Síntesis de ZnO vía química verde con extracto de *Bauhinia variegata* para aplicaciones optoelectrónicas

Carlos Díaz Gómez*

Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco S/N, 62580. Centro. Temixco, Morelos. México

***Autor para correspondencia:** cadigo@ier.unam.mx

Recibido 23 marzo 2023, Aceptado 23 Junio 2023

Resumen

Se reporta la síntesis de polvos de ZnO por un método de química verde utilizando extracto de *Bauhinia variegata*. Se utilizaron los compuestos del extracto como agentes de transferencia química para la síntesis. Se pudo caracterizar como wurtzita ZnO tipo n con una morfología de conglomerados de partículas cuasi esféricas con tamaños promedio de 70 nm. Los análisis permitieron identificar impurezas de magnesio en la red cristalina que fue aportado por el extracto, así como posibles defectos intrínsecos ocasionados por la deformación de calda cuando se sustituye el Zn^{2+} por el Mg^{2+}. La fotoluminiscencia del material supone la posibilidad de que el material se pueda utilizar como fotocatalizador ya que mostro una sensibilidad a longitudes de onda del espectro visible. Se encontró que el ZnO sintetizado presenta una brecha de banda reducida de 3.11 eV que puede ser interesante para diversas aplicaciones optoelectrónicas.

Abstract

The synthesis of ZnO powders by a green chemistry method using *Bauhinia variegata* extract is reported. The compounds of the extract were used as chemical transfer agents for synthesis. It could be characterized as n-type ZnO wurtzite with a quasi-spherical particle cluster morphology with average sizes of 70 nm. The analyses allowed to identify impurities of magnesium in the crystal lattice that was contributed by the extract, as well as possible intrinsic defects caused by the deformation of calda when Zn^{2+} is replaced by Mg^{2+}. The photoluminescence of the material implies the possibility that the material can be used as a photocatalyst since it showed a sensitivity to wavelengths of the visible spectrum. It was found that the synthesized ZnO presents a reduced band gap of 3.11 eV that may be interesting for various optoelectronic applications.

Palabras clave: Química verde, Semiconductor, ZnO, impurezas, wurtzita.

Introducción

La demanda y la investigación sobre aplicaciones de ZnO están aumentando actualmente. Es un semiconductor de banda prohibida ancha de 3.37 eV y una conductividad intrínseca tipo n. Hoy en día, el desafío es desarrollar materiales de ZnO con características específicas como una mayor área superficial y punto isoeléctrico más alto. Esto le permitiría al material inmovilizar moléculas con un punto isoeléctrico bajo [1]. Es posible modificar las propiedades intrínsecas del ZnO para cambiar sus propiedades optoelectrónicas generando defectos en la red cristalina, como vacantes o intersticiales de oxígeno o zinc. Estas modificaciones podrían conducir a formar estructuras de ZnO con una amplia superficie [2]. Se considera que disminuir las dimensiones los polvos de ZnO mejora las propiedades fisicoquímicas del semiconductor y podría ser útil en una amplia variedad de aplicaciones [3]. El ZnO se puede utilizar para fabricar ánodos fotocatalíticos para aplicaciones electroquímicas de división de agua [4], [5], [6]. Se puede utilizar para fabricar diodos láser y emisores de luz [7]. Incluso este semiconductor podría usarse como material antibiótico, ya que tiene la capacidad de inhibir bacterias [8] y virus como H1N1 [9] o probablemente SARS-CoV2. Sin embargo, el proceso de síntesis para la obtención de polvos ZnO con propiedades especificas se ha limitado debido a algunos problemas relacionados con el control de defectos en la red cristalina [10].

Se ha utilizado una amplia variedad de métodos de síntesis para la preparación e impurificación del ZnO. Algunos métodos de preparación de materiales semiconductores han demostrado la necesidad de utilizar procesos térmicos que implican la descomposición de ZnO_2 a alta temperatura, para controlar la concentración de vacantes de oxígeno [11]. Sin embargo, en este caso, el material sintetizado tiende a compensar las vacantes por cambios estructurales que afectan la estequiometría final y el rendimiento del semiconductor. La síntesis por sol-gel también se ha reportado para modificar la concentración

de portadores de carga en la estructura cristalina [12], [13]. Los elementos químicos del grupo IA e IB se han utilizado principalmente como elementos de dopaje de ZnO [13]. Sin embargo, los elementos del grupo IA podrían funcionar como un donante o aceptor de carga. Por otro lado, la incorporación de elementos del grupo IB en el ZnO requiere una atmósfera enriquecida con oxígeno para llevar a cabo el proceso de dopaje. Del mismo modo, el magnesio se ha utilizado como elemento dopante en ZnO porque el Mg podría evitar distorsiones en la red cristalina. Sin embargo, Hasta la fecha, existe una falta de control en la densidad de dopaje que se añade al semiconductor [14], [15].

La síntesis de ZnO por química verde es un método alternativo que ha demostrado la posibilidad de obtener el semiconductor con características estructurales adecuadas [16] y controladas. Este método de síntesis se basa en el uso de extractos de plantas que contienen sustancias activas como flavonoides, limonoides, carotenos y licopeno. Los extractos pueden intercambiar químicamente los iones metálicos de las sales precursoras y al mismo tiempo pueden considerarse como fuentes de impurificantes como el Mg.

La *Bauhinia variegata* es una especie árbol o arbusto asiático introducido tanto en México como en Centroamérica como árbol ornamental. Se le conoce como árbol orquídea o pata de vaca. Florece de febrero a junio y fructifica en junio [17]. Los compuestos químicos y metabólicos que contiene la *Bauhinia variegata* y sus extractos pertenecen a los grupos de flavonoides, glucósidos, terpenos y esteroides [18]. Muchos de estos compuestos sirven como agentes de transferencia química para la síntesis de óxidos metálicos.

En este trabajo se obtuvo un semiconductor de ZnO utilizando extracto de *Bauhinia variegata* como agente de intercambio. El material sintetizado se caracterizó por técnicas estructurales, morfológicas y optoelectrónicas.

Metodología

Preparación del extracto

Se colocaron 20 g de hojas frescas de pata de cabra en 100 ml de agua desionizada a 80 °C en un matraz de fondo redondo. La mezcla se calentó a la misma temperatura durante 1 h a 300 rpm. Se utilizó un condensador (refrigerante a una temperatura constante de 4 °C) para evitar pérdidas por evaporación. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se utilizó un filtro de nylon con malla de 1 mm para separar los sólidos de la solución líquida. El extracto se filtró nuevamente utilizando un papel de filtro de malla de 20 micras para obtener la infusión de Pata de Cabra. El extracto se colocó en una botella oscura y se mantuvo refrigerado a 4ºC para su uso posterior.

Síntesis de ZnO

El nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2$) se utilizó como sal precursora para la preparación de ZnO. La síntesis se realizó de la siguiente manera: 40 ml de extracto se colocaron en un matraz de fondo redondo. La solución se calentó y se mantuvo agitando a 600 rpm en una placa caliente agitadora magnética a 70 ° C. Se agregaron al matraz 4 g de polvo de $Zn(NO_3)_2$. Se incrementó la temperatura de la mezcla a 80 ºC y se sometió a reflujo durante 12 h. Después de eso, la fase líquida de la solución se evaporó completamente para obtener los polvos de ZnO. El semiconductor sintetizado se trató térmicamente a 400 ºC durante 1h en atmósfera de aire, utilizando una mufla Yamato FO100CR. El semiconductor se almacenó en la oscuridad a temperatura ambiente.

Se utilizó un microscopio electrónico Hitachi S-5500 SEM/STEM-EDS para la caracterización morfológica y la determinación de la composición química de muestras de ZnO. Se utilizó un espectrofotómetro de barrido SHIMADZU UV-3101PC UV-VIS-NIR en un rango de 250 a 2500 nm para la determinación de reflectancia difusa. Un difractómetro de rayos X Rigaku, modelo Ultima IV a 40 kV. y 44 mA. se utilizó para realizar el análisis estructural. Para la realización de los análisis Raman y fotoluminiscencia se utilizó un láser verde de estado sólido de 50mW con una línea de 515 nm. Se utilizó un detector CCD de sinapsis Horiba y un espectrómetro Horiba iHR550 con una rejilla de 1800 ranuras/mm para Raman y otra rejilla de 600 ranuras/mm para fotoluminiscencia. La conductividad del material se investigó de acuerdo con la teoría de Seebeck mediante el uso de un dispositivo eléctrico de punta caliente conectado a un multímetro de alta sensibilidad. Se fabrico una pastilla compactada del semiconductor sintetizado con dimensiones de 6 mm de diámetro y 1 mm de espesor.

Resultados

Análisis estructural por XRD y Raman

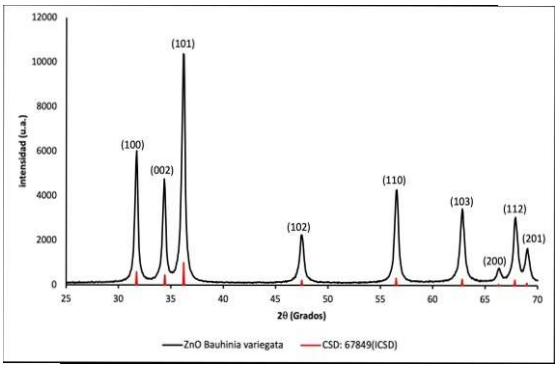

Figura 1. Espectro XRD de ZnO obtenido por síntesis verde utilizando extracto de *Bauhinia variegata*.

En el espectro XRD de la muestra de ZnO sintetizada a partir de *Bauhinia variegata* (Figura 1) se detectaron nueve planos de difracción correspondientes a la estructura hexagonal de wurtzita de ZnO según la tarjeta

cristalográfica 67849 (ICSD). Los parámetros de red del sistema hexagonal se calcularon resultando ***a*** = 3.2568 Å y ***c*** = 5,2138 Å de acuerdo con la ecuación (1).

$$\frac{1}{d^2_{(h\,k\,l)}} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \qquad (1)$$

donde ***d*** es la distancia interplanar; ***a*** y ***c*** son los parámetros de red; ***h, k, l*** son índices de Miller. Los valores de los parámetros de red calculados (***a*** y ***c***) son ligeramente mayores que los indicados en la tarjeta ICSD (a= 3.2539 Å y b= 5.2098 Å). Este aumento es probable que indique una impurificación en la síntesis de ZnO, quizás Mg. La aseveración anterior es posible porque Mg^{2+} tiene un radio iónico inferior al Zn^{2+} (0,66 Å y 0,74 Å, respectivamente). Los iones Mg podrían sustituir algunos iones Zn en la matriz del sistema Zn-O durante el proceso de síntesis. La presencia de Mg en la estructura cristalina del ZnO produjo un reordenamiento de los iones en la celda unitaria debido su incorporación. Los cambios en la estructura de wurtzita producen defectos nativos que influyen fuertemente en las propiedades optoelectrónicas del ZnO sintetizado.

El tamaño medio del cristal (D) de la muestra de ZnO fue ***D***=13.8 nm. se calculó utilizando la fórmula de Scherrer (ecuación 2)[19].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (2)$$

donde ***D*** es el tamaño promedio del cristal, ***k*** es el factor de forma del cristal (0.9 para ZnO), $\boldsymbol{\lambda}$ es la longitud de onda de la radiación incidente, $\boldsymbol{\beta}$ es el ancho de media altura del pico seleccionado ((101) plano) y $\boldsymbol{\theta}$ es el ángulo de difracción.

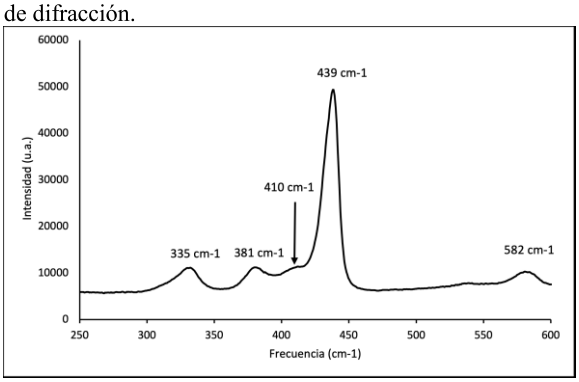

Figura 2. Espectro Raman de ZnO sintetizado con extracto de *Bauhinia variegata*.

La Figura 2 muestra el espectro Raman en modo Stokes del ZnO sintetizado. Se identificaron difracciones características de la estructura hexagonal de ZnO con conductividad tipo n (modos A_1^{TO} a 381 cm^{-1} y E_2^{HI} a 439 cm^{-1}). El último pico se atribuye a la vibración del átomo de oxígeno. Las intensidades de los picos que se observan se asocian con el grado de pureza de los cristales de la muestra [20]. El espectro también presenta difracciones asociadas características particulares del material. El pico de difracción a 335 cm^{-1} se relaciona con procesos miltifonónicos ($E_2^H - E_2^L$), el pico a 410 cm^{-1} es un modo simétrico del oxígeno E_1^{TO} [21] y finalmente el pico a 582 cm^{-1} esta asociado con las vibraciones causadas por defectos cristalinos relacionados con las V_O producidas durante el tratamiento térmico. Los picos ($E_2^H - E_2^L$) y E_1^{TO} se justifican por la sustitución isovalente de Zn^{2+} con Mg^{2+} que produce defectos nativos [22], como se mencionó anteriormente. La desviación de los picos se debe al contenido de dopante en el cristal de Zn-O que modifica ligeramente la simetría de traslación de las moléculas semiconductoras. Con estos resultados es posible demostrar que el material sintetizado corresponde a ZnO aunque con características particulares asociadas al extracto y sus aportes.

Morfología y composición química del material sintetizado.

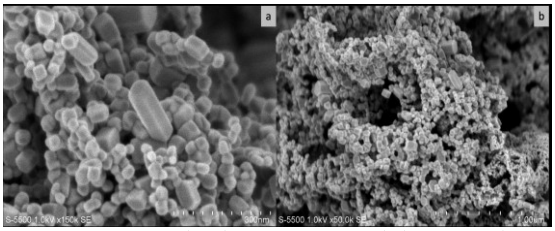

Figura 3. Imágenes de microscopía STEM de la muestra de ZnO sintetizada con extracto de *Bauhinia variegata*. (a) Aumento 300 nm y (b) Aumento 1 µm.

La Figura 3 muestra la morfología del material sintetizado. En la Figura 3(a) se observan partículas con una morfología casi esférica y cúbicas con tamaños promedio de 70 nm. Los tamaños de partículas y arreglo de las mismas pudieran estar relacionados con la forma de los metabolitos secundarios que contenía el extracto y con la forma de síntesis [23]. Las imágenes de la Figura 3(b) presentan conglomerados de partículas cuasi esféricas que forman un material poroso con una elevada superficie de contacto. Se puede sugerir que esta morfología también influye en las propiedades optoelectrónicas del ZnO sintetizado.

La composición química elemental del ZnO, medida mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, se muestra en la Tabla 1. En la muestra se detectaron los siguientes elementos químicos: Zn, O, K y Mg. Los contenidos de K y Mg son las contribuciones del extracto utilizado para la síntesis. El K puede considerarse un oligoelemento que no se encuentra presente en la estructura del cristal como se demuestra en el análisis de XRD. Mg es un elemento impurificante en la matriz de ZnO. El exceso de oxígeno puede explicarse considerando que la superficie del semiconductor probablemente actúa como una trampa de oxígeno durante el tratamiento térmico. Este resultado sugiere que la atmósfera de tratamiento posterior a la síntesis de ZnO puede ser una variable que ayude a definir las propiedades fisicoquímicas del material.

Tabla 1. Composición química de una muestra de ZnO.

Elemento químico.	% atómico
Oxígeno	71.83
Zinc	27.31
Potasio	0.73
Magnesio	0.13
Total	100.00

Banda prohibida de energía del ZnO sintetizado.

Se realizó un análisis de reflectancia difusa para calcular la brecha de energía (E_g) del ZnO sintetizado. Las ecuaciones de Kubelka-Munk (3) y Tauc (4) se utilizaron para estimar E_g:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3)$$

$$\alpha h\nu = C_1\left(h\nu - E_g\right)^n \quad (4)$$

donde $\boldsymbol{E_g}$ es la banda prohibida de energía, $\boldsymbol{R}$ es el valor de reflectancia, $\boldsymbol{a}$ es el coeficiente de absorción, $\boldsymbol{h\nu}$ es la energía de los fotones incidentes, $\boldsymbol{C_1}$ es una constante de proporcionalidad y $\boldsymbol{n}$ denota la naturaleza de las transiciones electrónicas. En este caso, se consideró 1/2 para el ZnO de tipo n. La Eg calculada fue de 3,11 eV, lo que representa una banda prohibida menor que el valor reportado para este semiconductor de bloque. La morfología del ZnO puede contribuir a la disminución de la brecha de energía. Es probable que la disminución de las dimensiones y la presencia de Mg como impurificante provoquen un acercamiento de las bandas de valencia y de conducción. Esto hace suponer que el material puede activar portadores de carga con la absorción de luz [24], [25] para usarse en nuevas aplicaciones, utilizando una menor cantidad de energía de otro tipo.

Análisis de fotoluminiscencia de ZnO.

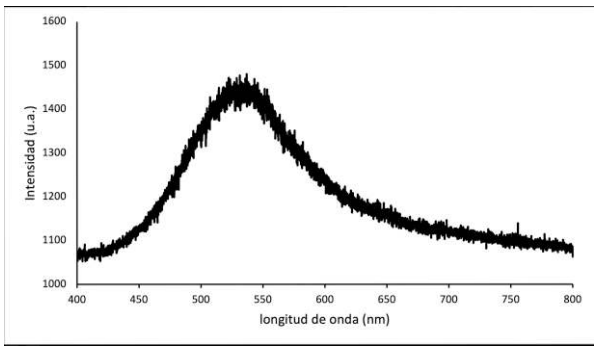

Figura 4. Espectro de fotoluminiscencia de la muestra de ZnO a partir de extracto de *Bauhinia variegata*.

La Figura 4 muestra el espectro de emisión de fotoluminiscencia (PL) del ZnO sintetizado usando química verde. Se observa un amplio pico de fotoemisión entre los 450 nm y los 650 nm que va del azul al anaranjado. Este rango de emisión corresponde a los defectos de nivel profundo en el ZnO, como V_O [26] y Zn_i. Este resultado sugiere que ZnO es un semiconductor con una conductividad de tipo n. También es probable que las emisiones observadas en el rango del espectro visible sean consecuencia de la gran superficie que presenta el material en su morfología [27].

Conductividad del ZnO

El tipo de conductividad de la muestra se determinó analizando el gradiente de la tensión transitoria producida en función de la diferencia de temperatura, de acuerdo con el procedimiento experimental propuesto en otra parte [28]. Se calienta un área diferencial de una pastilla del material con el electrodo positivo, el electrodo negativo debe estar en contacto con la otra cara de la pastilla fría. Se presentó un flujo mayoritario de portadores de carga negativos. El signo del potencial eléctrico medido arrojó valores positivos dado que los electrones se difunden de la superficie caliente en contacto con el electrodo positivo en todas direcciones incluyendo la superficie fría con electrodo frio. El análisis de Seebeck de la muestra de ZnO mostró una señal típica de un semiconductor de tipo n lo que es consistente con los resultados previos [29].

Los resultados sugieren que se pueden mejorar las características de materiales de interés como el ZnO por medio de la síntesis vía química verde. El ZnO sintetizado presenta características que pueden ser de gran utilidad en diversas aplicaciones como optoelectrónicas, clínicas, fitosanitarias entre otras.

Conclusiones

El material de ZnO se sintetizó mediante una técnica química verde utilizando extracto natural de *Bauhinia variegata* con un método fácil y reproducible. La estructura química del semiconductor sintetizado es Wurtzita hexagonal ZnO. El material sintetizado exhibió morfología de conglomerados de cuasi esferas con una amplia superficie y conductividad de tipo n. la impurificación y la posible formación de defectos nativos influyen en las propiedades del ZnO sintetizado. Las características morfológicas, estructurales y optoelectrónicas encontradas en el ZnO sintetizado abren la posibilidad de su uso en diversas aplicaciones. Es posible considerar que el extracto utilizado contiene los agentes de transferencia adecuados para sintetizar materiales como el ZnO para aplicaciones específicas.

Contribuciones del autor

Carlos Díaz-Gómez: Manejo de datos, metodología, análisis formal, conceptualización, visualización, redacción y edición de borrador original hasta el manuscrito final.

Fuentes de financiación

El autor agradece a CONACYT-México por financiar una beca doctoral a Carlos Díaz Gómez (549179)

Declaración de conflicto de intereses.

El autor declara que no hay intereses contrapuestos.

Agradecimientos.
Se desea agradecer el apoyo de la Dra. Patricia Eugenia Altúzar Coello por el análisis de difracción de rayos-X, al Sr. Gildardo Casarrubias Segura, al Sr. José Campos Álvarez y al Sr. Rogelio Morán Elvira por su ayuda en el SEM y los análisis EDS. Y al Instituto de Energías Renovables-UNAM por el programa academico de doctorado y por la infraestructura.

Referencias

[1] G. Mo, J. Ye, and W. Zhang, 'Unusual electrochemical response of ZnO nanowires-decorated multiwalled carbon nanotubes', *Electrochimica Acta journal*, vol. 55, pp. 511–515, 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2009.09.005.

[2] X. Yin *et al.*, 'Massive Vacancy Concentration Yields Strong Room-Temperature Ferromagnetism in Two-Dimensional ZnO', *Nano Lett*, 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b02581.

[3] S. Shimizu, M. Saeed, T. Iizuka, S. Ono, and K. Miwa, 'Enhanced thermopower in ZnO two-dimensional electron gas', vol. 113, no. 23, 2016, doi: 10.1073/pnas.1525500113.

[4] M. D. Sharma, C. Mahala, and M. Basu, 'Sensitization of vertically grown ZnO 2D thin sheets by MoSx for efficient charge separation process towards photoelectrochemical water splitting reaction', *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 22, pp. 12272–12282, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.190.

[5] S. Andrea, M. Hernández, and F. J. De Moure-flores, 'Películas delgadas de óxidos semiconductores obtenidas por la técnica sol-gel', *Ciencia@UAQ*, vol. 6, no. 2, pp. 1–10, 2013.

[6] I. E. Paulauskas, G. E. Jellison, L. A. Boatner, and G. M. Brown, 'Photoelectrochemical Stability and Alteration Products of n-Type Single-Crystal ZnO Photoanodes', *International Journal of Electrochemistry*, vol. 2011, pp. 1–10, 2011, doi: 10.4061/2011/563427.

[7] L. Gong, Z. Z. Ye, J. G. Lu, L. P. Zhu, J. Y. Huang, and B. H. Zhao, 'Formation of p -type ZnMgO thin films by In – N codoping method', *Appl Surf Sci*, vol. 256, pp. 627–630, 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.08.015.

[8] R. A. Hamouda *et al.*, 'Comparative study between zinc oxide nanoparticles synthesized by chemical and biological methods in view of characteritics, antibacterial activity and loading on antibiotics in vitro.', *Dig J Nanomater Biostruct*, vol. 15, no. 1, pp. 93–106, 2020.

[9] H. Ghaffari *et al.*, 'Inhibition of H1N1 influenza virus infection by zinc oxide nanoparticles : another emerging application of nanomedicine', *J Biomed Sci*, vol. 4, pp. 1–11, 2019.

[10] F. Kayaci, S. Vempati, I. Donmez, N. Biyikli, and T. Uyar, 'Role of zinc interstitials and oxygen vacancies of ZnO in photocatalysis: A bottom-up approach to control defect density', *Nanoscale*, vol. 6, no. 17, pp. 10224–10234, 2014, doi: 10.1039/c4nr01887g.

[11] X. Li, J. Song, Y. Liu, and H. Zeng, 'Controlling oxygen vacancies and properties of ZnO', *Current Applied Physics*, vol. 14, no. 3, pp. 521–527, 2014, doi: 10.1016/j.cap.2014.01.007.

[12] I. Y. Y. Bu, 'Sol-gel production of p-type ZnO thin film by using sodium doping', *Superlattices Microstruct*, vol. 96, pp. 59–66, 2016, doi: 10.1016/j.spmi.2016.05.011.

[13] J. C. Fan, K. M. Sreekanth, Z. Xie, S. L. Chang, and K. V. Rao, 'P-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices', *Prog Mater Sci*, vol. 58, no. 6, pp. 874–985, 2013, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.03.002.

[14] R. Dutta and N. Mandal, 'Mg doping in wurtzite ZnO coupled with native point defects: A mechanism for enhanced n-type conductivity and photoluminescence', *Appl Phys Lett*, vol. 101, no. 4, 2012, doi: 10.1063/1.4738990.

[15] T. Makino, Y. Segawa, A. Ohtomo, and T. Yasuda, 'Band gap engineering based on MgxZn1-xO and CdyZn1-yO ternary alloy films Band gap engineering based on MgxZn1 − xO and CdyZn1 − yO ternary alloy films', *Appl Phys Lett*, no. March, pp. 10–14, 2001, doi: 10.1063/1.1350632.

[16] C. K. Zagal-Padilla and S. A. Gamboa, 'Optoelectronic characterization of ZnO obtained by green synthesis of Zn-salt precursor in parsley extract', *J Alloys Compd*, vol. 767, pp. 932–937, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.07.191.

[17] R. Torres-Colín, R. Duno De Stefano, and L. L. Can, 'The genus Bauhinia (Fabaceae, Caesalpinioideae, Cercideae) in Yucatán Peninsula (Mexico, Belice and Guatemala)'.

[18] Y. A. Kulkarni and M. S. Garud, 'Bauhinia variegata (Caesalpiniaceae) leaf extract: An effective treatment option in type I and type II diabetes', *Biomedicine and Pharmacotherapy*, vol. 83, pp. 122–129, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.biopha.2016.06.025.

[19] Leila Airemlou, M. A. Behnajady, and K. Mahanpoor, 'Response Surface Methodology Optimized Sol–Gel Synthesis of Ag, Mg co-Doped ZnO Nanoparticles with High Photocatalytic Activity', *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 92, no. 10, pp. 2015–2024, 2018, doi: 10.1134/S0036024418100035.

[20] A. Diallo, B. D. Ngom, E. Park, and M. Maaza, 'Green synthesis of ZnO nanoparticles by Aspalathus linearis: Structural & optical properties', *J Alloys Compd*, vol. 646, pp. 425–430, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.05.242.

[21] J. F. Jurado, 'Estudio vibracional de nanoestructuras de ZnO sinterizadas por reaccion en estado solido', *Revista Colombiana de Física*, vol. 44, no. 1, 2012.

[22] K. Samanta, P. Bhattacharya, and R. S. Katiyar, 'Raman scattering studies of p-type Sb-doped ZnO thin films', *J Appl Phys*, vol. 108, no. 11, 2010, doi: 10.1063/1.3516493.

[23] S. Kanaparthi and S. Govind Singh, 'Highly sensitive and ultra-fast responsive ammonia gas sensor based on 2D ZnO nanoflakes', *Mater Sci Energy Technol*, vol. 3, pp. 91–96, 2020, doi: 10.1016/j.mset.2019.10.010.

[24] L. Chen, A. Wang, Z. Xiong, S. Shi, and Y. Gao, 'Effect of hole doping and strain modulations on electronic structure and magnetic properties in ZnO monolayer', *Appl Surf Sci*, vol. 467–468, no. April 2018, pp. 22–29, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.10.132.

[25] A. Chaves *et al.*, 'Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials', *NPJ 2D Mater Appl*, vol. 4, no. 1, 2020, doi: 10.1038/s41699-020-00162-4.

[26] N. Shakti, C. Devi, A. K. Patra, P. S. Gupta, and S. Kumar, 'Lithium doping and photoluminescence properties of ZnO nanorods', *AIP Adv*, vol. 8, no. 1, pp. 1–6, 2018, doi: 10.1063/1.5008863.

[27] A. Antony *et al.*, 'A study of 8 MeV e-beam on localized defect states in ZnO nanostructures and its role on photoluminescence and third harmonic generation', *J Lumin*, vol. 207, pp. 321–332, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.11.043.

[28] G. Golan, A. Axelevitch, B. Gorenstein, and V. Manevych, 'Hot-Probe method for evaluation of impurities concentration in semiconductors', *Microelectronics J*, vol. 37, no. 9, pp. 910–915, 2006, doi: 10.1016/j.mejo.2006.01.014.

[29] B. W. C. Au, K. Y. Chan, Y. K. Sin, and Z. N. Ng, 'Hot-point probe measurements of N-type and P-type ZnO films', *Microelectronics International*, vol. 34, no. 1, pp. 30–34, 2017, doi: 10.1108/MI-08-2015-0067.