

Efecto de la concentración de NaOH en la fotoluminiscencia del ZnO dopado con Ca por síntesis hidrotermal

Garcés Patiño Luis Antonio^{1*}, Medina Velázquez Dulce Yolotzin¹, Oliva Uc Jorge Roberto²,
Rodríguez García Carlos Eduardo³

¹Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

²Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C., División de Materiales Avanzados, Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4ta Secc., San Luis Potosí, S.L.P., C.P. 78216, México.

³Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Edificio A Planta Alta, Unidad Camporredondo, Saltillo, Coahuila, C.P. 25020, México.

*Autor para correspondencia: al2202803069@azc.uam.mx

Recibido:

12/junio/2022

Aceptado:

30/diciembre/2022

Palabras clave:

Fotoluminiscencia,
ZnO:Ca,
NaOH

Keywords:

Photoluminescence,
ZnO:Ca,
NaOH

RESUMEN

El desarrollo de materiales fotoluminiscentes de bajo costo y amigables con el medio ambiente es de interés actual para producir dispositivos emisores de luz blanca más eficientes y económicos. En este sentido, reportamos las propiedades fotoluminiscentes de ZnO dopado con Ca (ZnO:Ca) obtenido por el método hidrotermal a distintas concentraciones molares (1, 5 y 7 M) de la solución de NaOH. Para evaluar el material, se caracterizó su estructura cristalina, morfología, propiedades ópticas y fotoluminiscentes. El ZnO:Ca fue excitado con luz UV (265 y 365 nm) y produjo emisiones azul, verde, amarilla, roja e infrarroja cercana (NIR). Los resultados de cromaticidad mostraron que el color de la emisión se puede sintonizar de azul a verde-amarillento y de blanco a amarillo-anaranjado al variar la molaridad y la longitud de onda de excitación. Esta característica de emisión multicolor del ZnO:Ca puede tener aplicaciones en dispositivos de iluminación de estado sólido para generación de luz blanca y de otros colores.

ABSTRACT

The development of low cost and environmentally friendly photoluminescent materials is of current interest to produce more efficient and economical white light emitting devices. In this sense, we report the photoluminescent properties of Ca-doped ZnO (ZnO:Ca) obtained by the hydrothermal method at different molar concentrations (1, 5 and 7 M) of the NaOH solution. To evaluate the material, its crystalline structure, morphology, optical and photoluminescent properties were characterized. The ZnO:Ca was excited with UV light (265 and 365 nm) and produced blue, green, yellow, red and near-infrared (NIR) emissions. The chromaticity results showed that the emission color can be tuned from blue to yellowish-green and from white to yellow-orange by varying the molarity and excitation wavelength. This multicolor emission characteristic of ZnO:Ca can have applications in solid-state lighting devices for generation of white and other colored light.

Introducción

La iluminación de estado sólido (SSL) es una tecnología con demanda creciente que ofrece una alternativa viable para el reemplazo de lámparas incandescentes y fluorescentes convencionales que son ineficientes y contaminantes (Cho et al., 2017). La producción de luz blanca por esta tecnología es particularmente prometedora dada su larga vida útil, alto brillo, bajo consumo y emisión de luz homogénea (Igoa et al., 2019). Una estrategia actual para la producción de luz blanca basada en SSL consiste en la combinación de un diodo emisor de luz (LED) que emite luz ultravioleta (UV) recubierto de materiales luminiscentes o fósforos que emiten en colores rojo, verde y azul, que de manera combinada generan luz blanca (Shur y Zukauskas, 2005). De aquí la importancia de producir materiales emisores de luz en estos colores que sean eficientes, baratos y ecológicos. A este respecto, el óxido de zinc (ZnO) es considerado uno de los mejores materiales luminiscentes dada su banda prohibida directa ancha (3.37 eV) y su elevada energía de enlace del excitón (60 meV) a temperatura ambiente, además, es de bajo costo, amigable con el medio ambiente y no tóxico (Özgür et al., 2005). Por esta razón, es un material prometedor dentro del desarrollo de dispositivos de SSL.

El espectro de fotoluminiscencia del ZnO a temperatura ambiente se caracteriza por dos bandas de emisión principales, la emisión en la región UV centrada en alrededor de los 380 nm atribuida a la recombinación de excitones libres y una banda ancha en la región visible, la cual está asociada a la presencia de defectos intrínsecos radiativos (Galdámez-Martinez et al., 2020; Raoufi, 2013). Las emisiones del ZnO en el espectro visible han causado gran interés y, por lo tanto, han sido ampliamente reportadas en la literatura (Rodnyi y Khodyuk, 2011; Özgür et al., 2005). En general, el ZnO presenta seis clases de defectos intrínsecos, estos son: vacancia de zinc (V_{Zn}), vacancia de oxígeno (V_O), zinc intersticial (Zn_i), oxígeno intersticial (O_i), zinc antisitio (Zn_o) y oxígeno antisitio (O_{Zn}). Estos defectos pueden existir en un estado neutro o en diferentes estados cargados y su concentración tiene un impacto directo en las intensidades de las emisiones visibles (Galdámez-Martinez, et al., 2020; Kumar et al., 2014).

Se sabe que la adición de dopantes puede alterar las propiedades fotoluminiscentes del ZnO al favorecer la producción de defectos y modificar la energía de su banda prohibida (Misra et al., 2021; Srivastava et al., 2014). Varios grupos han reportado el dopaje con calcio (Ca) para mejorar la fotoluminiscencia del ZnO especialmente en la región azul (Misra et al., 2021; Misra et al., 2009; Pradana et al., 2018; Srivastava et al., 2014;

Udayabhaskar et al., 2013). La emisión azul del ZnO es importante para el desarrollo de LED de luz azul y blanca de alta eficiencia y bajo costo (Gaffuri et al., 2021; Noor et al., 2015; Tsao et al., 2014).

Las propiedades eléctricas y ópticas del ZnO dependen en cierta medida de su estructura y la concentración de defectos, lo que hace que el método de síntesis sea un factor importante en su investigación (Das et al., 2015). Existen varios métodos para obtener ZnO con propiedades fotoluminiscentes sobresalientes; sin embargo, el método hidrotermal es el más simple, económico, ecológico y con baja temperatura de operación para obtener polvos de ZnO altamente cristalinos (Mohan et al., 2020; Xu et al., 2004). El uso de surfactantes en la síntesis hidrotermal del ZnO tiene una importante repercusión sobre su estructura, morfología y propiedades fotoluminiscentes (Li et al., 2020; Srivastava et al., 2012). En particular, el empleo de trietanolamina como surfactante durante la síntesis de nanopartículas de ZnO es útil para mejorar la emisión de azul, ya que este compuesto incrementa la producción de defectos intersticiales de zinc, que son responsables de la emisión de azul (Haque y Mahalakshmi, 2013; Oliva et al., 2015).

Diversos estudios indican que las concentraciones de precursores y surfactantes, la temperatura y tiempo de reacción, la concentración de la solución de NaOH y los valores de pH representan factores importantes que individual o conjuntamente afectan la estructura, la forma y las propiedades ópticas del ZnO (Chand et al., 2015; Koutu et al., 2016). Varios investigadores han sugerido que la concentración de NaOH desempeña un papel trascendente en la determinación de la morfología, el tamaño y la banda prohibida óptica de las nanoestructuras obtenidas (Anandhavelu y Thambidurai, 2011; Sonia et al., 2014).

Considerando todos los aspectos anteriores, en este trabajo sintetizamos ZnO dopado con Ca mediante el método hidrotermal y estudiamos sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y fotoluminiscentes a diferentes concentraciones molares de la solución de NaOH.

Metodología

Síntesis del ZnO dopado con Ca

Las muestras de polvo de óxido de zinc dopado con calcio (ZnO:Ca) se obtuvieron por el método hidrotermal. Se emplearon reactivos de grado analítico (adquiridos de Sigma-Aldrich) y se usaron tal cual se recibieron: acetato de zinc dihidratado ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $\geq 98\%$) y nitrato de calcio tetrahidratado ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $\geq 99.0\%$) fueron

usados como agentes precursores, trietanolamina (TEA, $C_6H_{15}NO_3$, $\geq 99.0\%$) como surfactante e hidróxido de sodio ($NaOH$, $\geq 98\%$) como agente precipitante. Además, se utilizaron etanol (C_2H_5OH , $\geq 99.5\%$), agua desionizada y agua destilada.

La solución principal se preparó agregando acetato de zinc, nitrato de calcio y TEA (relación en masa de 1.5:0.5:0.01) a una mezcla de agua desionizada y etanol (relación en volumen de 3:1) aplicando agitación vigorosa hasta obtener una solución homogénea. A continuación, se agregó por goteo lento una solución de $NaOH$ para inducir precipitación, bajo fuerte agitación (700 rpm) y a temperatura ambiente ($20^\circ C$). Luego, la solución se vertió en un autoclave a $100^\circ C$ por 4 h (bajo presión autógena). Posteriormente, el precipitado fue separado por centrifugación (4000 rpm), lavado con agua destilada y etanol, y secado al aire en una placa calefactora a $150^\circ C$ por 1 h. Finalmente, se obtuvo el polvo de $ZnO:Ca$ y se almacenó en viales para su posterior caracterización. Se prepararon tres muestras siguiendo el mismo procedimiento a 1, 5 y 7 M de la solución de $NaOH$. Las muestras se etiquetaron como $ZnO1M$, $ZnO5M$ y $ZnO7M$, respectivamente. La concentración de Ca fue de 25% mol para todas las muestras.

Caracterización estructural y morfológica

Para determinar la estructura cristalina de las muestras se realizó difracción de rayos X (XRD) con un difractómetro para polvos D8 Advance de Bruker con radiación monocromática $Cu-K\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Las mediciones se obtuvieron en el intervalo de 20° a 70° en 2θ a una tasa de escaneo de $0.2^\circ/s$. La morfología se investigó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio ambiental ESEM-Quanta 200 de FEI.

Caracterización óptica

Para identificar el efecto de la concentración molar de la solución de $NaOH$ en las propiedades ópticas de las muestras de $ZnO:Ca$, se emplearon la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y la espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis). Los espectros de FTIR se midieron con un espectrofotómetro Shimadzu IRTracer-100 por transmitancia en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . Los espectros de absorbancia se obtuvieron con un espectrofotómetro Cary Series UV-Vis-NIR de Agilent Technologies en un intervalo de 250 a 800 nm.

Caracterización fotoluminiscente

Los estudios de fotoluminiscencia (PL) fueron realizados con un fluorómetro modular Acton Spectra Pro marca

Princeton Instruments equipado con un monocromador de excitación SP-2300i, una lámpara de xenón de 75 W (Newport Oriel) y un monocromador de emisión SP-2500i unido a un fotomultiplicador R955 (Hamamatsu). Todas las mediciones de PL se realizaron a temperatura ambiente, en un intervalo de 400 a 800 nm y con dos longitudes de onda de excitación: 265 y 365 nm. Con los espectros de PL se obtuvieron los diagramas de cromaticidad CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) de todas las muestras a ambas excitaciones.

Resultados y discusión

Estructura y morfología

Los patrones de XRD de los polvos de $ZnO:Ca$ se presentan en la Figura 1. La muestra $ZnO1M$ exhibe los picos característicos de la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 80-0075 (Gupta et al., 2015), localizados en los ángulos 2θ (y correspondiente plano cristalográfico) de 31.8° (100), 34.4° (002), 36.2° (101), 47.5° (102), 56.6° (110), 62.8° (103), 66.3° (200), 67.9° (112) y 69° (201). Además, se observa un pico de poca intensidad en $2\theta \approx 29.4^\circ$, relacionado con la presencia de CaO (Udayabhaskar et al., 2013). En cambio, los patrones de XRD de las muestras $ZnO5M$ y $ZnO7M$ preparadas con mayores molaridades de la solución de $NaOH$ exhiben la formación de otras estructuras además del ZnO en fase wurtzita, como el hidróxido de zinc ($Zn(OH)_2$) (Ulum y Kurniawan, 2017; Wang et al., 2015) y el óxido de sodio (Na_2O) (Mao et al., 2015), que son fases secundarias resultantes posiblemente de la mayor molaridad del $NaOH$ y, a su vez, mayor concentración de iones OH^- disponibles durante la reacción hidrotermal para la obtención de estas muestras.

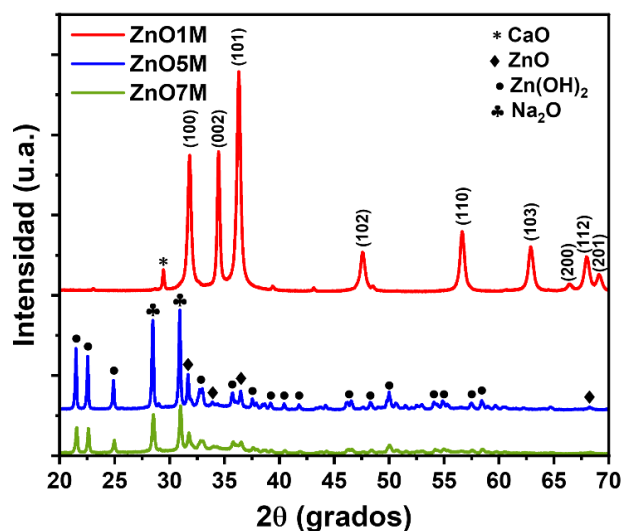


Figura 1. Patrones de XRD de las muestras de $ZnO:Ca$ preparadas con distintas molaridades de la solución de $NaOH$.

Las micrografías de SEM de las muestras se observan en la Figura 2. La muestra ZnO1M presenta morfología de partículas cuasi esféricas de tamaño promedio de 228 nm (Figura 2a). Es importante notar que existe un cambio evidente en la morfología de las muestras preparadas a 5 y 7 M. En la Figura 2b se presenta la micrografía de la muestra ZnO5M. Se observan grandes aglomeraciones de estructuras con formas irregulares similares a varillas y no muestran alguna orientación preferente de crecimiento. En cambio, la muestra ZnO7M exhibe una morfología de estructuras irregulares aglomeradas con la presencia de cavidades (Figura 2c). Este cambio en la morfología puede deberse a que los iones OH⁻ están fuertemente relacionados con las reacciones que producen el ZnO y alteran su tasa de crecimiento (Amin et al., 2011).

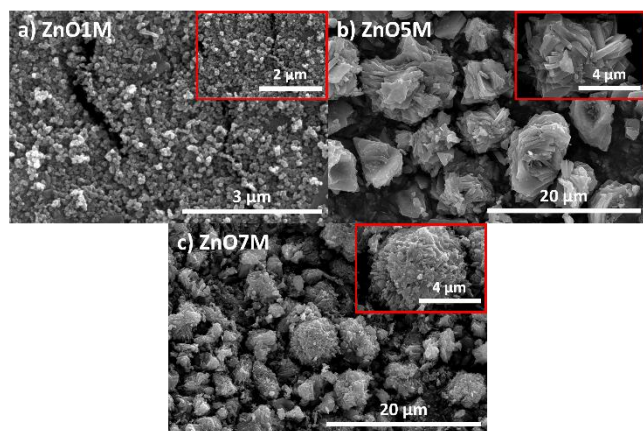


Figura 2. Micrografías de SEM de las muestras de ZnO:Ca preparadas con una solución a) 1 M, b) 5 M y c) 7 M de NaOH. Los recuadros muestran una vista ampliada.

Propiedades ópticas

Los espectros de FTIR y el grupo funcional asignado a cada banda de absorción infrarroja (IR) de las muestras de ZnO:Ca se proporcionan en la Figura 3 y en la Tabla 1, respectivamente. Para todas las muestras, las bandas centradas en 432–564 cm⁻¹ y 872–875 cm⁻¹ corresponden a la vibración de estiramiento del enlace Zn–O (Hong et al., 2009; Wang et al., 2019) y a la formación de la coordinación tetraédrica del Zn (Bian et al., 2020), respectivamente, lo cual confirma la obtención de ZnO. Las muestras ZnO5M y ZnO7M exhiben bandas a 704 y 781 cm⁻¹ que se atribuyen a las vibraciones de estiramiento de los enlaces Zn–OH de las moléculas de Zn(OH)₂ (Kołodziejczak-Radzimska et al., 2012; Taufiq et al., 2018). Las bandas a 1068, y 1408 y 1423 cm⁻¹ corresponden al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) (Hernández-Carrillo et al., 2020) y el estiramiento simétrico del ion carboxilato (COO⁻) (Bian et al., 2020), respectivamente, ambos presentes en los grupos acetato

residuales. Finalmente, las bandas a 3022–3664 cm⁻¹ se atribuyen a las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo (–OH) (Hernández-Carrillo et al., 2020; Wang et al., 2019). Es interesante resaltar que la muestra ZnO1M no presenta la banda a 3022 cm⁻¹ y su banda a 3501 cm⁻¹ es muy débil en comparación con las muestras ZnO5M y ZnO7M cuyas bandas a 3022, 3492 y 3614 cm⁻¹ (relacionadas con los grupos –OH) son intensas como consecuencia de la mayor concentración molar del NaOH.

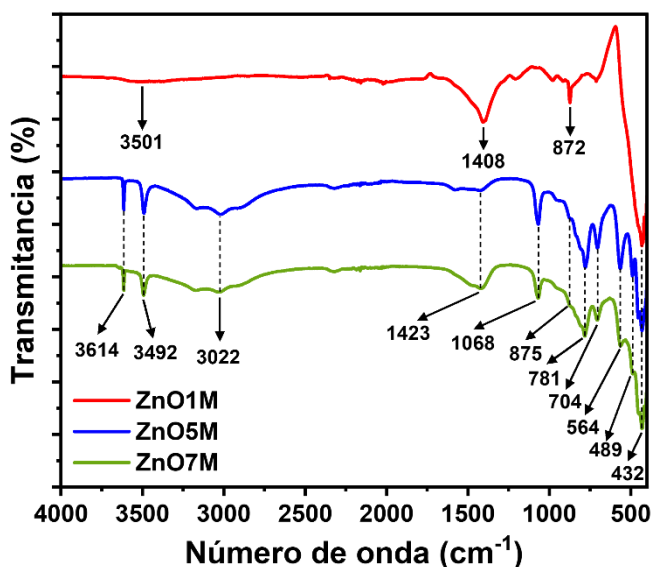


Figura 3. Espectros de FTIR de todas las muestras de ZnO:Ca sintetizadas.

Tabla 1. Grupos funcionales correspondientes a las posiciones de cada banda de absorción IR.

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)
Estiramiento del enlace Zn–O	432–564
Estiramiento del enlace Zn–OH	704–781
Coordinación tetraédrica del Zn	872–875
Estiramiento del grupo C=O	1068
Estiramiento del ion COO ⁻	1408–1423
Estiramiento enlaces O–H, H–O–H	3022–3614

Los espectros de absorbancia UV-Vis se muestran en la Figura 4a. Exhiben una banda de absorción en la región UV a 336 nm para el caso de las muestras ZnO5M y ZnO7M, y a 351 nm para la muestra ZnO1M. Estas bandas corresponden a la absorción excitónica característica del ZnO (Janotti y Van de Walle, 2009; Wang et al., 2019).

Los espectros de absorbancia UV-Vis y el método de Tauc fueron usados para calcular la banda prohibida óptica (E_g) de las muestras. En la Figura 4b se presentan las

gráficas de Tauc. Estas son gráficas de $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón $h\nu$ (eV). Aquí, α es el coeficiente de absorción, h la constante de Planck y ν la frecuencia del fotón incidente. El valor de E_g (eV) se estima al intersecar la extrapolación de la región lineal de la gráfica con el eje de las abscisas (Amira et al., 2017; Viezbicke et al., 2015). Los valores calculados resultaron ser 3.21, 3.20 y 3.18 eV para las muestras ZnO1M, ZnO5M y ZnO7M, respectivamente. Se aprecia que los valores de E_g disminuyen con el aumento en la molaridad de la solución de NaOH, lo cual podría ser consecuencia del incremento de la densidad de estados localizados en la banda de conducción (Chand et al., 2015). Por lo tanto, se concluye que la banda prohibida óptica puede modificarse variando la concentración molar de la solución de NaOH durante el proceso de síntesis.

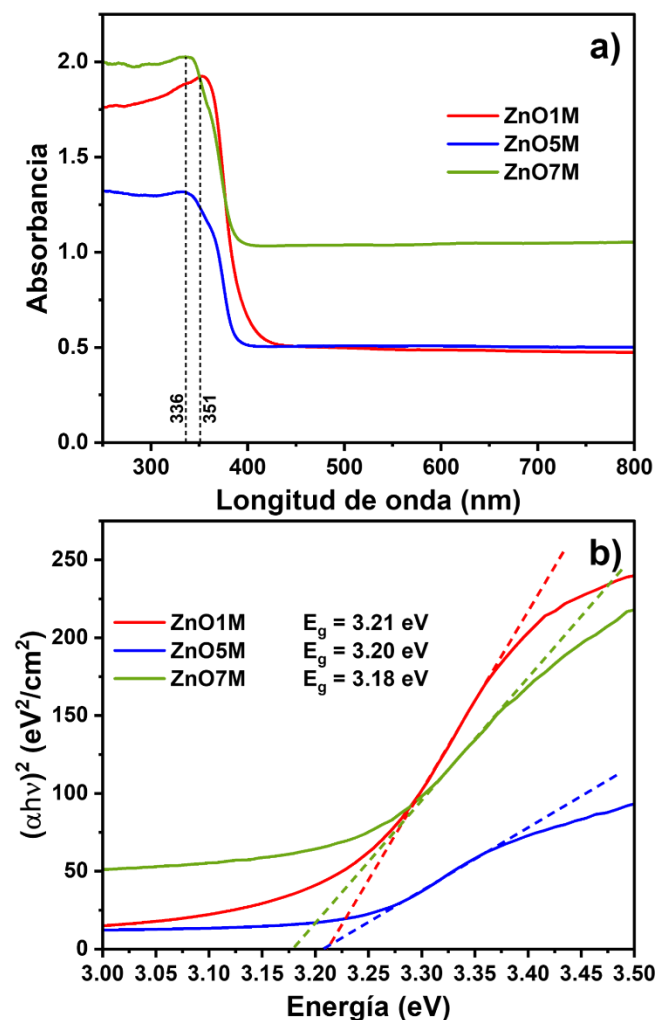


Figura 4. a) Espectros de absorción UV-Vis de todas las muestras y b) curvas $(\alpha h\nu)^2$ contra energía del fotón ($h\nu$) para la estimación de la banda prohibida óptica por el método de Tauc.

Propiedades fotoluminiscentes

En la Figura 5a se observan los espectros de PL a 265 nm. El espectro de la muestra ZnO1M exhibe picos de emisión principales en las regiones azul a 473 nm e infrarroja cercana (NIR) a 736 nm. En cambio, el espectro de la muestra ZnO5M exhibe dos picos de emisión principales, un pico intenso en la región azul centrado en 483 nm y otro de menor intensidad en la región roja centrado en 683 nm. Para la muestra ZnO7M, también se observan dos picos principales, uno amplio e intenso centrado en 534 nm ubicado en la región verde y otro centrado en 691 nm en la región roja. En general, la intensidad de la emisión azul a 473 nm sufre un alza de ≈ 1.5 veces cuando la concentración de NaOH pasa de 1 a 5 M (además de un ligero desplazamiento a 483 nm), mientras que a una concentración de 7 M el pico se ha desplazado a la región verde. La emisión azul es causada por las transiciones electrónicas de Zn_i a la banda de valencia (VB) (Bekkari et al., 2017), mientras que la verde es debida a transiciones desde la banda de conducción (CB) a las V_o (Galdámez-Martinez et al., 2020). Por su parte, la emisión roja es consecuencia de transiciones desde Zn_i a O_i (Kumar et al., 2013). Si bien, el origen de la emisión NIR del ZnO no ha sido ampliamente estudiado, existen reportes que explican que se deben a recombinaciones radiativas entre los niveles de Zn_i y O_i (Cross et al., 2005; Nguyen et al., 2014), transiciones entre los niveles de V_o y V_{Zn} (Wang et al., 2012), y recombinaciones radiativas entre electrones atrapados superficialmente con huecos atrapados profundamente en O_i/O_i^- (Biroju y Giri, 2017; Wang et al., 2012). A diferencia de la muestra ZnO1M, las muestras ZnO5M y ZnO7M exhiben emisión NIR de poca intensidad. Por tanto, el aumento de la concentración molar del NaOH propicia la generación de defectos de los tipos vacancias de oxígeno y oxígeno intersticial partícipes en las emisiones verde y roja, respectivamente.

Por otra parte, cuando la excitación es de 365 nm, los espectros de PL sufren cambios evidentes (Figura 5b). El espectro de la muestra ZnO1M continúa exhibiendo dos emisiones dominantes en las regiones azul (472 nm) y NIR (714 nm). Para esta longitud de onda, la emisión azul ha disminuido de intensidad lo que hace notorio la emisión a 425 nm que para el caso anterior se observa como un hombro; mientras que la emisión NIR, ahora centrada en 714 nm, es ligeramente más intensa que la emisión azul. En cambio, los espectros de las muestras ZnO5M y ZnO7M, de apariencia similar, aunque el espectro a 7M es más intenso, exhiben dos picos de emisión principales centrados en 575 y 697 nm, localizados en las regiones amarilla y roja, respectivamente. La emisión amarilla es debida a las transiciones de la CB a O_i (El Mir, 2017). En consecuencia,

cuando la molaridad de la solución de NaOH pasa de 1 a 5 y 7M, el pico de emisión azul se desplaza a la región amarilla y el de emisión NIR lo hace a la región roja, lo que indica que el NaOH favorece la generación de defectos del tipo oxígeno intersticial.

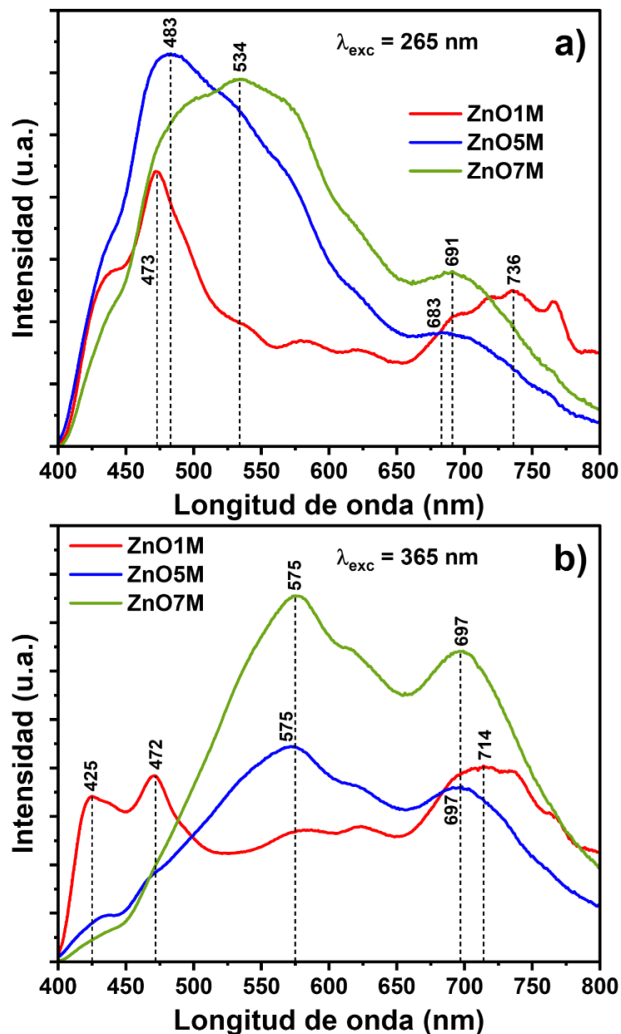


Figura 5. Espectros de PL de las muestras de ZnO:Ca excitadas con luz UV de longitudes de onda de a) 265 nm y b) 365 nm.

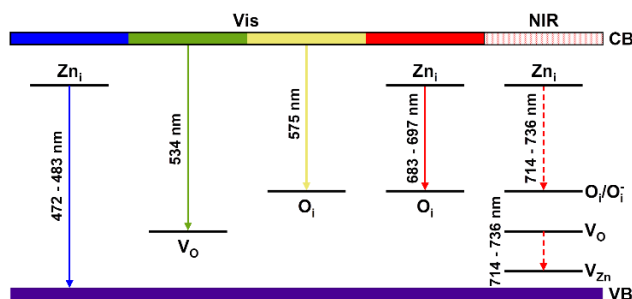


Figura 6. Representación de los niveles de energía del ZnO:Ca que corresponden a los defectos que producen las emisiones visibles y NIR (Garcés et al., 2022).

La Figura 6 muestra un esquema de los niveles de energía de los defectos y las transiciones electrónicas que originan las emisiones visibles y NIR del ZnO:Ca (Garcés et al., 2022).

Los diagramas de cromaticidad CIE de las muestras fueron obtenidos de sus espectros de PL (Figura 7) y sus coordenadas cromáticas están resumidas en la Tabla 2. La Figura 7a es el diagrama de cromaticidad CIE a una longitud de onda de excitación de 265 nm. Las coordenadas de la muestra ZnO1M son (0.27,0.27) que yacen en la región azul en concordancia con su emisión azul dominante en su espectro de PL. Cuando la concentración molar del NaOH es de 5 M (muestra ZnO5M), las coordenadas ahora son (0.28,0.35) que están en la región azul-verdosa de acuerdo con su espectro de PL con un pico amplio e intenso centrado en la región azul. En cambio, para la muestra ZnO7M, sus coordenadas (0.33,0.40) aparecen en la región verde-amarillenta como resultado de su intensa y amplia emisión verde.

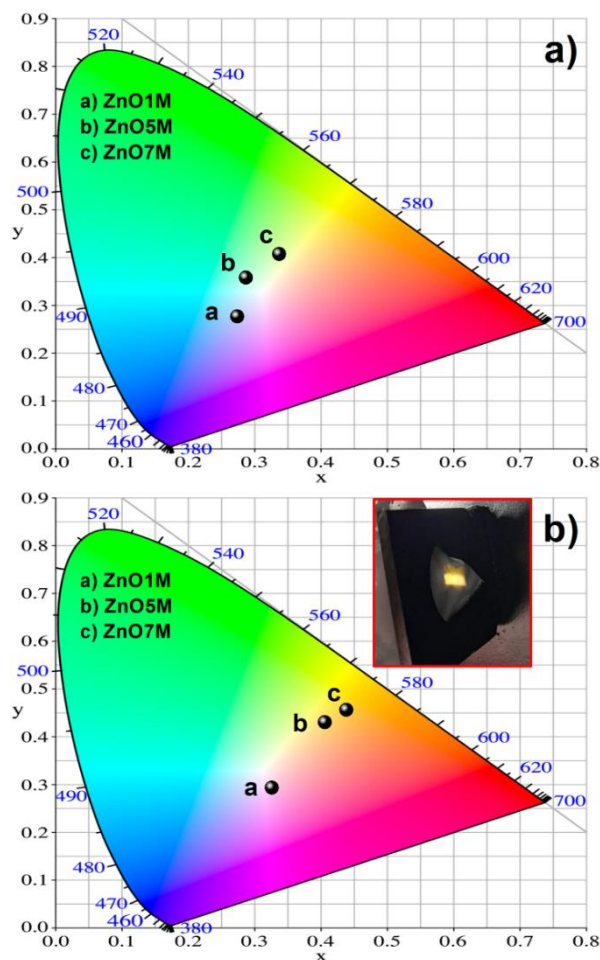


Figura 7. Diagramas de cromaticidad CIE con excitaciones de a) 265 nm y b) 365 nm (el recuadro muestra una fotografía de la emisión amarilla-anaranjada).

Ahora, para la longitud de onda de excitación es de 365 nm, el diagrama de cromaticidad CIE se presenta en la Figura 7b. Con esta excitación, las coordenadas de las muestras han sufrido modificación, la muestra ZnO1M ahora tiene coordenadas (0.32,0.29) ubicadas en el borde de la región blanca como resultado de su espectro de PL balanceado. En el caso de las muestras ZnO5M y ZnO7M sus coordenadas se desplazaron a la región amarilla-anaranjada las cuales son (0.40,0.43) y (0.43,0.45), respectivamente. Los espectros de PL de estas muestras presentan una emisión amarilla dominante que explica el que sus coordenadas se ubiquen en esa región. El recuadro en la Figura 6b es una imagen digital de la intensa emisión amarilla-anaranjada de la muestra ZnO7M. Con estos resultados se demuestra que la concentración molar de la solución de NaOH tiene efecto en las propiedades fotoluminiscentes del ZnO:Ca permitiendo sintonizar el color de la emisión.

Tabla 2. Coordenadas cromáticas de las muestras excitadas con dos longitudes de onda UV.

Muestra	$\lambda_{exc} = 265 \text{ nm}$		$\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$	
	x	y	x	y
ZnO1M	0.27	0.27	0.32	0.29
ZnO5M	0.28	0.35	0.40	0.43
ZnO7M	0.33	0.40	0.43	0.45

Conclusiones

Se sintetizaron polvos de ZnO:Ca por el método hidrotermal a concentraciones de 1, 5 y 7 M de la solución de NaOH. En general, los resultados muestran que el aumento en la molaridad de la solución de NaOH favorece la existencia de fases secundarias y altera la tasa de crecimiento del ZnO:Ca modificando su morfología debido a la presencia de los iones OH⁻. Provoca una disminución en el valor de la banda prohibida óptica como resultado del incremento de la densidad de estados localizados en la banda de conducción y facilita la generación de defectos de oxígeno (intersticios y vacancias) que son responsables de las emisiones verde, amarilla, roja y NIR. Los diagramas de cromaticidad CIE evidenciaron que el color de la emisión pasa de azul a verde-amarillento y de blanco a amarillo-anaranjado al acrecentarse la molaridad, y a una excitación de 265 y 365 nm, respectivamente. Esta característica de emisión multicolor del ZnO:Ca con la variación de la molaridad de la solución de NaOH empleada en la síntesis puede tener potenciales aplicaciones en LED para iluminación blanca y de otros colores.

Agradecimientos

Luis Garcés agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de posgrado. Jorge Oliva agradece el apoyo financiero del Programa de Investigadoras e Investigadores por México. Agradecemos el apoyo técnico de Ignacio Becerril y Ana Peña para los análisis de XRD y SEM realizados en LINAN-IPICYT.

Referencias

- Amin, G., Asif, M. H., Zainelabdin, A., Zaman, S., Nur, O. y Willander, M. (2011). Influence of pH, Precursor Concentration, Growth Time, and Temperature on the Morphology of ZnO Nanostructures Grown by the Hydrothermal Method. *J. Nanomater.*, 2011, 269692. <https://doi.org/10.1155/2011/269692>
- Amira, G., Chaker, B. y Habib, E. (2017). Spectroscopic properties of Dy³⁺ doped ZnO for white luminescence applications. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 177, 164–169. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.01.039>
- Anandhavelu, S. y Thambidurai, S. (2011). Effect of zinc chloride and sodium hydroxide concentration on the optical property of chitosan-ZnO nanostructure prepared in chitin deacetylation. *Mater. Chem. Phys.*, 131(1), 449–454. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.003>
- Bekkari, R., laânb, L., Boyer, D., Mahiou, R. y Jaber, B. (2017). Influence of the sol gel synthesis parameters on the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 71, 181–187. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.07.027>
- Bian, M., Zhang, H., Zhang, J. y Li, Z. (2020). Effects of post-annealing on photoluminescence of Eu-doped ZnO microsphere for single-component white-light materials. *Optik*, 209, 164607. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164607>
- Biroju, R. K. y Giri, P. K. (2017). Strong visible and near infrared photoluminescence from ZnO nanorods/nanowires grown on single layer graphene studied using sub-band gap excitation. *J. Appl. Phys.*, 122(4), 044302. <https://doi.org/10.1063/1.4995957>
- Chand, P., Gaur, A., Kumar, A. y Gaur, U. K. (2015). Effect of NaOH molar concentration on optical and ferroelectric properties of ZnO nanostructures. *Appl. Surf. Sci.*, 356, 438–446. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.107>
- Cho, J., Park, J. H., Kim, J. K. y Schubert, E. F. (2017). White light-emitting diodes: History, progress, and future. *Laser Photonics Rev.*, 11(2), 1600147. <https://doi.org/10.1002/lpor.201600147>

- Cross, R. B. M., De Souza, M. M. y Sankara Narayanan, E. M. (2005). A low temperature combination method for the production of ZnO nanowires. *Nanotechnology*, 16(10), 2188–2192. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/035>
- Das, R., Kumar, A., Kumar, Y., Sen, S. y Shirage, P. M. (2015). Effect of growth temperature on the optical properties of ZnO nanostructures grown by simple hydrothermal method. *RSC Adv.*, 5(74), 60365–60372. <https://doi.org/10.1039/C5RA07135F>
- El Mir, L. (2017). Luminescence properties of calcium doped zinc oxide nanoparticles. *J. Lumin.*, 186, 98–102. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.02.029>
- Gaffuri, P., Stolyarova, E., Llerena, D., Appert, E., Consonni, M., Robin, S. y Consonni, V. (2021). Potential substitutes for critical materials in white LEDs: Technological challenges and market opportunities. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 143, 110869. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110869>
- Galdámez-Martínez, A., Santana, G., Güell, F., Martínez-Alanis, P. R. y Dutt, A. (2020). Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review. *Nanomaterials*, 10(5), 857. <https://doi.org/10.3390/nano10050857>
- Garcés, L., Garcia, C. R., Rodriguez-Gonzalez, V., Medina-Velazquez, D. Y. y Oliva, J. (2022). Tuning the emission color and enhancement of the NIR emission of ZnO:Ca phosphors with the Ca concentration. *Ceram. Int.*, 48(12), 17885–17892. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.060>
- Gupta, A., Srivastava, P., Bahadur, L., Amalnerkar, D. P. y Chauhan, R. (2015). Comparison of physical and electrochemical properties of ZnO prepared via different surfactant-assisted precipitation routes. *Appl. Nanosci.*, 5(7), 787–794. <https://doi.org/10.1007/s13204-014-0379-1>
- Haque, M. A. y Mahalakshmi, S. (2013). Effect of Triethanolamine on Zinc Oxide Nanoparticles. *Mater. Focus*, 2(6), 469–474. <https://doi.org/10.1166/mat.2013.1117>
- Hernández-Carrillo, M. A., Torres-Ricárdez, R., García-Mendoza, M. F., Ramírez-Morales, E., Rojas-Blanco, L., Díaz-Flores, L. L., Sepúlveda-Palacios, G. E., Paraguay-Delgado, F. y Pérez-Hernández, G. (2020). Eu-modified ZnO nanoparticles for applications in photocatalysis. *Catal. Today*, 349, 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.060>
- Hong, R. Y., Li, J. H., Chen, L. L., Liu, D. Q., Li, H. Z., Zheng, Y. y Ding, J. (2009). Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *Powder Technol.*, 189(3), 426–432. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.07.004>
- Igoa, F., Peinado, G., Suescun, L., Kremer, C. y Torres, J. (2019). Design of a white-light emitting material based on a mixed-lanthanide metal organic framework. *J. Solid State Chem.*, 279, 120925. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.120925>
- Janotti, A. y Van de Walle, C. G. (2009). Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.*, 72(12), 126501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>
- Koutu, V., Shastri, L. y Malik, M. M. (2016). Effect of NaOH concentration on optical properties of zinc oxide nanoparticles. *Mater. Sci.-Pol.*, 34(4), 819–827. <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0119>
- Kołodziejczak-Radzimska, A., Markiewicz, E. y Jesionowski, T. (2012). Structural Characterisation of ZnO Particles Obtained by the Emulsion Precipitation Method. *J. Nanomater.*, 2012, 656353. <https://doi.org/10.1155/2012/656353>
- Kumar, V., Som, S., Kumar, V., Kumar, V., Ntwaeaborwa, O. M., Coetsee, E. y Swart, H. C. (2014). Tunable and white emission from ZnO:Tb³⁺ nanophosphors for solid state lighting applications. *Chem. Eng. J.*, 255, 541–552. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.027>
- Kumar, V., Swart, H. C., Ntwaeaborwa, O. M., Kroon, R. E., Terblans, J. J., Shaat, S. K. K., Yousif, A. y Duvenhage, M. M. (2013). Origin of the red emission in zinc oxide nanophosphors. *Mater. Lett.*, 101, 57–60. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.03.073>
- Li, P., Zhang, Hy., Li, Zj. y Zhang, J. (2020). Effect of surfactants on morphology, structure and photoluminescence properties of Eu-doped ZnO microsphere. *Optoelectron. Lett.*, 16, 293–297. <https://doi.org/10.1007/s11801-020-9126-x>
- Mao, J., Gu, Q. y Gregory, D. H. (2015). Revisiting the Hydrogen Storage Behavior of the Na-O-H System. *Materials*, 8(5), 2191–2203. <https://doi.org/10.3390/ma8052191>
- Misra, K. P., Kumawat, A., Shahee, A. y Chattopadhyay, S. (2021). Effect on optical and structural parameters in heavy Ca-doped ZnO nanostructures. *Mater. Technol.*, 36(9), 529–540. <https://doi.org/10.1080/10667857.2020.1776028>
- Misra, K. P., Shukla, R. K., Srivastava, A. y Srivastava, A. (2009). Blueshift in optical band gap in nanocrystalline Zn_{1-x}Ca_xO films deposited by sol-gel method. *Appl. Phys. Lett.*, 95(3), 031901. <https://doi.org/10.1063/1.3184789>
- Mohan, S., Vellakkat, M., Aravind, A. y U, R. (2020). Hydrothermal synthesis and characterization of Zinc Oxide nanoparticles of various shapes under different

- reaction conditions. *Nano Express*, 1(3), 030028. <https://doi.org/10.1088/2632-959X/abc813>
- Nguyen, T., Tuan, N. T., Nguyen, V. D., Cuong, N. D., Kien, N. D. T., Huy, P. T., Nguyen, V. H. y Nguyen, D. H. (2014). Near-infrared emission from ZnO nanorods grown by thermal evaporation. *J. Lumin.*, 156, 199–204. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.018>
- Noor, N., Lucera, L., Capuano, T., Manthina, V., Agrios, A. G., Silva, H. y Gokirmak, A. (2015). Blue and white light emission from zinc oxide nanoforests. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 6, 2463–2469. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.255>
- Oliva, J., Diaz-Torres, L., Torres-Castro, A., Salas, P., Perez-Mayen, L. y De la Rosa, E. (2015). Effect of TEA on the blue emission of ZnO quantum dots with high quantum yield. *Opt. Mater. Express*, 5(5), 1109–1121. <https://doi.org/10.1364/OME.5.001109>
- Pradana, H. Y., Joni, I. M., Men, L. K., Yuliah, Y., Nulhakim, L., Muthukanan, V. y Panatarani, C. (2018). Synthesis and characterization of ZnO:Ca²⁺ prepared by simple solution method. *AIP Conf. Proc.*, 1927(1), 030038. <https://doi.org/10.1063/1.5021231>
- Raoufi, D. (2013). Synthesis and photoluminescence characterization of ZnO nanoparticles. *J. Lumin.*, 134, 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.08.045>
- Rodnyi, P. A. y Khodyuk, I. V. (2011). Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review). *Opt. Spectrosc.*, 111(5), 776–785. <https://doi.org/10.1134/S0030400X11120216>
- Shur, M. S. y Žukauskas, A. (2005). Solid-State Lighting: Toward Superior Illumination. *Proc. IEEE*, 93(10), 1691–1703. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2005.853537>
- Sonia, S., Jayram, N. D., Suresh Kumar, P., Mangalaraj, D., Ponpandian, N. y Viswanathan, C. (2014). Effect of NaOH concentration on structural, surface and antibacterial activity of CuO nanorods synthesized by direct sonochemical method. *Superlattices Microstruct.*, 66, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.10.020>
- Srivastava, A., Kumar, N., Misra, K. P. y Khare, S. (2014). Blue-light luminescence enhancement and increased band gap from calcium-doped zinc oxide nanoparticle films. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 26, 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.05.001>
- Srivastava, V., Babu, E. S., Han, S. K., Lee, H. S., Lim, D. S., Kim, H., Kim, D. y Hong, S.-K. (2012). Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Presence of a Surfactant. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12(2), 1328–1331. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.4652>
- Taufiq, A., Ulya, H. N., Utomo, J., Sunaryono, Hidayat, N., Susanto, H., Mufti, N., Munasir y Soontaranon, S. (2018). Structural, Optical, and Antifungal Characters of Zinc Oxide Nanoparticles Prepared by Sol-gel Method. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 1093, 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1093/1/012001>
- Tsao, J. Y., Crawford, M. H., Coltrin, M. E., Fischer, A. J., Koleske, D. D., Subramania, G. S., Wang, G. T., Wierer, J. J. y Karlicek Jr., R. F. (2014). Toward Smart and Ultra-efficient Solid-State Lighting. *Adv. Opt. Mater.*, 2(9), 809–836. <https://doi.org/10.1002/adom.201400131>
- Udayabhaskar, R., Mangalaraja, R. V. y Karthikeyan, B. (2013). Thermal annealing induced structural and optical properties of Ca doped ZnO nanoparticles. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 24(9), 3183–3188. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1225-z>
- Ulum, B. y Kurniawan, F. (2017). Synthesis of Zn(OH)₂ nanoparticles using electrochemical method. *2017 Int. Conf. Adv. Mechatron. Intell. Manuf. Ind. Autom. (ICAMIMIA)*, 205–208. <https://doi.org/10.1109/ICAMIMIA.2017.8387587>
- Viezicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E. y Birnie III, D. P. (2015). Evaluation of the Tauc Method for Optical Absorption Edge Determination: ZnO Thin Films as a Model System. *Phys. Status Solidi B*, 252(8), 1700–1710. <https://doi.org/10.1002/pssb.201552007>
- Wang, J., Ma, P. y Xiang, L. (2015). Effects of NaOH on formation of ZnO nanorods from ε-Zn(OH)₂. *Mater. Lett.*, 141, 118–121. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.081>
- Wang, J., Yu, S. y Zhang, H. (2019). Effect of surfactants on photoluminescence properties of ZnO synthesized by hydrothermal method. *Optik*, 180, 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.11.062>
- Wang, M., Zhou, Y., Zhang, Y., Kim, E. J., Hahn, S. H. y Seong, S. G. (2012). Near-infrared photoluminescence from ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, 100(10), 101906. <https://doi.org/10.1063/1.3692584>
- Xu, H., Wang, H., Zhang, Y., He, W., Zhu, M., Wang, B. y Yan, H. (2004). Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with controllable morphology. *Ceram. Int.*, 30(1), 93–97. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00069-5](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00069-5)
- Özgür, Ü., Alivov, Ya. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J. y Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.*, 98(4), 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>