarias por sistemas eficientes beneficiaría al país respecto a su crecimiento económico, pues habría menores costos por la producción de energía eléctrica y se reduciría de forma gradual el impacto que se genera al medio ambiente por la quema de hidrocarburos.² Por lo que la búsqueda de mejoras en las tecnologías LED es de suma importancia.

Los LED son dispositivos a base de opto-semiconductores que convierten la energía eléctrica en energía fotónica y tienen la ventaja de ser de bajo costo y tienen un tiempo

de vida largo. Su principio de operación consiste en la inducción de un voltaje el cual hace que la barrera de potencial disminuya causando la unión hueco-electrón. Este movimiento resulta en una recombinación hueco-electrón la cual emite luz. Además, el uso de materiales nanoestructurados permite una mayor eficiencia en dicho proceso. Sin embargo, ocurren dos tipos de recombinación donde una emite energía lumínica y la otra emite calor.³

A continuación, en la Figura 1 se muestra la estructura general de un LED.



Figura 1. Estructura general de un dispositivo LED.

Los materiales semiconductores empleados en la construcción de dispositivos LED ocupan un amplio campo de estudio y tienen diversas conformaciones tales como óxidos, nitruros y sulfuros que presentan propiedades ópticas interesantes. El ZnO siendo un material semiconductor altamente utilizado tanto en la industria como en la investigación, se sintetiza mediante procesos tales como crecimiento molecular epitaxial,⁴ pulverización catódica,⁵ deposición por láser pulsado,⁶ deposición química por vapor,⁷ rocío pirolítico⁸ y sol-gel por mencionar algunas.⁹

El óxido de zinc (ZnO) que presenta la fase hexagonal wurtzita como fase más estable y común, es un semiconductor tipo n, por lo cual presenta una mayoría de portadores de carga negativos y presenta una energía de banda prohibida amplia de 3.37 eV. Su uso se ha expandido debido a la flexibilidad de sus aplicaciones tales como optoelectrónicas, fotovoltaicas y piezoeléctricas por mencionar algunas.¹⁰

La fotoluminiscencia del ZnO muestra zonas activas emisoras en la región del ultravioleta y en la región visible; específicamente en el verde,¹¹ rojo¹² y azul,¹³ las cuales se deben a la presencia de defectos en la estructura cristalina del material.

Cuando estas transiciones energéticas tienen lugar, la emisión del exceso de energía se da en la región del espectro visible. Sin embargo, para ser considerado en el campo de las aplicaciones, al momento de su emisión debe presentar una alta intensidad. Esta condición se puede lograr mediante el dopado de las estructuras de óxido de zinc para incrementar la intensidad de emisión de luz a cierta longitud de onda debido a la formación de defectos en la red.¹⁴

Además, algunos elementos pueden ser utilizados como dopantes en el ZnO para lograr la presencia de emisiones en la región visible tales como tierras raras,¹⁵ indio,¹⁶ galio,¹⁷

magnesio,¹⁸ cobre¹⁹ y aluminio,¹⁰ siendo este último una buena opción debido a su bajo costo y por la mejora de la emisión luminiscente.

Las tierras raras tales como Ce, Tb, Sm y Eu tienen propiedades atractivas para una buena luminiscencia en el espectro visible. En el caso del Eu es un dopante común debido a su emisión en el color rojo dentro del espectro visible. Sin embargo, el uso de estos elementos requiere un tratamiento térmico extra, a altas temperaturas, una vez terminada la síntesis para una luminiscencia efectiva²⁰. Todos estos elementos, tanto tierras raras como metales utilizados como agentes dopantes, se presentan en relaciones de 3:1 y 2:1 de óxido de zinc y agente dopante respectivamente.

Los hidróxidos dobles laminares (*LDH* por sus siglas en inglés *layered double hydroxides*) conocidos también como hidrotalcitas o arreglos aniónicos, presentan una estructura de red que está compuesta por láminas cargadas positivamente y son balanceadas con interláminas de aniones y moléculas de agua.²¹

Debido a la presencia de cationes metálicos divalentes y trivalentes en su estructura, en el presente trabajo se propone la obtención del ZnO dopado con aluminio mediante la síntesis de LDHs, los cuales presentan la siguiente fórmula general:

$$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_{2}](A^{m-})_{x/m} \cdot nH_{2}O,$$

donde $M^{2+} = Mg^{2+}$, Zn^{2+} , Ni^{2+} , etc.; $M^{3+} = Al^{3+}$, Cr^{3+} , Ga^{3+} , etc.; $y A^{m-}$ representa aniones tales como NO_3^{-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , entre otros. Los valores típicos de *x* van desde 0.17 a 0.33. Diversas conformaciones de los LDHs han atraído gran atención debido a la amplia variedad de elementos y iones que se pueden incorporar a esta estructura laminar y alcanzar novedosas propiedades físicas y químicas.²²

En su proceso de síntesis se involucra la nucleación y crecimiento de la capa del hidróxido metálico realizando una mezcla de solución acuosa conteniendo las sales precursoras de dos o más iones metálicos y una solución base con el anión deseado. Permitiendo así la formación de láminas nanométricas, lo que favorece la obtención de materiales nanoestructurados. Además, cabe mencionar que los cationes en la mayoría de los LDHs están distribuidos de manera homogénea después de un tratamiento térmico adecuado.²³

Es por esto que se propone el uso de los hidróxidos dobles laminares como una estrategia dopante para obtener ZnO:Al el cual proveerá al material con una emisión en el espectro visible. Esto permitirá realizar el dopado de las redes de óxido de zinc con aluminio para analizar el desempeño del material en la emisión de luz utilizando un sustrato de aluminio metálico. Los defectos o imperfecciones se encuentran en todos los sólidos cristalinos. De hecho, la existencia de dichos defectos tiene un profundo y muy importante efecto en las propiedades físicas del cristal, lo cual es particularmente cierto en los materiales semiconductores.

En general, los defectos pueden ser divididos en dos grandes categorías: los defectos dinámicos los cuales se refiere a los fonones, electrones y huecos. Y la otra clase de defectos conocidos como estacionarios donde se incluyen los defectos puntuales (vacancias, intersticios o impurezas), defectos de línea (dislocaciones) y defectos de superficie (fronteras de grano). Estos defectos estacionarios afectan al material semiconductor en sus propiedades electrónicas, ópticas y físicas.

Específicamente, al tener la presencia de un defecto puntual como es el caso de una impureza, estas discontinuidades en la red pueden involucrar uno o más átomos. Estas imperfecciones pueden ser generados en el material mediante el movimiento de los átomos al ganar energía por calentamiento, durante el manejo o procesado del material, así como también por realizar dopaje con impurezas intencionalmente a través de una aleación. En la **Figura 2** se muestra gráficamente la afectación de una red de material

cualquiera al introducir, ya sea intencional o accidentalmente, átomos ajenos a esta.



Figura 2. Defectos estructurales.

1.2 Propiedades de los materiales semiconductores

El hecho de que la conductividad eléctrica de un semiconductor pueda ser cambiada en varios ordenes de magnitud a través de la incorporación de impurezas, ha hecho de este tipo de material uno de los más intrigantes, y únicos dentro de los sólidos cristalinos, con un alto potencial de aplicaciones.

A bajas temperaturas, un semiconductor puro puede volverse un material aislante ya que su banda de valencia está totalmente llena de electrones de valencia y la banda de conducción está completamente vacía. Sin embargo, conforme la temperatura se ve incrementada, una fracción de los electrones de valencia son excitados hacia la banda de conducción mediante energía térmica y, por lo tanto, se crean huecos en la banda de valencia. Como resultado, la conductividad eléctrica incrementará rápidamente conforme aumenta la temperatura.

Dicho esto, en un material semiconductor la conducción eléctrica se atribuye a ambos portadores de cargas: electrones y huecos.

En general, los semiconductores pueden ser divididos en dos categorías: el semiconductor puro sin dopaje, también llamado semiconductor intrínseco, y el semiconductor dopado también llamado semiconductor extrínseco.

La conducción eléctrica de un semiconductor intrínseco se debe a la presencia de huecos y electrones, mientras que para uno extrínseco se debe principalmente a electrones o huecos, dependiendo si dicho material es dopado con impurezas que pueden donar o recibir electrones, respectivamente.

1.3.1 Semiconductor intrínseco

Un semiconductor puede ser considerado como intrínseco si su densidad de cargas térmicas es mucho mayor que la densidad de impurezas residuales o su dopado.

A una temperatura de 0 K, un semiconductor se puede comportar como un material aislante debido a que, en dicho estado, las bandas de conducción se encuentran totalmente vacías y la banda de valencia está llena. En estas condiciones, al tener un incremento de temperatura algunos de los electrones de la banda de valencia son excitados y promovidos a la banda de conducción mediante energía térmica; dejando atrás el mismo número de huecos en la banda de valencia. De manera que, la densidad de cargas intrínsecas puede ser expresada de la siguiente manera

$$n_i = n_0 = p_0$$

Donde n_0 y p_0 denotan el equilibrio entre las densidades de electrones y huecos, respectivamente.

En los semiconductores intrínsecos con una energía de banda prohibida en el orden de 1 eV o más alta, la densidad intrínseca de cargas es usualmente pequeña a bajas temperaturas (T < 100 K). Dicho esto, como resultado, la resistividad para estos semiconductores intrínsecos se espera que sea muy alta a bajas temperaturas. Esto se cumple para los casos de Si, InP, GaAs y otra grande gama de semiconductores.

1.3.2. Semiconductor extrínseco

Una impureza dopante que provee un electrón extra por cada átomo de impureza al semiconductor huésped, es llamado impureza de donante superficial. Por lo tanto, los elementos del grupo V de la tabla periódica son generalmente referidos como impurezas de donante superficial para los semiconductores elementales del grupo IV tales como Si y Ge.

La **Figura 3** muestra la sustitución de un átomo de silicio por un elemento del grupo V tales como fósforo, arsénico o antimonio. En este caso, un electrón extra de un átomo del grupo V es añadido a la red de silicio. Debido a que este electrón extra está enlazado al átomo impuro sustitucional con energía de ionización, puede ser fácilmente excitado hacia la banda de conducción mediante energía térmica y, por lo tanto, contribuye a los electrones libres en la banda de conducción a 300 K. Si la conducción eléctrica es debido a los electrones, entonces se tiene un semiconductor tipo n.

Si un elemento del grupo III es introducido a un semiconductor elemental del grupo IV, entonces habrá una deficiencia de un electrón para cada átomo huésped reemplazado por un átomo de impureza del grupo III, dejando atrás un espacio vacío o la creación de un hueco en la banda de valencia. En este caso, el proceso de conducción se lleva a cabo por medio de huecos en la banda de valencia y el semiconductor es llamado tipo p, tal como se muestra en la **Figura 3** analizando el semiconductor extrínseco.

Los elementos del grupo III incluyendo el boro, galio y aluminio son impurezas comunes utilizadas para dopar y producir dopados tipo p en los semiconductores. Por lo tanto, los elementos del grupo III son impurezas de aceptor superficial.



Figura 3. Modelo de enlaces covalentes para un semiconductor de silicio intrínseco y extrínseco respectivamente.

La conductividad eléctrica de un semiconductor puede ser modificada varios ordenes de magnitud simplemente por añadir impurezas aceptoras o impurezas donantes superficiales. Sin embargo, cuando la densidad de dopado es mayor a 10¹⁹ cm⁻³ en el caso de silicio y germanio, los materiales se vuelven degenerados, es decir, tiende a actuar más como un conductor que como un semiconductor y por lo tanto se ven modificadas las propiedades físicas del semiconductor resultante.

Los fuertes efectos de dopaje en un semiconductor degenerado incluyen el agrandamiento del nivel de impurezas superficiales en la banda prohibida desde un nivel discreto a una banda de impurezas, la contracción de la energía de banda prohibida, la formación de una cola de banda en los límites de banda de valencia y conducción y la distorsión de la función de densidad de estados. Todos estos fenómenos son conocidos como los fuertes efectos de dopaje en un semiconductor degenerado. Un diodo de unión p-n puede ser fabricado dopando el material semiconductor con impurezas de tipo opuesto, es decir, impurezas aceptoras o donantes para formar las regiones n y p del diodo. Si una unión p-n es formada en el mismo semiconductor, es llamado diodo p-n de homo unión. Por el otro lado, si una unión p-n es formada utilizando dos materiales semiconductores con distintas bandas de energía prohibida y con impurezas de dopaje opuestas, entonces se refiere a un diodo p-n de heterounión.

La unión p-n tiene un rol muy importante siendo ésta la estructura básica para la fabricación de una amplia gama de dispositivos electrónicos y fotónicos.

1.5.1. Propiedades de equilibrio de un diodo de unión p-n

Un diodo de unión p-n se forma cuando una impureza dopante opuesta, por ejemplo, una impureza donante o aceptora es introducida en una región del semiconductor utilizando técnicas de crecimiento tales como difusión térmica, implantación de iones o crecimiento epitaxial.

Como ejemplo, un diodo de unión p-n puede ser formado cuando una impureza de tipo p tales como boro, aluminio o galio son introducido en un sustrato de silicio tipo n mediante procesos como difusión térmica o implantación de iones. Por el otro lado, un diodo de unión tipo n-p de silicio es formado cuando una impureza tipo n tales como fósforo o arsénico son introducidas en un sustrato de silicio tipo p.

El dopado de impurezas tipo n llamado también impureza donadora; es debido a que contribuye con un electrón extra a la red de silicio, mientras que un dopaje de impurezas tipo p también llamado impureza aceptora; se debe a que proveerá un hueco extra a la red de silicio.

Para los compuestos semiconductores del grupo III-V tales como GaAs, InP, InGaAs y AlGaAs, una unión tipo p-n puede ser sintetizada mediante técnicas tales como epitaxia en fase líquida (LPE), epitaxia en fase vapor (VPE), deposición química de vapor organometálica (MOCVD) y crecimiento epitaxial de haz molecular (MBE).



Figura 4. Diagrama esquemático de un diodo de unión p-n.

Un diodo de heterounión p-n puede ser sintetizado utilizando dos semiconductores con distintas energías de banda prohibida o "band gap" y con dopaje de impurezas opuestas. Algunos ejemplos de diodos con heterouniones p-n son estructuras tales como Ge/GaAs, Si/SiGe y AlGaAs/GaAs.

Los diodos de heterounión ofrecen una amplia variedad de importantes aplicaciones para diodos láser, diodos emisores de luz (LEDs), fotodetectores, celdas solares, transistores de heterouniones bipolares (HBTs), láseres de puntos cuánticos, etc.

De acuerdo con los avances más recientes, mediante las técnicas como MOCVD y MBE es posible sintetizar semiconductores de compuestos de elementos pertenecientes a los grupos III-V con estructuras de heterounión de una gran calidad, con alrededor de 100 Å de espesor o menor en caso de puntos cuánticos. Los dispositivos fotónicos contemplan una amplia variedad de aplicaciones dentro de las comunicaciones ópticas, transmisión de datos, sensores e imagenología óptica etc.

Según avances recientes, los semiconductores del grupo III-V han permitido que estas aplicaciones se vuelvan una realidad. Como resultado, han sido desarrollados dispositivos LED, moduladores y fotodetectores utilizando este tipo de semiconductores para una amplia gama de aplicaciones comerciales.²⁴

Los LEDs son diodos con uniones p-n sintetizados de semiconductores de elementos de los grupos III-V y II-VI que emiten luz incoherente (longitudes de onda superpuestas que suman o restan sus intensidades) bajo condiciones de polarización directa; mientras que los diodos láser son diodos de unión p-n con densidades de dopaje más altas que emiten luz coherente para su uso en comunicaciones de fibra óptica, transmisión de datos, impresoras láser, CDs y DVDs. En adición, tienen un alto desempeño, bajo costo y fiabilidad. Otra ventaja de los LEDs es su compatibilidad con los dispositivos electrónicos modernos, así como el incremento en las aplicaciones para los dispositivos visuales. Baja potencia, bajo voltaje de operación, tamaños pequeños y larga vida útil son sólo algunas de las características positivas de los LEDs.

Dependiendo de la complejidad de las tareas visuales, los LEDs son utilizados desde lámparas de estado sólido, hasta comunicaciones ópticas. Los LEDs acoplados con fotodiodos de silicio pueden ser utilizados como un interruptor ópticamente aislado, así

como en elementos de sensado. Con la tecnología emergente y la reducción de costos, las características de estos dispositivos son cada vez más utilizados en la industria óptica y electrónica.

El mecanismo básico de un LED involucra la emisión espontánea de fotones mediante la recombinación de pares de hueco-electrón, los cuales convierten la energía eléctrica en energía óptica de radiación. Algunos LEDs fabricados con elementos tales como GaN, AlGaInP, GaAs contienen un espectro de emisión desde el ultravioleta (UV), visible (violeta, azul, verde, amarillo, ámbar y rojo) hasta el rango espectral de infrarrojo cercano).

Las emisiones como blanco, azul, amarillo, rojo y verde ultrabrillantes han sido desarrollados utilizando sistemas compuestos por GaN y AlGaInP para una amplia variedad de aplicaciones comerciales tales como señales de tráfico, luces automotrices y lámparas de estado sólido para uso doméstico.

La **Figura 5** muestra las posibles transiciones electrónicas de un semiconductor debido a las excitaciones externas. Estas transiciones pueden llevar a los procesos radiativos o no radiativos, los cuales incluyen (a) banda de conducción a estados aceptores, (b) estados aceptores a banda de valencia, (c) donadores a estados aceptores (emisión de pares), (d) banda de conducción a banda de valencia (emisión intrínseca) (e) cargas calientes o emisión avalancha y (f) transición intrabanda. Para una luminiscencia eficiente en un material, la transición radiativa usualmente domina sobre el proceso no radiativo. En un semiconductor de band gap directo tal como GaAs, la emisión de radiación óptica es principalmente debido a la recombinación de banda a banda como se muestra en el inciso (d) en la **Figura 5**.



Figura 5. Transiciones electrónicas posibles que conllevan a la recombinación radiativa en un semiconductor.

Los chips de LEDs son manufacturados comenzando por una oblea que internamente contiene las uniones p-n las cuales son generalmente producidos por procesos como crecimiento epitaxial líquido o de vapor. Estas uniones p-n pueden ser del mismo material; sin embargo, al utilizar distintos tipos de material como ya lo hemos mencionado, es posible crear LEDs con una alta eficiencia de emisión. Por ejemplo, en estructuras de GaAs donde la capa activa se encuentra en estructura de sándwich entre capas revestidas de GaAlAs, ambas capas p y n se encuentran en una hetero unión, a lo que llamamos doble hetero estructura (DH). En este tipo de estructura los electrones y huecos introducidos son confinados en un estado altamente denso de hetero barreras tal como se muestra en la **Figura 6** donde los electrones y huecos tienen una alta probabilidad de recombinarse de modo que la eficiencia de emisión será alta.



Figura 6. Doble hetero estructura.

Inmediatamente, la capa de oro es depositado por vapor en las superficies superior e inferior de la oblea del LED y son sujetas a altas temperaturas para formar aleaciones que provean un contacto óhmico entre el oro y el semiconductor. Los electrodos en el chip que se encuentra en la superficie superior son entonces devastados, dejando solamente las secciones mínimas requeridas para extraer luz con alta eficiencia.

Los chips de LEDs son generalmente unidos a una base de metal chapada en oro o plata y eléctricamente conectados por cable de oro a los conductores de alambre. Para protección, el cable de oro es entonces recubierto con resina y el paquete sellado con un capuchón. La **Figura 7** muestra el chip del LED montado en una base metálica.



Figura 7. Chip de LED en base metálica.

Para mejorar la potencia radiante, algunos LEDs utilizan una base metálica con un área cóncava la cual sirve de reflector y el chip LED es montado en dicha área como se muestra en la **Figura 8**.



Figura 8. Estructura reflectora del LED.

De modo que, comercialmente, encontramos los LEDs con una estructura mostrada en la Figura 9.



Figura 9. LED comercial.

La fotoluminiscencia (PL) se refiere a la emisión espontánea de luz de un material bajo excitación óptica. La energía de excitación y la intensidad se deben a distintas regiones de excitación, así como distintas concentraciones en una muestra.

Los resultados obtenidos de un estudio de PL pueden ser utilizados para realizar caracterizaciones eléctricas y es una prueba extremadamente sensible y selectiva de estados electrónicos discretos.

Algunas características del espectro de emisión pueden ser utilizadas para identificar interfases, superficies, así como la presencia de impurezas. La intensidad de una señal fotoluminiscente provee información de la calidad de las superficies e interfases.²⁵

La técnica de fotoluminiscencia es no destructiva ya que la técnica requiere de muy poca manipulación o control en las condiciones ambientales. Así mismo; es un estudio que puede ser medido en un corto tiempo lo cual lo hace fundamental para la caracterización de procesos que suceden muy rápido. Sin embargo, la limitante fundamental de este estudio es su confiabilidad al presentarse eventos radiativos. Los materiales con baja eficiencia radiativa, tales como semiconductores de baja calidad o con un band gap indirecta, y la identificación de sus impurezas y defectos de estado los cuales dependen de su actividad óptica, por lo que es necesario comprobar resultados con base en más evidencias.²⁶

Actualmente, el desarrollo de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos son en su mayoría, basados en sistemas multicapa con el propósito de hacerlos más pequeños, más rápidos y eficientes. La principal razón por el uso de estructuras multicapa es para modificar la energía potencial de electrones y huecos en las interfases de un dado material. Debido a que los sucesos que se presentan en la interfase tienden a dominar el comportamiento de los fenómenos de excitación en este tipo de hetero estructuras, el desempeño de muchos dispositivos microelectrónicos es limitado por la naturaleza de dichas hetero uniones.²⁷

En adición, la presencia de defectos e impurezas en las interfases provee al material en cuestión de nuevos estados de energía para huecos y electrones, por lo cual su movimiento, tiempo de vida y energía de transición se ven afectados.

En un material, al incidir luz de cierta longitud de onda con una energía suficiente, los fotones son absorbidos y las excitaciones electrónicas tienen lugar. Eventualmente, estas excitaciones tienden a relajarse y los electrones regresan a su estado basal. En caso de que la relajación radiativa ocurra, la luz emitida es a lo que llamamos fotoluminiscencia. Esta luz puede ser recolectada para analizar la información de este material foto excitado. La intensidad de la fotoluminiscencia registrada nos brinda una medición de tasas de recombinaciones radiativas y no radiativas. Así mismo, dicha variación incluida con parámetros externos como temperatura y voltaje aplicado pueden ser utilizados para caracterizar estados electrónicos y bandas de interés.

El fenómeno de fotoluminiscencia depende de la naturaleza de la excitación óptica. Esta energía de excitación tiene efecto sobre el primer estado inicial foto excitado y determinará la profundidad de penetración de la luz incidente. La señal fotoluminiscente dependerá de la densidad de los electrones foto excitados y por otro lado, la intensidad del haz incidente puede ser ajustado para tener un mejor control sobre este parámetro. Cabe mencionar que cuando el material a estudiar presenta una variación en su calidad o varía físicamente en su estructura, la señal obtenida de fotoluminiscencia cambiará según la posición desde la cual este siendo analizada.

Debido a que la señal de fotoluminiscencia es originada relativamente cercana a la superficie, esta técnica es utilizada como una herramienta importante para la caracterización de superficies. Esto se debe a la particular sensibilidad a los estados electrónicos discretos de una muestra; los cuales se encuentran cerca de las superficies e interfases. La distribución de energía y la densidad de estados en la interfase pueden ser estudiados por medio de la intensidad de una señal fotoluminiscente. En ejemplo, la presencia de adsorbatos en la superficie altera la intensidad de la señal fotoluminiscente. Cuando estos estados funcionan como trampas, la profundidad de la trampa puede ser determinada mediante observaciones de activación térmica en fotoluminiscencia dependiente de temperatura.²⁷

La instrumentación requerida para un estudio de fotoluminiscencia son una fuente óptica y un espectrofotómetro. Una configuración típica de un equipo PL se muestra a continuación en la **Figura 10.**



Figura 10. Configuración básica de un equipo de PL.
La absorción de un material depende fuertemente de la energía de la luz incidente. Enfocándose en el análisis de superficies, es útil describir esta absorción dependiente de la longitud de onda por medio de una profundidad de penetración la cual es una medida del espesor de la capa que se encuentra siendo analizada.

En semiconductores de band gap directa, la penetración de excitación se encuentra en el orden de 1 micrómetro. La difusión de las cargas foto excitadas puede variar ampliamente, pero es típicamente en el rango de 1-10 micrómetros. Por lo tanto, la técnica de PL es muy sensible a los efectos superficiales. En los semiconductores de band gap indirecta, la absorción es más débil y la luz penetra con mayor profundidad en la muestra. Por lo tanto, la técnica de PL es dominada por la recombinación en bulto.

La intensidad del haz incidente cumple un papel muy crítico que es el de controlar la densidad de los electrones y huecos foto excitados. Cuando la densidad de carga es baja, la medición es dominada por un defecto discreto y sitios de impureza en las interfaces, así como a lo largo del material en bulto.

Las transiciones ópticas proveen un acceso directo a los niveles de energía estructural de un sistema. Los fotones de una energía particular que son absorbidos o emitidos por una muestra brindan evidencia de estados electrónicos que difieren por esa energía en el material. La absorción es un buen ejemplo de toda la estructura de bandas del sistema debido a que dichas bandas tienen una densidad de estados relativamente alta. Por otro lado, la emisión fotoluminiscente tiende a favorecer los estados bajos y dispersos debido a que las cargas foto excitadas rápidamente vienen acompañadas de una termólisis a través de las bandas y pequeños espacios dentro de los niveles más bajos disponibles.

Esta característica hace a la técnica de PL particularmente efectiva en el análisis de interfases donde los defectos discretos y los estados de impureza se encuentran de manera abundante. Si el estado es radiativo, este generará señales únicas en el espectro de fotoluminiscencia. Por lo tanto, esta medida es muy sensible y selectiva para tales estados.

Por otro lado, aparte de identificar estados discretos, las posiciones de las señales de PL pueden ser utilizadas para evaluar la composición de las aleaciones de semiconductores. En este caso, la energía del borde de banda de emisión esta correlacionada con la composición del band gap de la aleación. Esta aplicación es sumamente útil en análisis de interfases donde la inter-difusión atómica lleva a una interfase de aleación. Las interfases de aleación pueden formar pozos o barreras estrechas las cuales tienen un

impacto en el comportamiento de las cargas en la hetero unión. Dicha evidencia de pozos y barreras es comúnmente encontrada en un espectro de PL.

Algunas otras características como el ancho de las señales y sus divisiones proveen información importante sobre las interfases. Debido a que estos sistemas son muy sensibles a la rugosidad, fluctuaciones tan pequeñas como una capa monoatómica pueden alterar la energía de confinamiento de cargas considerablemente. Cuando el espesor de los pozos cuánticos varía sustancialmente en la región estudiada de la muestra, un ensanchamiento general en el espectro de PL puede ser observado. En muestras con interfases de más alta calidad, la variación en el espesor de los pozos cuánticos es limitada y la recombinación en las distintas regiones da a lugar una señal angosta y bien definida en el espectro fotoluminiscente.

1.9.3. Señales fotoluminiscentes

En un material cristalino en bulto, la simetría traslacional lleva a la formación de bandas de energía electrónica. Los defectos y las impurezas rompen la periodicidad de la red y modifican la estructura de banda local. Esta modificación usualmente puede ser caracterizada por un nivel de energía discreto que se encuentra en el band gap. Dependiendo del defecto o impureza, el estado actúa como un donante o un aceptor de exceso de electrones en el cristal. Los electrones o huecos son atraídos hacia el exceso o deficiencia de la carga local debido al núcleo de la impureza o defecto y el enlazamiento Coulomb toma lugar.²⁸

Cuando la temperatura es suficientemente baja, los portadores de carga se quedarán atrapados en estos estados. Si estos portadores se recombinan radiativamente, la energía de la luz emitida puede ser analizada para determinar el nivel de energía del defecto o la impureza. Este tipo de recombinaciones se aprecian en la **Figura 11** donde (a) banda a banda; (b) donante a banda de valencia; (c) banda de conducción a aceptor. (d) Recombinación no radiativa por medio de un estado intermediario.

Banda de conducción



Banda de valencia

Figura 11. Caminos de recombinación radiativa.

El dopaje químico tiene una gran influencia sobre las propiedades ópticas y electrónicas del óxido de zinc. Por lo tanto, el control de defectos dentro de la estructura de ZnO es vital para lograr la implementación de aplicaciones viables.

Las películas de ZnO dopadas son de una gran importancia tecnológica debido a su gran potencial para varios tipos de aplicaciones tales como electrodos conductores transparentes, capas dieléctricas o dispositivos espintrónicos. Entre estos, debido a la alta conductividad y una transmitancia óptica buena, las películas de ZnO:Al han atraído una atención considerable.²⁹

El ZnO sin dopaje, usualmente contiene varios defectos intrínsecos tales como vacancias de Zn, Zn intersticial, vacancias de O, O intersticial y antisitio de O (O_{Zn}). Estos defectos intrínsecos forman niveles aceptores o donadores en el band gap que afectan de una manera importante las propiedades luminiscentes del ZnO. Al introducir un dopante extrínseco, como es el caso del Al, el ambiente de defectos cambia; ya sea que el átomo de Al sustituya el átomo de zinc ocupe un sitio intersticial. Por lo tanto, es importante investigar este efecto de dopaje en las propiedades luminiscentes del ZnO:Al.³⁰

Se han observado bandas luminiscentes en el espectro de PL a 380 nm y una emisión en el rango visible desde 450 a 640 nm con un pico localizado en el rango del color amarillo con una temperatura de calcinado entre 400 – 750 °C. En una temperatura fija, la emisión UV presenta un corrimiento hacia el azul y se deteriora con el agregado de Al como

dopante. En adición, la emisión ancha en el espectro visible es suprimida al dopar con aluminio. Por el otro lado, la temperatura de calcinado incrementa en cierta concentración de dopaje, la emisión ultravioleta y la emisión de UV-Visible. Mientras que la temperatura de calcinación incrementa hasta 850 °C, la emisión visible es mejorada y se comienza a observar una emisión en el color violeta en el rango de 400 – 450 nm.²⁶

Las emisiones con una señal característica aproximadamente a 380 nm pueden ser atribuidas a la emisión de excitones. El corrimiento hacia el color azul de la señal UV, puede deberse al ensanchamiento de la energía de banda prohibida conocido como el corrimiento de Moss-Burstein. Por otro lado, el debilitamiento de la emisión UV es posiblemente atribuida a la baja cristalinidad debido a la adición de Al. El incremento en la señal de UV-Visible aunado a temperaturas altas de calcinación como 750 °C resulta de reducir la concentración de defectos estructurales.³¹

Generalmente, el ZnO exhibe dos bandas en el espectro visible centradas en 510 – 540 nm (emisión verde) y 600-640 nm (emisión amarilla) atribuidas a vacancias de oxígeno y oxígeno intersticial respectivamente. Cuando una impureza de Al reemplaza un átomo de Zn en la red, el exceso de oxígeno se introducirá como oxígeno intersticial debido a la necesidad de equilibrio de cargas. Así mismo, se puede concluir que se producirán más intersticios de oxígeno incrementando la concentración de dopaje con Al. Este oxígeno intersticial da pie a un nivel aceptor que presenta una emisión amarilla; resultando en un corrimiento de la emisión verde hacia el color rojo. Cabe resaltar que, según lo reportado, las emisiones violetas en el rango de 400-450 nm

aparece cuando se tienen temperaturas de calcinado de 850 °C. Sin embargo, el caso de estudio de las emisiones violetas aún no es muy claro.²⁶

Debido a la alta demanda de energía actual, es necesario investigar y encontrar alternativas en los métodos de síntesis de materiales actuales los cuales provean una buena eficiencia. Específicamente en el área de energía, donde el uso de luz artificial representa el 20% en el consumo de electricidad a escala global de acuerdo con estimaciones de la Agencia Internacional de Energía, se indica que utilizando luminarias basadas en diodos emisores de luz (LED) se podría proveer alrededor del 50% de ahorro global de energía en luz de interiores y hasta un 70% en luz de exterior. Por lo que es de gran importancia proponer nuevos métodos de síntesis de materiales semiconductores, en este caso siendo el óxido de zinc dopado con aluminio para atribuir una vía sencilla, económica y con pocos requerimientos de uso de energía al ser sintetizado mediante el uso de hidróxidos dobles laminares.

Los reportes sobre el uso de ZnO dopado con aluminio para su aplicación en la construcción de dispositivos LED, demuestran que debido a la presencia de aluminio se incrementa la PL. Además, típicamente la síntesis de dicho material se ha llevado a cabo mediante el método de sol-gel y utilizando las técnicas de recubrimiento por giro y recubrimiento por inmersión. Por otro lado, la síntesis de LDH es una estrategia que puede ser empleada para obtener dopajes homogéneos, la cual ha sido reportada partiendo tanto de placas de óxido de aluminio como aluminio metálico pero enfocada a aplicaciones diferentes a la construcción de dispositivos LED. Sin embargo, dichas

publicaciones resaltan la importancia del uso de aditivos tanto como estabilizadores, como fuente extra de iones aluminio.

En el presente proyecto proponemos la obtención de recubrimientos de óxido de zinc mediante la síntesis de hidróxidos dobles laminares utilizando un sustrato metálico de aluminio para posteriormente realizar diversas variaciones en la concentración de los agentes precursores, así como también del aluminio y agente estabilizador que se utilizará para evaluar el desempeño del material en su posible aplicación en materiales LED. El aluminio es comúnmente utilizado con el ZnO. Es depositado para obtener una baja resistencia electrónica en los contactos electrónicos, optoelectrónicos y dispositivos microelectro-mecánicos (MEMS). Es de suma importancia la calidad del aluminio ya que las propiedades eléctricas y ópticas del material son afectadas por la rugosidad que se genere al ser depositado; ya que la interfaz del Al con el ZnO es la responsable por el desempeño electrónico del material.³²

En el trabajo realizado por Sandeep y colaboradores, llevan a cabo la caracterización de películas delgadas tanto óptica como estructuralmente de óxido de zinc dopado con aluminio. Con la finalidad de buscar su aplicación en LEDs, emplean el método de sol-gel y deposición mediante recubrimiento por giro y obtuvieron una eficiencia de emisión en el color azul de 22.8% en comparación con la película de óxido de zinc sin aluminio con 10.8%. En su metodología emplearon acetato de zinc dihidratado (Zn (CH₃COO)₂·2H₂O), 2-metoxietanol y etanolamina como precursor de zinc, solvente y agente estabilizador respectivamente. El cloruro de aluminio hexahidratado (AlCl₃·6H₂O) fue utilizado como precursor y agente dopante de aluminio. La molaridad y relación del solvente con el agente estabilizador fue de 0.3 M y 1:2 respectivamente.

Posteriormente, la solución se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 2 h. El sol obtenido se filtró y se utilizó para la deposición de la película en un sustrato de vidrio mediante recubrimiento por giro con 4,000 rpm. Asimismo, las películas fueron sometidas a un precalentamiento a 200 °C durante 10 min y se prosiguió con su caracterización. Los cálculos colorimétricos que obtuvieron comprobaron que la pureza del color azul emitido por este material realizando un análisis mediante el diagrama *CIE* fue del 96% lo cual lo hace altamente prometedor para su uso en equipos portátiles para la generación de luz blanca.¹⁴

De la misma manera, en un trabajo similar realizado por Muhammad y colaboradores realizaron una película por sol-gel utilizando la técnica de recubrimiento por inmersión de óxido de zinc dopado con aluminio donde obtuvieron una morfología con distribución homogénea, el tamaño de grano se vio reducido por el aluminio. Se obtuvo una mayor área superficial debido a la disminución del tamaño del cristal el cual fue calculado mediante la técnica de difracción de rayos X, donde se obtuvo un tamaño de 19.9 nm para el ZnO puro y de 15.2 y 9 nm con el 2 y 6% en peso de Al respectivamente. Por otro lado, la banda prohibida mostró un estrechamiento de 3.44 a 3.06 eV, mejorando sus propiedades ópticas. Durante su metodología utilizaron acetato de zinc dihidratado y cloruro de aluminio hexahidratado a 0.3 M. El medio de reacción fue etanol y utilizaron dietanolamina como agente estabilizador. La relación de precursor y dietanolamina fue de 1:1. Posteriormente se agitó la solución durante 2 h a temperatura ambiente.³³

Se han reportado LDHs dopados con terbio para una larga duración de la luminiscencia en aplicaciones avanzadas tales como ensayos de inmunofluorescencia. Sin embargo, en el caso del Te y Eu presentan coeficientes de extinción bajos y como resultado, la excitación del ion metálico central es ineficiente y requiere del uso extra de cromóforos para un mejor desempeño.³⁴

En particular, los LDHs de Zn-Al presentan una banda prohibida en la región del ultravioleta entre 350-400 nm,³⁵ presentándolo como un material con potencial para su dopaje con elementos de tierras raras y iones metálicos de transición. En 2017 Cho y colaboradores reportaron la síntesis de LDHs de ZnAl dopados con Eu. Para ello utilizaron un sustrato de silicio con recubrimiento de Al₂O₃ sumergido en una solución conteniendo una mezcla de iones Zn²⁺ y Eu³⁺, mientras que el Al³⁺ fue extraído del depósito de Al₂O₃, además emplearon hexametilentetramina como estabilizante. Lograron la obtención de láminas de LDH depositadas sobre el sustrato, las cuales mostraron una emisión fotoluminiscente (PL) en el espectro visible.¹⁵

De manera similar Wang y colaboradores reportaron la obtención de LDHs de ZnAl sobre sustratos de aluminio. Para dicho procedimiento sumergieron placas de aluminio en una solución de nitrato de zinc y ajustaron el pH con hidróxido de sodio (NaOH), para después someter la mezcla a un tratamiento hidrotermal durante 240 minutos. En dicho reporte, la única fuente de aluminio fue el sustrato, sin embargo, los resultados mostraron una disminución del contenido de aluminio conforme transcurre la reacción, lo cual podría evitarse adicionando una fuente adicional de aluminio.³⁶

Suárez M. y colaboradores sintetizaron materiales fotocatalíticos a base de hidróxidos dobles laminares calcinados mediante la técnica de coprecipitación y tratamientos térmicos subsecuentes. La metodología consistió en el uso de Zn(NO₃)₂6H₂O y Al(NO₃)₃9H₂O como precursores metálicos. La urea fue utilizada como el agente para la precipitación en una relación molar de 3/1 respecto a las sales precursoras o nitratos para obtener una mejor cristalinidad y mayor control en el tamaño de partícula del material. La solución acuosa que

contenía los precursores fue preparada utilizando una proporción de Zn/Al = 3 y posteriormente la urea fue añadida lentamente en exceso bajo agitación continua.

Posteriormente la solución fue colocada en reflujo a 90°C durante 36 h. Al finalizar, el material fue lavado utilizando agua bidestilada, filtrado y secado a 100°C durante 12 h utilizando una tasa de calentamiento de 1 °C por minuto. Como resultado, se obtuvo la fase hexagonal de ZnO y se obtuvo ZnAl₂O₄ y Zn₆Al₂O₉ dependiendo de la temperatura de calcinación utilizada (400, 500, 600 y 700 °C). Dichos materiales mostraron actividad fotocatalítica en la reacción de producción de hidrógeno mediante la disociación de moléculas de agua en la presencia de luz UV. Se observó que conforme aumentaba la temperatura de calcinación, la energía de banda prohibida o band gap disminuía. Los mejores resultados de reacción se obtuvieron con la temperatura de calcinación de 600 °C

Gailing Huang y colaboradores sintetizaron hidróxidos dobles laminares de Zn-Al vía hidrotermal para la remoción de colorantes. Se utilizó Zn(NO₃)₂6H₂O 2 mM, Al(NO₃)₃9H₂O 1 mM y una solución 7 mM de urea disueltos en una solución de 200 ml de agua destilada. La solución fue calentada y hervida con agitación magnética continua durante 24 h. Los sólidos obtenidos fueron colectados por filtración, lavados y secados a 70 °C durante 3 h. Los hidróxidos dobles laminares de Zn-Al fueron sintetizados en agua-n-BuOH y las concentraciones de agua/n-BuOH fueron 3 y 0.3 respectivamente. Estas muestras fueron calcinadas a 400 °C durante 4 h para producir el óxido doble laminar. Se obtuvieron morfologías de flor con aniones de CO_3^{2-} intercalados en la inter-lámina de LDH, así como de "rocas sedimentarias" con aniones de NO_3^- intercaladas en la inter-lámina de LDH para la concentración de 3 y 0.3 M respectivamente. La muestra con concentración de 3 mostró una mejor eficiencia al momento de la adsorción de colorantes debido a su mayor área superficial y su máxima capacidad de adsorción fue de 1540 mg/g.³⁸

De manera similar, Guo y colaboradores sintetizaron estructuras jerárquicas de hidróxidos dobles laminares de ZnAl/Al(OH)₃ para la remoción de colorantes mediante la técnica de sol-gel. La síntesis experimental consistió en un radio molar de Zn/Al = 0.50, añadiendo 2.41 g de AlCl₃6H₂O y 0.68 g de ZnCl₂ disueltos en 3.46 ml de agua desionizada y 1.44 ml de alcohol etílico bajo agitación continua. Posteriormente 0.135 g de óxido de polietileno (PEO) como un aditivo para la separación de fases fue añadido en la solución. Después de agitar durante 90 minutos, 3.38 ml de óxido de propileno (PO) como potenciador de gelación fue agregado lentamente. La solución homogénea resultante fue transferida a un contenedor y fue mantenida a 45 °C para la gelación. Estos geles fueron envejecidos a 45 °C durante 36 h y finalmente secados y calcinados a 500 °C durante 2 h. El material obtenido mostró una cinética de adsorción rápida para colorantes aniónicos, así como una alta capacidad de adsorción de 2348.3 mg/g. Estas estructuras mostraron una excelente reciclabilidad, así como una eficiencia de remoción de 80.2% después de 5 ciclos de uso.³⁹

Marques S. y colaboradores sintetizaron LDHs de ZnAl donde su metodología consistió en la preparación de una solución 1 M de Na_2CO_3 y las soluciones precursoras de Zn(NO_3)₂·6H₂O y Al(NO_3)·9H₂O 0.67 y 0.33 M respectivamente. La solución precursora fue añadida gradualmente a la solución de Na_2CO_3 manteniendo el control del pH en 10.5

agregando NaOH con una concentración de 2 M. Dicha solución se mantuvo en agitación durante 3 h a temperatura ambiente. El precipitado obtenido fue lavado con agua destilada y secado a 80 °C durante 12 h. Como resultado de su investigación utilizando este material como adsorbente, presentó una capacidad de adsorción de 129.3 mg/g presentándolo como una buena alternativa para la recuperación de eluyentes con altos contenidos de sales y fenoles, así como una reusabilidad de cuatro ciclos.⁴⁰

Tang y colaboradores sintetizaron LDH de ZnAl para su uso como recubrimiento en aleaciones de magnesio. Mediante la técnica de hidrotermal, las láminas de magnesio fueron inmersas en una solución de NaOH 2 M. Se utilizó Zn(NO₃)₂6H₂O 0.1 M y 0.05 M de Al(NO₃)₃9H₂O disueltos en agua desionizada en una atmósfera de nitrógeno. Se agregó NaOH 2 M a un pH de 10 y estas láminas de magnesio fueron transferidas a una autoclave de teflón y calentadas a una temperatura de 393 K durante 12 h. Al terminar la reacción, las láminas de Mg fueron lavadas con agua desionizada y secadas con aire caliente.

Se llevaron a cabo diversas reacciones de intercalación de aniones por lo cual, como resultado, se concluyó que las láminas de ZnAl al tener presencia de iones cloruro, pueden reducir la penetración de dichos iones en un ambiente corrosivo y eficientemente retardar la corrosión. Las láminas con aniones intercalados de PO_4^{3-} , MoO_4^{2-} y VO_4^{3-} pueden disminuir el efecto de la corrosión liberando aniones ubicados en las interláminas como inhibidores de corrosión y de esta manera absorber los iones cloruros. De tal manera que la resistencia a la corrosión con los LDH conteniendo aniones fue mayor que los LDH de ZnAl por sí solos.⁴¹

Zhu y colaboradores sintetizaron LDHs de Mg-Zn-Al como una película protectora superhidrofóbica. En su método de síntesis emplearon una relación de Zn-Al 50% en peso cada uno. Las muestras aleadas de AZ31 en la superficie se limpiaron con NaOH 0.1 M durante 120 segundos a temperatura ambiente. Posteriormente las muestras fueron colocadas en una autoclave de acero inoxidable con revestimiento de teflón conteniendo una solución de NaNO₃ 0.3 M. La síntesis de la película de LDH se realizó en autoclave mediante un proceso hidrotermal a 393.15 K durante 24 h. Las muestras fueron posteriormente lavadas con agua y etanol en ultrasonido y secadas al aire.

El recubrimiento funcionó como una capa protectora para el sustrato de Magnesio de forma mecánica y anticorrosiva. La alta resistencia a la corrosión del LDH super hidrofóbico resultó de una combinación entre su hidrofobicidad, el efecto de barrera y la capacidad de los LDH para atrapar moléculas de cloruros aparte de la excelente pasivación de la superficie de Zn-Al de la aleación AZ31.⁴²

Debido a la gran versatilidad en el uso de los hidróxidos dobles laminares, en este proyecto se propone la obtención de recubrimientos nanoestructurados de óxido de zinc dopado con aluminio mediante la síntesis de hidróxidos dobles laminares empleando aditivos como la hexametilentetramina en relación 1:1 con la sal precursora de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Las nanoestructuras de óxido de zinc dopado con aluminio obtenidas a partir de recubrimientos de hidróxidos dobles laminares de Zn-Al sobre aluminio metálico presentan propiedades foto-físicas que permiten su aplicación en la construcción de dispositivos LED.

2.2 OBJETIVO GENERAL

Obtener nanoestructuras de óxido de zinc dopado con aluminio a partir de recubrimientos de hidróxidos dobles laminares de Zn-Al sobre aluminio metálico y evaluar su potencial aplicación en la construcción de dispositivos LED.

2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener recubrimientos nanoestructurados de LDHs de Zn-Al utilizando Al metálico como sustrato sin el uso de aditivos.
- Obtener recubrimientos nanoestructurados de LDHs de Zn-Al utilizando Al metálico como sustrato añadiendo hexametilentetramina.
- Transformar los LDHs de Zn-Al en recubrimientos nanoestructurados de ZnO:Al.
- Caracterizar los recubrimientos mediante DRX, FT-IR, UV-Visible, SEM y PL.
- Evaluar su potencial aplicación para la construcción de dispositivos LED.

- i. Desarrollar conocimiento en el campo de la Química de los Materiales.
- Difundir los resultados obtenidos en un congreso internacional en modalidad oral o póster.
- iii. Obtener el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

Los reactivos utilizados durante la síntesis fueron nitrato de zinc hexahidratado Zn(NO₃)₂·6H₂O (Sigma Aldrich, pureza \geq 98%) y hexametilentetramina (CH₂)₆N₄ (Sigma Aldrich, pureza \geq 99.0%) a las concentraciones de 30 y 60 mM, respectivamente. Además, se empleó hidróxido de sodio (NaOH) (Sigma Aldrich, pureza \geq 98%) 0.5 M.

Los equipos utilizados para la caracterización de las muestras fueron: equipo de Difracción de RX "Bruker D2 Phaser" ubicado en el Laboratorio de Materiales II, equipo de fotoluminiscencia "Perkin-Elmer LS 55 Spectrometer". Todos los anteriores ubicados en la Facultad de Ciencias Químicas. Además, se empleó el equipo SEM "JEOL JSM 6490LV" ubicado en el Instituto de Ingeniería Civil y FE-SEM "JEOL JSM 7600F" ubicado en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT). Y el equipo "UV-Vis ThermoScientific Evolution 220" ubicado en la Facultad de ciencias Físico Matemáticas, así como un equipo utilizado para el tratamiento térmico "Thermo Scientific – Thermolyne Muffle Furnaces" ubicado en el Laboratorio de Nanociencias y Nanotecnología ubicado en el Centro de Investigación en Biotecnología y Nanotecnología, Apodaca.

Durante la síntesis experimental, un sustrato de aluminio metálico de 3 cm x 0.8 cm previamente pulido, fue inmerso en una solución de nitrato de zinc y hexametilentetramina como agente aditivo durante la síntesis. Se realizó la variación de las concentraciones molares para las cuatro distintas muestras propuestas las cuales se muestran en la **Tabla 1**.

En cada una de las inmersiones se agregaron 5 mL de NaOH a un pH ajustado de 12 y 4 mL de la solución precursora de zinc, teniendo un volumen total de 9 mL por cada síntesis. Cada una de las muestras se dejó reposar en la solución a 35 °C durante 24 h. Posteriormente se sometieron a un proceso de sonicado durante 10 minutos en agua destilada a una temperatura ambiente de 25 °C y una vez retiradas, se dejaron secar al aire.

Para el tratamiento térmico de las muestras, se consideraron dos rutas diferentes de modo que se pudiera comparar la implementación de un pretratamiento térmico previo a la calcinación. Por lo cual, se sometieron las muestras a un pretratamiento de 175 °C durante 10 minutos previo a la calcinación siguiendo la metodología de Vijayaprasath.⁴³ Asimismo se realizó la comparación con las muestras de un solo tratamiento térmico correspondiente a la calcinación a 450 °C durante 1 h.

La metodología se muestra gráficamente en la Figura 12.

Muestra	Zn (NO ₃) ₂ 6H ₂ O		(CH₂) ₆ N₄	
	30 mM	60 mM	30 mM	60 mM
1	x			
2		X		
3	x		X	
4		X		X

Tabla 1. Matriz experimental utilizada durante el proyecto.



Figura 12. Metodología empleada durante la síntesis de LDH Zn-Al y ZnO-Al.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de las caracterizaciones por DR-X, espectroscopía IR y SEM obtenidos de las muestras de estudio en fase de hidróxidos dobles laminares.

En la **Figura 13** se presenta el difractograma obtenido de las muestras Zn 30, Zn 60, Zn 30 – HMTA y Zn 60 – HMTA.



Figura 13. Difracción de R-X de los depósitos correspondientes a las muestras Zn 30, Zn 60, Zn 30 - HMTA y Zn 60 - HMTA.

En la **Figura 13** correspondiente a DR-X, las señales de difracción más notorias son las familias de planos (111), (200), (220) y (331) correspondientes al sustrato metálico de aluminio. Sin embargo, es conveniente discutir el área entre 5° y 35° en 2 theta debido a la aparición de diversas señales de difracción.

En la **Figura 14**, graficada desde 5° a 35° en 2 theta, se muestran tres reflexiones correspondientes a los planos (003), (006), y (015) debido a la presencia de una estructura laminar característica de LDH.

Como se puede apreciar, la muestra que presentó una mayor cristalinidad fue la correspondiente a Zn 60 mM utilizando HMTA como agente aditivo durante la síntesis.

Cabe resaltar, que las muestras restantes también presentaron señales de difracción en las mismas familias de planos, sin embargo, las señales no se encuentran bien definidas. Este hecho puede deberse al espesor de las muestras y al sustrato de aluminio causando una señal de ruido durante el estudio en cuestión.



Figura 14. Difracción de R-X de los depósitos correspondientes a las muestras Zn 30, Zn 60, Zn 30 -HMTA, y Zn 60 - HMTA.



Figura 15. Microscopia electrónica de barrido de los depósitos correspondientes a: a) Zn 30, b) Zn 60, c) Zn 30 - HMTA y d) Zn 60 - HMTA.

En la **Figura 15**, las imágenes por microscopía electrónica de barrido muestran las diferentes morfologías obtenidas de las muestras a) Zn 30, b) Zn 60, c) Zn 30 – HMTA y d) Zn 60 – HMTA durante la síntesis. Se observa una estructura con morfología laminar, la cual es característica de los LDH. Además, en las muestras a), c) y d) se presentan dichas estructuras homogéneamente a lo largo de la muestra. Por otro lado, la muestra b) presenta estructuras de láminas aglomeradas sin embargo de una manera no homogénea en el depósito. Cabe mencionar que el tiempo de crecimiento para estas estructuras varía según las condiciones de síntesis. Por ejemplo, en la muestra c) podemos observar la presencia de láminas y así mismo se observan también morfologías de tipo hilo las cuales son más pequeñas y se conectan entre ellas. Este tipo de estructuras representan el inicio del crecimiento de las láminas, sin embargo, por el tiempo de síntesis no fue posible un mayor envejecimiento en las muestras. Corroborando con la técnica de difracción de rayos X, en la muestra d) correspondiente a Zn 60 mM con HMTA como agente aditivo, se observan las láminas con mayor crecimiento en comparación con las síntesis anteriores y la mayor formación de estructuras.

Debido a que los estudios realizados durante la fase de hidróxidos dobles laminares, las muestras de Zn 30 y Zn 30 – HMTA (Figura 15 (a) y (c), respectivamente) mostraron la formación de un depósito más homogéneo de acuerdo con las micrografías obtenidas, estas fueron las que se seleccionaron para continuar con la investigación.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de la caracterización por PL de las muestras de estudio en fase de óxido de zinc después del proceso de calcinación.

En la **Figura 16** se aprecia el espectro obtenido mediante la técnica de fotoluminiscencia. Las muestras en cuestión fueron aquellas preparadas con la solución de $Zn(NO_3)_2$ 30 mM debido a que fueron las que presentaron un depósito más homogéneo durante la síntesis.



Figura 16. Fotoluminiscencia de las muestras obtenidas de Zn 30 – 2T, Zn 30 – HMTA – 2T, Zn 30 – 1T y Zn 30 – HMTA – 1T. *2T: Pretratamiento térmico de 10 minutos a 175 °C seguido de tratamiento de calcinación a 450 °C durante 1 h. *1T: Sólo un proceso.

Se analizó el efecto de dar una calcinación suave antes para observar si se presentaba una mejoría en la fotoluminiscencia. Como se observa en la leyenda del gráfico, 2T se refiere a que se le dio un pretratamiento a 175 °C durante 10 minutos a la muestra y posteriormente

sometida a la calcinación a 450 °C durante 1 hora. Por otro lado, 1T se refiere a que la muestra solamente se sometió al proceso de calcinado sin recibir un tratamiento térmico previo. Sin embargo, como se puede observar en la **Figura 16** la muestra con mayor emisión fue la que recibió solamente el tratamiento de calcinado. Por lo que se descartó el procedimiento de tratamientos térmicos previos. Esto probablemente pueda deberse a que un doble tratamiento térmico conduce a una estructura cristalina más ordenada, mientras que un solo tratamiento térmico podría conducir a un material con mayor cantidad de defectos. De cualquier manera, la DR-X proporcionará más información al respecto. Los espectros fotoluminiscentes fueron obtenidos a temperatura ambiente con una longitud de onda de excitación de 325 nm como fuente de luz.

Los espectros de fotoluminiscencia de los depósitos muestran la presencia de una señal de emisión la cual abarca desde el espectro ultravioleta hasta el rango visible. En la muestra Zn 30 – 1T, se observa una emisión ultravioleta aproximadamente a 383.5 nm y una amplia emisión en el espectro visible, específicamente en el color azul (450-495 nm) y en el color verde (495-535 nm). Asimismo, se observan algunas bandas en el espectro a las longitudes de onda de 416.5, 450.5 y 479 nm. Las emisiones presentadas por cada una de las muestras analizadas por PL se muestran a continuación en la **Tabla 2.**

Muestra	λ de emisión máxima (nm)	Señales secundarias (nm)
Zn 30 – 1T	Ultravioleta: 383.5.	416.5
	Azul: 450-495.	450.5
	Verde: 495 – 535.	479
Zn 30 – 2T	Ultravioleta – 382.5	421.5
	Corrimiento hacia el azul.	442.5
Zn 30 – HMTA – 1T	Ultravioleta – 382	422.5
	Corrimiento hacia el azul.	443
Zn 30 – HMTA – 2T	Ultravioleta – 382.5	421.5
	Corrimiento hacia el azul.	442.5

Tabla 2. Longitud de onda de emisión máxima de las muestras analizadas por PL.

Las muestras Zn 30 – HMTA – 2T, Zn 30 – 2T y Zn 30 – HMTA – 1T dejaron de emitir a los 500 nm a diferencia de la muestra Zn 30 – 1T la cual presentó emisión hasta los 535 nm aproximadamente. Por lo tanto, como se observa en el gráfico, la muestra con mayor fotoluminiscencia y que abarcó más longitudes de onda fue la de Zn 30 – 1T.

Los espectros UV-visible de reflectancia difusa de las muestras Zn 30 y Zn 30 – HMTA, calcinadas con un solo tratamiento térmico, fueron obtenidos como se ilustra en la **Figura 17**. En general, un espectro de absorción está relacionado con las transiciones energéticas de los estados de valencia llenos hacia los estados de conducción vacíos. En este caso, se observa que las muestras presentan valores de longitud de onda de inicio de absorción alrededor de los 350 nm, así como una pequeña absorción alrededor de los 600 nm, probablemente relacionada con la morfología y defectos superficiales en la muestra.

Con el fin de calcular la energía de banda prohibida (Eg) se utilizó el gráfico de Tauc (ver inserto en la **Figura 17**), el cual relaciona la energía (hv) con el término $(\alpha hv)^2$ para un semiconductor de transición directa como el ZnO. El término α se relaciona con la absorbancia (A) de la muestra de acuerdo con la igualdad α = 2.303*A. De tal manera que extrapolando la región lineal de alta energía hacía el eje horizontal podemos estimar el valor de Eg óptico. En este caso la muestra Zn 30 presentó un Eg = 3.31 eV, el cual es menor al valor reportado para el ZnO (3.37 eV) probablemente debido a los defectos cristalinos ocasionados por el método de síntesis, mismos que actúan como niveles energéticos intermedios entre la banda de valencia y la banda de conducción. Por otro lado, la muestra Zn 30 HMTA presentó un Eg = 3.61 eV, el cual es mayor al valor reportado en literatura. Este tipo de comportamiento puede explicarse mediante el efecto de relleno de banda de Moss-Burstein el cual explica un ensanchamiento del band gap cuando se tienen límites de absorción hacia energías más altas. Normalmente, el ZnO es un semiconductor de tipo n y el nivel de Fermi se encuentra dentro de la banda prohibida; por lo que puede que este nivel se encuentre en un nivel mayor debido al dopaje con aluminio; es decir, cuando se presenta un incremento en la concentración de portadores de carga.



Figura 17. Espectro UV-vis DRS de las muestras Zn 30 y Zn 30 HMTA. Inserto: gráfico de Tauc y estimación de Eg.

Las muestras Zn 30 y Zn 30 – HMTA, después del tratamiento térmico antes mencionado, fueron analizadas también mediante SEM para observar la morfología final de los recubrimientos. La **Figura 18** muestra micrografías representativas del material Zn 30, donde se aprecian nanoláminas de ZnO interconectadas, muy similar a lo observado en la Figura 15 (a), sin embargo, se puede apreciar la presencia de grietas probablemente ocasionadas por el proceso de sinterización durante el tratamiento térmico. Las micrografías de la muestra Zn 30 HMTA se presentan en la **Figura 19**. En comparación con la muestra Zn 30, en este caso se puede apreciar una mayor homogeneidad en el recubrimiento, así como la ausencia de grietas. Esto puede ser debido a que el depósito original era más homogéneo y por ende el proceso de sinterización no genera grietas visibles. Además, las nanoláminas obtenidas bajo estas condiciones presentan una morfología mejor definida, posiblemente consecuencia de una mayor cristalinidad.



Figura 12. Imágenes de SEM de la muestra Zn 30 a magnificaciones de (a) 5000X y (b) 25000X.



Figura 19. Imágenes de SEM de la muestra Zn 30 - HMTA a magnificaciones de (a) 5000X y (b) 25000X.

En la **Figura 20** se muestra el espectro de difracción de rayos X obtenido para las muestras Zn 30 y Zn 30 con HMTA y se anexa como referencia el PDF 36-1451 del óxido de zinc. Se observa que en el difractograma de Zn 30 – HMTA se tienen presentes los planos (100) y (101) correspondientes al óxido de zinc a diferencia del difractograma de la muestra Zn 30, donde estas señales no son apreciadas claramente. Esto corrobora que la muestra preparada con HMTA presenta mayor cristalinidad y, por ende, menos defectos cristalinos, mientras que la muestra preparada sin HMTA muestra una menor cristalinidad lo que conlleva a defectos cristalinos que favorecen las propiedades fotoluminiscentes.



Figura 20. Difractograma de muestras Zn 30 y Zn 30 - HMTA. Se muestran: a) Difractrograma obtenido, b) Sección aumento de 20 a 60 grados.

Con esto en cuenta, podemos verificar que, las estructuras de hidróxidos dobles laminares tienen una mejor formación utilizando hexametilentetramina como agente aditivo. Y por el lado contrario, al no observar los planos correspondientes al óxido de zinc en la muestra de Zn 30, se comprueba que la formación de los LDH es menos eficiente, pues el depósito es menos espeso lo que impide su apreciación por la técnica de difracción de rayos X. Un material con mayor cristalinidad y baja fotoluminiscencia puede ser un buen candidato para aplicaciones fotocatalíticas. Sin embargo, para los propósitos de este proyecto, donde se busca la aplicación fotoluminiscente, vemos que la muestra de Zn 30 es la que obtiene un mejor desempeño en emisión y muestra una menor cristalinidad que la muestra con HMTA. Esto se explica debido a la predominancia de defectos en la estructura cristalina, lo cual promueve con mayor facilidad las transiciones energéticas, y, por lo tanto, una mejor fotoluminiscencia.

Con los resultados anteriores, un trabajo a futuro sería la aplicación de estos depósitos dentro de una estructura tipo LED con fotoluminiscencia en los 320 nm.
- Los recubrimientos obtenidos con y sin el uso de HMTA como aditivo mostraron la formación de un depósito uniforme al ser analizados mediante microscopia electrónica de barrido.
- Se corroboró la obtención del hidróxido doble laminar debido a la presencia de las señales de difracción de rayos X en 12°, 23° y 34° correspondientes a los planos (003), (006) y (015), respectivamente.
- III. Se observó la formación de las láminas correspondientes al hidróxido doble laminar en las muestras de Zn 30, Zn 60, Zn 30 – HMTA y Zn 60 – HMTA mediante microscopia electrónica de barrido. En las muestras Zn 30 y Zn 30 – HMTA, el depósito fue más homogéneo.
- IV. La muestra de Zn 30 presentó una mayor fotoluminiscencia aparte de una amplia emisión en el espectro visible, específicamente en el color verde (495-535 nm) y en el color azul (450-495 nm), por lo que dicha muestra presenta propiedades adecuadas para ser empleada en la construcción de dispositivos optoelectrónicos.
- V. La energía de banda prohibida para la muestra Zn 30 se estimó en 3.31 eV, mientras que para la muestra Zn 30 HMTA se estimó en 3.61 eV. La diferencia entre ambos valores está relacionada con la menor cristalinidad y la presencia de defectos cristalinos en la muestra Zn 30.

- VI. Los depósitos obtenidos presentan una morfología de nanoláminas de ZnO interconectadas. Resultando en un depósito más homogéneo en la muestra Zn 30 HMTA.
- VII. Se comprobó mediante difracción de rayos X que utilizando HMTA como agente aditivo, se obtiene un material más cristalino y un depósito más espeso. Sin embargo, para el propósito de este proyecto, la muestra Zn 30 representa una mejor opción para aplicaciones fotoluminiscentes debido a la mayor presencia de defectos cristalinos y mayor posibilidad de transiciones energéticas.

5 REFERENCIAS

- Kluczek, A. An energy-led sustainability assessment of production systems An approach for improving energy efficiency performance. *Int. J. Prod. Econ.* 216, 190–203 (2019).
- 2. SENER. Estudio de mercado sobre diodos emisores de luz (LED'S). 76 (2015).
- Efimova, L. A. & Mirkina, A. B. Technical information at the Gomel glass plant. *Glas. Ceram.* 23, 503–504 (1966).
- Ku, C. S., Lee, H. Y., Huang, J. M. & Lin, C. M. Epitaxial growth of ZnO films at extremely low temperature by atomic layer deposition with interrupted flow. *Mater. Chem. Phys.* (2010) doi:10.1016/j.matchemphys.2009.12.028.
- Dave, P. Y., Patel, K. H., Chauhan, K. V., Chawla, A. K. & Rawal, S. K. Examination of Zinc Oxide Films Prepared by Magnetron Sputtering. *Procedia Technol.* (2016) doi:10.1016/j.protcy.2016.03.034.
- Gupta, V. & Sreenivas, K. Pulsed Laser Deposition of Zinc Oxide (ZnO). in *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures* (2006). doi:10.1016/B978-008044722-3/50004-X.
- Müller, R. *et al.* Chemical Vapor Deposition Growth of Zinc Oxide on Sapphire with Methane: Initial Crystal Formation Process. *Cryst. Growth Des.* (2019) doi:10.1021/acs.cgd.9b00181.

75

- 8. Krunks, M. & Mellikov, E. Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method. *Thin Solid Films* (1995) doi:10.1016/0040-6090(95)06893-7.
- 9. Bandaru, N. & Panda, E. Annealing induced transformation and enhancement in the electronic defect states of Al doped ZnO films and their correlation with the optoelectronic properties. *J. Alloys Compd.* **789**, 573–587 (2019).
- 10. Znaidi, L. *et al.* ZnO thin films synthesized by sol-gel process for photonic applications. in *Acta Physica Polonica A* (2012). doi:10.12693/APhysPolA.121.165.
- 11. Ye, J. D. *et al.* Correlation between green luminescence and morphology evolution of ZnO films. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* (2005) doi:10.1007/s00339-004-2996-0.
- 12. Willander, M. *et al.* Luminescence from zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices. *Materials (Basel).* (2010) doi:10.3390/ma3042643.
- Taunk, P. B., Das, R., Bisen, D. P. & Tamrakar, R. kumar. Structural characterization and photoluminescence properties of zinc oxide nano particles synthesized by chemical route method. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* (2015) doi:10.1016/j.jrras.2015.03.006.
- Sandeep, K. M., Bhat, S. & Dharmaprakash, S. M. Structural, optical, and LED characteristics of ZnO and Al doped ZnO thin films. *J. Phys. Chem. Solids* 104, 36–44 (2017).
- 15. Cho, D. K., Lee, S. S., Lim, J. S., Baek, S. H. & Park, I. K. Visible light-emission from Eudoped ZnAl layered-double hydroxide. *Ceram. Int.* **43**, 9686–9690 (2017).

- 16. Pál, E. & Dékány, I. Structural, optical and photoelectric properties of indium-doped zinc oxide nanoparticles prepared in dimethyl sulphoxide. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* (2008) doi:10.1016/j.colsurfa.2007.12.028.
- Ng, Z. N., Chan, K. Y., Low, C. Y., Kamaruddin, S. A. & Sahdan, M. Z. Al and Ga doped ZnO films prepared by a sol-gel spin coating technique. *Ceram. Int.* 41, S254–S258 (2015).
- Rouchdi, M., Salmani, E., Fares, B., Hassanain, N. & Mzerd, A. Synthesis and characteristics of Mg doped ZnO thin films: Experimental and ab-initio study. *Results Phys.* (2017) doi:10.1016/j.rinp.2017.01.023.
- 19. Sajjad, M. *et al.* Structural and optical properties of pure and copper doped zinc oxide nanoparticles. *Results Phys.* (2018) doi:10.1016/j.rinp.2018.04.010.
- 20. Jung, Y. II, Baek, S. H. & Park, I. K. Growth of Eu-doped ZnO nanorods on silicon substrate by low temperature hydrothermal method. *Thin Solid Films* **546**, 259–262 (2013).
- 21. Dutta, P., Auerbach, S. & Carrad, K. Handbook of Layered Materials. Handbook of Layered Materials (2004). doi:10.1201/9780203021354.
- 22. Wang, L., Li, C., Liu, M., Evans, D. G. & Duan, X. Large continuous, transparent and oriented self-supporting films of layered double hydroxides with tunable chemical composition. *Chem. Commun.* (2007) doi:10.1039/b613687g.
- 23. Xu, Z. P., Zhang, J., Adebajo, M. O., Zhang, H. & Zhou, C. Catalytic applications of

layered double hydroxides and derivatives. Appl. Clay Sci. 53, 139–150 (2011).

- Zhao, Y. *et al.* Enhanced light extraction of GaN-based light-emitting diodes with periodic textured SiO2 on Al-doped ZnO transparent conductive layer. *Chinese Phys. B* 25, 1–5 (2016).
- Photoluminescence (PL) techniques. in Springer Series in Optical Sciences (2016). doi:10.1007/978-3-319-42349-4_4.
- 26. Wang, M. *et al.* Optical and photoluminescent properties of sol-gel Al-doped ZnO thin films. *Mater. Lett.* **61**, 1118–1121 (2007).
- 27. Li, S. S. Semiconductor Physical Electronics. Semiconductor Physical Electronics (1993). doi:10.1007/978-1-4613-0489-0.
- Chen, H. *et al.* Enhanced mechanism investigation on violet-blue emission of ZnO films by incorporating Al and Zn to form ZnO-Al-Zn films. *Opt. Mater. (Amst).* 62, 505–511 (2016).
- 29. Muiva, C. M., Sathiaraj, T. S. & Maabong, K. Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications. *Ceram. Int.* (2011) doi:10.1016/j.ceramint.2010.09.042.
- 30. Hamelmann, F. U. Thin film zinc oxide deposited by CVD and PVD. in *Journal of Physics: Conference Series* (2016). doi:10.1088/1742-6596/764/1/012001.
- 31. Saw, K. G., Aznan, N. M., Yam, F. K., Ng, S. S. & Pung, S. Y. New insights on the

burstein-moss shift and band gap narrowing in indium-doped zinc oxide thin films. *PLoS One* (2015) doi:10.1371/journal.pone.0141180.

- Gao, Y. *et al.* Al Interaction with ZnO Surfaces. *J. Phys. Chem. C* 122, 17856–17864 (2018).
- 33. Islam, M. R., Rahman, M., Farhad, S. F. U. & Podder, J. Structural, optical and photocatalysis properties of sol–gel deposited Al-doped ZnO thin films. *Surfaces and Interfaces* **16**, 120–126 (2019).
- Gunawan, P. & Xu, R. Lanthanide-doped layered double hydroxides intercalated with sensitizing anions: Efficient energy transfer between host and guest layers. *J. Phys. Chem. C* 113, 17206–17214 (2009).
- 35. Xu, K., Zhang, Z., Chen, G. & Shen, J. Photoluminescence of colloids of pristine MgAl layered double hydroxides. *RSC Adv.* **4**, 19218–19220 (2014).
- 36. Wang, Y. *et al.* In-situ observation of the growth behavior of ZnAl layered double hydroxide film using EQCM. *Mater. Des.* **180**, 107952 (2019).
- 37. Suárez-Quezada, M., Romero-Ortiz, G., Samaniego-Benítez, J. E., Suárez, V. & Mantilla, A. H2 production by the water splitting reaction using photocatalysts derived from calcined ZnAl LDH. *Fuel* **240**, 262–269 (2019).
- 38. Huang, G. *et al.* Water–n-BuOH solvothermal synthesis of ZnAl–LDHs with different morphologies and its calcined product in efficient dyes removal. *J. Colloid Interface Sci.* **494**, 215–222 (2017).

- Guo, X., Yin, P. & Yang, H. Superb adsorption of organic dyes from aqueous solution on hierarchically porous composites constructed by ZnAI-LDH/AI(OH)3 nanosheets. *Microporous Mesoporous Mater.* 259, 123–133 (2018).
- 40. Marques, B. S. *et al.* Ca–Al, Ni–Al and Zn–Al LDH powders as efficient materials to treat synthetic effluents containing o-nitrophenol. *J. Alloys Compd.* (2020) doi:10.1016/j.jallcom.2020.155628.
- 41. Tang, Y. *et al.* A comparative study and optimization of corrosion resistance of ZnAl layered double hydroxides films intercalated with different anions on AZ31 Mg alloys. *Surf. Coatings Technol.* **358**, 594–603 (2019).
- 42. Zhu, Y. X., Song, G. L., Wu, P. P., Huang, J. F. & Zheng, D. J. A protective superhydrophobic Mg–Zn–Al LDH film on Surface-Alloyed Magnesium. *J. Alloys Compd.* (2021) doi:10.1016/j.jallcom.2020.157550.
- 43. Vijayaprasath, G., Murugan, R., Hayakawa, Y. & Ravi, G. Effect of aluminium doping on structural and optical properties of ZnO thin films by sol-gel method. *AIP Conf. Proc.* **1665**, (2015).