Benemérita Universidad Autónoma de Puebla



BENEMERINA

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Crecimiento de nanoalambres de óxido de zinc verticalmente alineados usando el método sol-gel hidrotermal

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

López Vázquez Alejandra

asesorada por

Dr. Umapada Pal

Puebla Pue. Julio 2015

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Crecimiento de nanoalambres de óxido de zinc verticalmente alineados usando el método sol-gel hidrotermal

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

López Vázquez Alejandra

asesorada por

Dr. Umapada Pal

Puebla Pue. Julio 2015

Título: Crecimiento de nanoalambres de óxido de zinc verticalmente alineados usando el método sol-gel hidrotermal **Estudiante:** LÓPEZ VÁZQUEZ ALEJANDRA

COMITÉ

Dra. Palomino Ovando Martha Alicia Presidente

Dr. Lozada Morales Rosendo Leovigildo Secretario

Dr. Flores Desirena Benito Vocal

Dr. Palomino Merino Martín Rodolfo Suplente

Dr. Umapada Pal Asesor

A mi'nan dad abu tio

Quien tiene un por qué para vivir, encontrará casi siempre el cómo. Nietzsche

Si un hombre aspira a una vida correcta, su primer acto de abstinencia es el de lastimar animales. *Tobtey*

La grandeza de una nación y su progreso moral puede ser juzgado por la forma en que sus animales son tratados. *Mahatma Gandhi*

El peor pecado que cometemos contra nuestros amigos las animales no es odiarlos, es ser indiferentes con ellos. Esa es la esencia de lo inhumano. *George Bernard Shaw*

;MIS SENORES! ¡Ved lo que opino de esos dos reyes! - escupió al suelo - Para mí, Renly Baratheon no significa nada, y Stannis, menos aún. ¿Por qué van a reinar sobre mí y sobre los míos, desde un trono florido en Altojardín o Dorne? ¿Qué saben ellos del Muro, o del Bosque de los Lobos, o de los Primeros Hombres? ¡Si hasta adoran a otros dioses! Y que los Otros se lleven también a los Lannister, ¡Éstoy harto de ellos! ¿Por qué no volvemos a gobernarnos a nosotros mismos? Les juramos lealtad a los dragones, y los dragones están todos muertos.Éste es el único rey ante el que pienso doblar la rodilla, mis señores. ! El Rey en el Norte!. Cancién de hiele y fuege - Juege de trenes - Geerge \mathcal{R} . \mathcal{R} . Martin

Índice general

Ag	gradecimientos	VI
Re	esumen	VII
In	troducción	VIII
Oł	bjetivos	х
1.	Antecedentes y generalidades 1.1. Síntesis de óxido de zinc	1 1
	1.1.1. Método sol-gel	1 3
	1.2. Propiedades generales del ZnO	5
2.	Síntesis	8
	2.1. Fabricación de nanopartículas (semillas) de ZnO	8
	2.2. Fabricación de nanoalambres de ZnO	10
3.	Técnicas de caracterización	11
	3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía (EDS)	11
	3.2. Microscopía electrónica de transmisión	13
	3.3. Espectrofotometría de absorción UV-Vis	14
	3.4. Espectroscopía micro Raman	16
4.	Resultados y Discusiones	18
	4.1. Nanopartículas de ZnO (semillas)	18
	$4.1.1. Muestra S2 \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots $	18
	4.2. Nanoalambres de ZnO	23
	$4.2.1. Muestra \ S2v \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots $	24
	$4.2.2. Muestra S2a \ldots \ldots$	26
5.	Conclusiones	29
Re	eferencias	30

Índice de figuras

1.1.	Estructura wurzita del ZnO	7
2.1. 2.2.	Soluciones de acetato de zinc e hidróxido de sodio en metanol Presentación esquemática del proceso de frabricación de nanopartícu- las (semillas) de ZnO : (a) Adición de la solución de $NaOH$ en la de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, (b) calentamiento de la solución en baño de aceite.	8 9
2.3. 2.4.	Recubrimiento de los substratos con semillas mediante <i>spin-coating</i> Procedimiento utilizado para el crecimiento de los nanoalambres	10 10
3.1. 3.2	 (a) Diagrama esquemática del proceso de dispersión de electrones en una muestra sólida. (b) Diagrama esquemática de un SEM. (a) Diagrama de dispersión de electrones. (b) Diagrama esquemática de un 	12
0.2.	TEM.	13
3.3. 3.4.	Diagrama esquemática de un monocromador	14
3.5.	transición directa y (b) transición indirecta	$\frac{16}{17}$
4.1.	Imágenes TEM típicas de los cúmulos de nanopartículas de ZnO	19
4.2.	Imagen $HRTEM$ típica de las nanopartículas (semillas) de $ZnO.$	20
4.3. 4.4.	Espectro EDS de las semillas de ZnO Espectros de absorción de nanopartículas de ZnO (a) antes y (b) después	20
4.5.	del tratamiento térmico	21
4.6.	tratamiento térmico (utilizando la ecuación 3.3)	22
	ZnO (semillas)	22
4.7.	Imagen SEM típica de los nanoalambres de ZnO en vista superior	24
4.8.	Imagen SEM tipica de los nanoalmbres de ZnO en vista lateral	25
4.9.	estimación de su E_{α}	25
4.10.	Imagen SEM de nanoalambres de ZnO , vista superior.	$\frac{-6}{26}$
4.11.	Imagen SEM de nanoestructuras de ZnO , vista superior	26
4.12.	Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para la muestra $S2a$.	27
4.13.	Espectro de dispersión Raman de nanoalambres de ZnO	28

Índice de tablas

1.1.	Algunas propiedades comunes del ZnO	6
4.1.	Tamaño, composición y ancho de banda de las nanopartículas de ZnO pre- paradas en diferentes condiciones	23
4.2.	Comparación de dimensiones y propiedades ópticas de las muestras de na- noalambres de ZnO	28

Agradecimientos

Agradezco a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) y a la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas (FCFM) por permitirme realizar mis estudios de licenciatura y al Instituto de Física (IFUAP) por haberme brindado las facilidades de utilizar sus instalaciones e infraestructuras para la realización de este trabajo.

Agradezco al CONACyT por el apoyo económico brindado por medio de la beca Ayudante a Investigador Nacional nivel III o Emérito (Exp. Inv. 16774, Exp. Ayte. 11696). Apoyo brindado por la VIEP-BUAP por medio de los proyectos Nos. VIEP/EXC/2014 y VIEP/EXC/2015-205, los cuales fueron de enorme utilidad para la realización de este trabajo.

Mi agradecimiento al Dr. Umapada Pal por la dirección, asesoría y compartición de conocimientos, además de seguimiento en la realización de este trabajo de tesis y en el enriquecimiento de mis habilidades en el uso de un laboratorio químico.

Agradezco a todos mis profesores de la licenciatura por haberme brindado de su conocimiento, tiempo y paciencia para la contribución de mi formación académica.

Agradezco a mis amigos (Karen, Marcos, Patricia, Andrea, Carlos, Neri y Ricardo) de generación y compañeros del Laboratorio de Nanoestruscturas del IFUAP por haberme apoyado cuando más los he necesitado y por el simple placer de haberlos conocido. Y en especial a Miguel Ángel que en estos seis años ha estado a mi lado soportando las peores partes de mi persona.

Por último y más importante a mi familia. A mi madre por su apoyo que siempre me ha brindado, por cuidar de mis 4 hijos en mi ausencia y por amarme demasiado. A mi padre, abuelo Luis y tío Luis quienes siempre mi apoyaron económicamente y moralmente.

Gracias, muchas gracias a todos.

Resumen

En este trabajo se presenta la fabricación de nanoalambres de óxido de zinc, ZnO, verticalmente alineados sobre sustratos sólidos como silicio (Si) y vidrio. La síntesis de los nanoalambres se realizó por el método hidrotermal, el cual se llevó a cabo sobre substratos de vidrio y silicio que contenían nanopartículas de ZnO como semillas, sintetizadas por el método sol-gel. Para conocer la morfología y composición elemental de las nanoestructuras fabricadas, se utilizaron las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés scanning electron microscopy), microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés transmission electron microscopy) y espectroscopía de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés energy dispersive spectroscopy), respectivamente. Las propiedades ópticas de las nanoestructuras fueron estudiadas utilizando las técnicas de espectroscopía de absorción UV - Vis y espectroscopía micro Raman.

Introducción

Hoy en día la nanotecnología está presente en casi todos los campos de la ciencia, por lo que se han propuesto diferentes técnicas de síntesis para la preparación de materiales y dispositivos en la escala nanométrica. Los nanomateriales son estructuras cuyas dimensiones caen en el rango de los nanómetros, en general entre 1 - 100nm $(1nm = 10^{-9}m)$. Por sus dimensiones o componentes, las nanoestructuras se clasifican en cuatro categorías como: 0D, 1D, 2D y 3D. Nanoestructuras de 0D se refiere a nanopartículas, las cuales no son apreciables en ninguna de sus dimensiones. Nanoestructuras de 1D son nanotubos o nanoalambres, las cuales son apreciables solo en una dimensiíon. Nanoestructuras de 2Dson las películas delgadas, de las cuales solo su espesor queda en tamaño nanométrico. Nanoestructuras (0D, 1D o 2D) como bloques de construcción, los nanocompósitos que contiene nanoestructuras embebidas en matices de diferentes materiales, son un ejemplo de estas estructuras.

El tamaño nanométrico da lugar a lo que se conoce como confinamiento cuántico, que no es más que la localización de portadores de carga (electrones en metales y electrones y huecos en semiconductores) en un espacio muy reducido. El efecto confinamiento produce un ensanchamiento de la banda de energía prohibida del semiconductor así como la aparición de sub-bandas discretas en la banda de valencia y la banda de conducción. Las dimensiones típicas para observar el efecto confinamiento en semiconductores varían entre uno y diez nanómetros dependiendo el material.

Con frecuencia se les describe a las nanopartículas como átomos artificiales debido a que los electrones están dimensionalmente confinados como en un átomo y sólo se tiene niveles de energía discretos. Por lo tanto, estos nuevos materiales de tamaño nanométrico tienen propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y mecánicas únicas y diferentes de los materiales en el rango de los micrómetros o milímetros llamados también en bulto. Las propiedades de los nanomateriales dependen de su composición química, tamaño y forma, que a su vez están relacionadas con las variables experimentales (temperatura, concentración del precursor, pH, etc.) utilizadas para su crecimiento. Debido a sus características especiales, las nanoestructuras tienen aplicaciones potenciales para desarrollar nuevas tecnologías en los campos como comunicaciones [1], almacenamiento de energía e información [1, 2], sensores de gas [3, 4], sensores químicos [5], bio-sensores [5], cosméticos [6], protección ambiental [6], dispositivos electrónicos [7] y ópticos [7,8], celdas solares [9], suministro de fármacos [10, 11], medicina [11], biología [11, 12], etc.

En el estudio de nanomateriales semiconductores, las nanoestructuras unidimensionales (1D) de óxido de zinc, han sido estudiadas desde la década anterior no solo por sus notables propiedades físicas y químicas, sino también por sus aplicaciones actuales y futuras en diversas tecnologías [2, 6, 13-15]. En específico los nanoalambres de ZnO son los que mayor aplicación han tenido en comparación con otras nanoestructuras de ZnO. Debido a su geometría y relación de superficie-volumen se ha demostrado que son eficientes para la detección de la luz en el rango azul-ultravioleta (se ha hecho énfasis en la posibilidad de detectores de luz a base de nanoalambres con una sensibilidad de un fotón [16]), por lo que son los candidatos adecuados para la fabricación de celdas solares. Los nanoalambres de ZnO han recibido gran atención en el área de fotcatálisis debido a su eficaz uso para la degradación de contaminantes orgánicas derivado de su ancha brecha prohibida y bajo costo de fabricación [17]. También se ha demostrado que debido a su propiedad piezoeléctrica es un candidato idóneo para la fabricación de dispositivos en recolección de energía mecánica (ondas sonoras, vibraciones, impactos mecánicos, flujo de aire, fricción, ondas hidráulicas, etc.) para la sustitución de baterías en diversos aparatos, de hecho esto se ha aplicado en sensores de pH y radiación UV, utilizando como fuente mecánica ondas sonoras [18, 19].

Hasta la fecha se han desarrollado varias técnicas de síntesis de nanoalambres en las cuales se ha podido modificar sus razones de aspecto (razones entre altura y diámetro), área superficial específica (área/peso) y posibles efectos de confinamiento; los cuales son requeridos para la gran demanda de una buena eficiencia en numerosas aplicaciones. Ha sido demostrado que los métodos químicos son los más simples, económicos y adecuados para la producción a gran escala de nanoestructuras de ZnO [20].

En este trabajo se realizó crecimiento de nanoestructuras 1D de ZnO sobre sustratos de silicio y vidrio utilizando métodos químicos en baja temperatura. Las nanoestructuras crecidas sobre los sustratos fueron caracterizadas utilizando técnicas como microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía de absorción UV - Vis, y espectroscopía micro Raman.

Objetivos

El objetivo general de este trabajo es fabricar nanoalambres de ZnO con diferentes diámetros utilizando la técnica hidrotermal, estudiar su morfología y propiedades ópticas.

Específicos

 ${\ensuremath{\mathscr R}}$ Crecimiento de nanopartículas de ZnO por el método sol-gel.

 $\ensuremath{\mathfrak{B}}$ Crecimiento de nanoalambres de ZnO por el método hidrotermal, con diferentes diámetros utilizando semillas.

Caracterización morfológica y composición de los nanoalambres utilizando las técnicas de microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía de dispersión de energía.

 ${\ensuremath{\mathfrak{C}}}$ Caracterización óptica de los nanoalambres utilizando las técnicas de espectroscopía de absorción UV-Visy espectroscopía micro Raman.

Capítulo 1

Antecedentes y generalidades

En este capítulo se elabora el marco teórico de las síntesis sol-gel e hidrotermal, los antecedentes de síntesis de nanopartículas de ZnO mediante sol-gel y nanoalambres de óxido de zinc por el método hidrotermal, además de algunas propiedades comunes del ZnO.

1.1. Síntesis de óxido de zinc

El ZnO es un semiconductor tipo óxido metálico de grupo II-VI. Las nanoestructuras de ZnO fueron crecidas con diversas morfologías como nanoanillos [2], nanoresortes [2], nanocinturones [15], nanoalambres [16], nanopeines [17], nanohélices [21], nanocajas [21], etc. En concreto los nanoalambres de ZnO han sido estudiados extensivamente durante los últimos años por sus aplicaciones potenciales en la fabricación de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos, electroquímicos y electromecánicos, tales como transistores de efecto de campo [2], sensores biológicos [2] y de gases [15], diodos emisores de luz (LEDs) [15], dispositivos de emisión de campo [17], nanogeneradores piezoeléctricos [19], celdas solares [22], dispositivos fotovoltaicos [23], láser de luz ultravioleta [24], etc. Varias técnicas han sido desarrolladas para sintetizar nanoestructuras de ZnO, como crecimiento vapor-líquido-sólido [25], evaporación térmica [26], deposición de vapor químico metálico-orgánico [27], ablación laser [28], deposición electro-química [29], litografía por haz de electrones [30], sol-gel [22, 31–37] y el método hidrotermal [38–46]. En particular, hablaremos acerca de la síntesis de nanopartículas de ZnO por el método sol-gel y la fabricación de nanoalambres de óxido de zinc por el método hidrotermal que utilizamos en este trabajo.

1.1.1. Método sol-gel

Las partículas de ZnO tienen numerosas estructuras, morfologías y propiedades ópticas para diversas aplicaciones. Varias técnicas para sintetizar nanopartículas de ZnO son viables, de las cuales el proceso sol-gel es uno de los métodos más usados.

Los métodos convencionales utilizados para la síntesis de materiales como el sol-gel fueron modificados de manera conveniente para adoptarlos en el crecimiento de nanomateriales. El crecimiento de óxidos metálicos por el método sol-gel se procede por: la

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES Y GENERALIDADES 1.1. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE ZINC

preparación de un sol o solución del precursor, la gelación del sol y la eliminación del solvente. Un sol es una dispersión de partículas coloidales sólidas en una fase líquida, en donde las partículas son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento browniano, una caminata aleatoria dirigida por el momento debido a las colisiones entre moléculas. Un gel es un sólido que consiste de dos fases, sólido y líquido, en donde la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la parte líquida.

Cuatro tipos de materiales están involucrados en la síntesis de nanopartículas, usando este método, llamados: precursor, solvente, catalizador y estabilizador. El precursor es el material principal para que ocurra la reacción en el proceso sol-gel. Este material normalmente consiste de iones metálicos, elementos rodeados por varias especies reactivas llamados ligandos (los metales alcóxidos son ideales para este método). Los solventes comunes son alcoholes, ya que el agua reacciona muy fácilmente con el alcóxido y no hay control en la velocidad de hidrólisis [31]. El catalizador es necesario para asegurar el acontecimiento de la hidrólisis y condensación. Algunos ejemplos de catalizadores son: ácido hidroclrórico, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio y amoníaco. Los estabilizadores, como la etanolamina, hidróxido de tetrametilamonio y ácido etilendiaminotetraacético, son añadidos a la solución para asegurar que el sol no cambie rápidamente a gel. También son cuatro los procesos que están involucrados en el método de sol-gel, llamados, hidrólisis, condensación (nucleación), polimerización de monómeros (crecimiento de partículas) y envejecimiento. Durante el proceso sol-gel, la nucleación de las partículas del óxido metálico ocurre normalmente por precipitación, este proceso involucra la reacción entre la sal metálica (MX_2) y los iones del hidróxido (YOH) o agua, que se describe de la siguiente manera:

$$MX_2 + 2YOH \longrightarrow MO(s) + 2Y^+ + 2X^- + H_2O \tag{1.1}$$

donde M es el metal, X es el anión y Y es el catión.

El proceso de crecimiento ocurre por la sobresaturación de la solución. Después de la nucleación y el crecimiento. El tamaño promedio de las partículas y distribución pueden ser cambiados por envejecimiento. Los procesos dominantes en el envejecimiento son agregación y engrosamiento, los cuales dependen fuertemente de los parámetros experimentales.

El tamaño final de las partícula y su distribución de tamaño, están relacionadas a los parámetros experimentales (factores que afectan la velocidad de la reacción) tal como el pH de la solución, temperatura y tiempo de reacción, concentración de reactivo en solución, naturaleza y concentración del catalizador, temperatura y tiempo de envejecimiento, y proceso de secado. A continuación se mencionan algunos estudios sobre estos parámetros.

Según Alias y Mohamad [32] el pH de la solución tiene una influencia significante en las propiedades del ZnO cuando éste se sintetiza mediante el método de sol-gel. Los procesos como la hidrólisis y condensación en la solución durante la formación del gel son controlados por el pH que también afecta la morfología del ZnO. Se encontró que a los pHs de 6 y 7 el ZnO no sintetiza adecuadamente debido a una alta concentración de iones H^+ y baja concentración de iones OH^- en la solución. Bajo condiciones neutras ($pH \approx 7$) la cantidad de iones H^+ y OH^- son iguales, sin embargo la solución aún no tiene la cantidad suficiente de iones OH^- para formar ZnO (iniciar el proceso hidrólisis). Con lo anterior, se establece que el pH controla la velocidad de formación de las nanopartículas de ZnO y sus tamaños. A pH mayor o igual a 8, por tener suficientes iones OH^- en la solución, ocurre la formación de núcleos y por lo tanto partículas de ZnO. Cuando el pH de la solución es 9 o mayor, las partículas tiene tendencia a crecer alargadas.

Rani et al. [22] también establecen que el tamaño de las partículas de ZnO está relacionado con el valor del pH de la solución, llegando a la conclusión que para el valor de pH 9 el tamaño de las partículas es más grande en comparación con el tamaño de las partículas crecidas a otros valores de pH más bajos. También señalan que a pH 8, las nanopartículas formadas empiezan a exhibir un estructura cristalina. Además señalan que el metanol es un disolvente ideal para crecimiento de ZnO debido al tamaño pequeño de sus moléculas y la presencia de los grupos activos como OH y OCH_3 que facilita la reacción del metanol con el precursor para formar polímeros, los cuales son requeridos para convertir la solución en gel. Haase et al. [33] también reportaron las convenencias de utilizar alcohol como solvente, va que este avuda a reaccionar los iones de Zn^{2+} v el NaOH, debido a que el alcohol tiene propiedad deshidratante previene la formación de hidróxido de zinc. Sin embargo, es crucial que el alcohol a utilizar tenga un cierto porcentaje de agua para controlar la velocidad de crecimiento de las partículas coloidales. Por otro lado, Alias et al. [34] proponen que al terminar la reacción es mejor centrifugar la solución para la separación del ZnO de los otros compuestos presentes. De hecho afirman que la centrifugación puede mejorar la estructura, morfología y propiedades ópticas del ZnO en comparación con el proceso de envejecimiento.

Pacholski *et al.* [35] proponen que para una mejor síntesis de nanopartículas, la solución debe tener condiciones básicas y la concentración del precursor debe de estar a valores menores de 0,01M, con el fin de que éstas tengan una morfología cuasi esférica. Observan que al aumentar diez veces esta concentración, se forman nanorodillos. Seow *et al.* [36] también observaron que el crecimiento de nanoestructuras de ZnO puede ser controlado por la cantidad del precursor y tiempo de reacción, las cuales van desde nanopartículas a nonorodillos. Lin *et al.* [37] encontraron que a una concentración de 0,06M se obtienen nanopartículas con diámetro aproximado de $4 \pm 0,3nm$ con formas esféricas y elipsoidales.

1.1.2. Método hidrotermal

La técnica hidrotermal se volvió muy popular por simular las condiciones naturales que existen bajo la corteza terrestre ganándose así el interés de los científicos de diferentes disciplinas durante los últimos 50 años. El término hidrotermal es debido a su origen geológico. Fue usado por primera vez por el geólogo inglés Sir Roderick Murchison (1792 - 1871), para describir la acción del agua a elevadas temperaturas y presiones en los cambios de la corteza terrestre, que conducen a la formación de rocas y minerales. El término hidrotermal usualmente se refiere a cualquier reacción heterogénea en presencia de solventes acuosos o mineralizantes, bajo condiciones de altas presiones y temperaturas para disolver y recristalizar materiales que son relativamente insolubles bajo condiciones normales. Pero en años recientes, con el vasto número de publicaciones sobre las condiciones del método hidrotermal, se ha propuesto definirla como: "cualquier reacción química heterogénea en presencia de un solvente (acuoso o no) arriba de la temperatura ambiente y a más de una atmosfera de presión en un sistema cerrado" [38].

Probablemente los agentes químicos más comunes en la literatura para la síntesis de nanoalambres de óxido de zinc, mediante el método hidrotermal, es el nitrato de zinc $Zn(NO_3)_2$ y la hexametilentetramina $(HMTA \ (CH_2)_6N_4)$. En este caso $Zn(NO_3)_2$ provee iones de Zn^{2+} requeridos para la creación de nanoalambres de ZnO, las moléculas de H_2O en la solución proveen los iones O^{2-} .

La HMTA es una molécula rígida y se hidroliza fácilmente en agua produciendo gradualmente HCHO y NH_3 . Si la HMTA se hidroliza muy rápido y produce una gran cantidad de OH^- en un corto periodo de tiempo, los iones de Zn^{2+} de la solución precipitaran rápidamente debido a que el ambiente contiene un pH muy alto. Esto eventualmente resultará en un rápido consumo del precursor y prohibirá el crecimiento orientado de las nanoestructuras de ZnO. Los productos de descomposición de HMTA juega un papel importante (Ecuación 1.2 - 1.5). Se produce un ambiente básico el cual es necesario para la formación de $Zn(OH)_2$ el cual se deshidrata en ZnO cuando se calienta.

$$(CH_2)_6 N_4 + 6H_2 O \longleftrightarrow 4NH_3 + 6HCHO \tag{1.2}$$

$$NH_3 + H_2O \longleftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$
 (1.3)

$$Zn^{2+} + 2OH^{-} \longleftrightarrow Zn(OH)_2 \tag{1.4}$$

$$Zn(OH)_2 \longleftrightarrow ZnO + H_2O$$
 (1.5)

En general, la concentración del precursor determina la densidad de las nanoestructuras formadas. El tiempo y temperatura del crecimiento controlan la morfología y relación de aspecto de los nanoalambres de ZnO. El ancho de los nanoalambres es usualmente menor a 100nm, el cual está dictado en gran medida por el tamaño de la semilla. El crecimiento de los nanoalambres sobre semillas es más favorable que si éstas no estuvieran, ya que nos saltamos el paso de nucleación.

Como ya se dijo en el método hidrotermal, algunos de los parámetros que influyen en la morfología y evolución de crecimiento de los nanoalambres, son: capa de semillas, temperatura, tiempo de reacción y la concentración del precursor. En seguida se presentan algunas observaciones sobre el estudio de estos parámetros en el método hidrotermal.

Huang y Lin [39] aseguran que al colocar el substrato (con semillas de ZnO depositadas sobre él, mediante la técnica de *spin-coating*) en tratamiento térmico a 300°C hay una buena adhesión de las nanopartículas al substrato. Con el tratamiento térmico a esta temperatura se formaron películas de granos finos con diámetros de alrededor 80*nm*. A temperaturas menores no se formaron granos y la superficie queda lisa. A temperaturas mayores los granos se vuelven más largos. Este resultado es consistente con el de Wang et al. [40], donde demuestran que la calidad de la película delgada de nanopartículas de ZnO colocada en el substrato mediante la técnica de *spin-coating*, es mejorada debido a la redistribución de los granos cristalinos mediante el suficiente abastecimiento de energía térmica. Solís-Pomar et al. [41] demuestran que la densidad de los nanoalambres en el substrato depende del grosor de la capa de semillas, entre más gruesa la capa, la densidad de nanoalambres es mayor.

Xu et al. [42] habla sobre el uso del HMTA (hexametiltetramina) en la síntesis, explica que la función exacta del HMTA durante el crecimiento de los nanoalambres aún no es clara. Sin embargo, creen que ayuda a la solución a tener un pH ligeramente básico, el cual hidroliza lentamente con el agua de la solución y gradualmente produce iones OH^- . Esto es crucial en la síntesis, ya que sí el HMTA hidroliza muy rápido, produce una gran cantidad de iones OH^- en un corto período de tiempo y los iones de Zn^{2+} en la solución precipitaran debido al ambiente con un alto pH.

Ibupoto *et al.* [43] señalan que la función de las nanopartículas de ZnO sobre el substrato es proveer un gran número de sitios para la nucleación en el crecimiento de nanoalambres de ZnO bien alineados. Dong *et al.* [44] señalan lo mismo y además que durante el proceso de crecimiento se establece la densidad de las nanoestructuras resultantes. El tamaño y aspereza de las nanopartículas tienen un efecto significativo sobre el modo de crecimiento y morfología de los nanoalambres.

Xu et al. [45] señalan que la densidad de los nanoalambres de ZnO puede ser controlada por la concentración de la sal de zinc y HMTA en la solución de crecimiento. El tiempo y temperatura de crecimiento controlan la morfología y razón de aspecto de los nanoalambres de ZnO. Vayssieres [46] asegura que al disminuir la concentración de precursor en un orden de magnitud, el diámetro de los alambres decrece de igual manera en un orden de magnitud. Por ejemplo, si tenemos una concentración de 0,1M de $Zn(NO_3)_2/HMTA$ el diámetro de los nanoalambres será de $1 - 2\mu m$, si tenemos 0,01M el diámetro será de 100 - 200nm y si tenemos 0,001M el diámetro será de 10 - 20nm.

1.2. Propiedades generales del ZnO

El óxido de zinc cristalino es un material termocrómico, que posee la capacidad de cambiar su color debido a los cambios de temperatura. Cambia de blanco a amarillo cuando es calentado y es capaz de volver a blanco cuando es enfriado. Este cambio de color es producido por una pequeña pérdida de oxígeno a altas temperaturas.

El ZnO es un óxido anfótero esto significa que reacciona con un ácido (formando el ion Zn^{2+} y H_2O) y una base (formando el ion tetrahidroxizincato $[Zn(OH)_4]^{2-}$), que es prácticamente insoluble en agua y alcohol, pero que es soluble en la mayoría de los ácidos. El ZnO tiene un punto isoeléctrico (PI), de alrededor 9,5. El PI es el pH al que un polianfólito (que tiene muchos grupos básicos y ácidos) tiene carga neta cero.

Óxido de zinc				
Parámetros de red a $T = 300K$	a = 3,25Å y $c = 5,20$ Å			
Densidad	$5,606g/cm^3$			
Fase estable a $300K$	Wurzita			
Punto de fusión	$1975^{\circ}\mathrm{C}$			
Punto de ebullición	$2360^{\circ}\mathrm{C}$			
Brecha Prohibida a $300K$	3,37 eV			
Brecha prohibida a $4K$	3,437 eV			
Energía de enlace de excitones	60meV			
Índice de refracción	2,008			
Masa molar	81,4g/mol			
Punto Isoeléctrico	9,5			
Dureza en la escala de Mohs	4,5			
Solubilidad en agua	$0,16g/cm^{3}$			

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES Y GENERALIDADES 1.2. PROPIEDADES GENERALES DEL ZNO

Tabla 1.1: Algunas propiedades comunes del ZnO.

El óxido de zinc puede cristalizar en tres formas distintas, wurzita (empaquetamiento hexagonal compacto, EHC), blenda de zinc (empaquetamiento cúbico compacto, ECC) y tipo NaCl. La estructura tipo wurzita es la más estable a temperatura ambiente y por tanto la más común. Se puede interconvertir a estructura blenda de zinc trabajando a altas presiones y ésta puede ser estabilizada por el crecimiento de ZnO en una estructura de entramado cúbico. En ambos casos, el Zn y el O tienen coordinación tetraédrica. La estructura tipo NaCl solo ha sido observada a muy altas presiones por lo que no merece la pena su discusión. Su alta capacidad calorífica y su conductividad térmica, unidos a su baja expansión térmica y alta temperatura de fusión, son propiedades que lo hacen muy útil en el ámbito de la cerámica.

El ZnO es un semiconductor que tiene una banda prohibida de 3,37eV, con una gran energía de excitón de 60meV a temperatura ambiente; es transparente a la luz visible y puede volverse altamente conductivo por dopaje. El ZnO en su forma wurzita tiene estructura hexagonal, con parámetros de malla a = 3,25 y c = 5,20Å. La estructura puede ser descrita como un número de planos alternantes compuestos de iones coordinados tetraédricamente de O^{2-} y Zn^{2+} (Figura 1.1). La coordinación tetraédrica en el ZnOda como resultado una estructura carente de centro de simetría y en consecuencia tiene propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas.

La propiedad piezoeléctrica de un material se manifiesta cuando éste es sometido a tensiones mecánicas adquiriendo una polarización eléctrica en su masa, apareciendo una diferencia de potencial y cargas eléctricas en su superficie. La piroeléctricidad, se manifiesta al someter el material a cambios de temperatura, experimentando cambios en la polarización eléctrica, dichos cambios de temperatura inducen un campo eléctrico en el interior del

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES Y GENERALIDADES 1.2. PROPIEDADES GENERALES DEL ZNO

material causado por movimiento de cargas positivas y negativas en los extremos opuestos de la superficie. La piroeléctricidad está estrechamente relacionado con la piezoeléctricidad, de tal modo que todos los materiales piroeléctricos también son piezoeléctricos.



Figura 1.1: Estructura wurzita del ZnO.

El ZnO es considerado un semiconductor de tipo n en ausencia de un dopante. Los defectos nativos como: vacancias de oxígeno o intersticios de zinc son una buena explicación de esta característica. Sin embargo existen otros defectos como: vacancias de zinc, intersticios de oxígeno, antisitios de oxígeno y antisitios de zinc. Por lo que hay un gran debate sobre la naturaleza de los portadores de carga del ZnO [13, 15].

Capítulo 2

Síntesis

2.1. Fabricación de nanopartículas (semillas) de ZnO

Para la fabricación de las nanopartículas de ZnO (semillas) mediante el método sol gel, se tomó acetato de zinc dihidratado, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, como precursor, hidróxido de sodio, NaOH, como catalizador y metanol, CH_3OH como solvente.

Los materiales de vidrio utilizados para la síntesis fueron lavados con jabón, agua desionizada y etanol. Se preparó una solución de 40mL al 0,06M de acetato de zinc dihidratado en metanol y otra solución de 10mL al 0,5M de hidróxido de sodio en metanol (Figura 2.1). La solución de NaOH se fue agregando gota a gota en la solución de acetato de zinc bajo agitación magnética (Figura 2.2a) hasta lograr un pH 8,5 de la solución final. Después de transferir esta solucion en un matraz se colocó en un baño de aceite de temperatura $60^{\circ}C$ (Figura 2.2b) por una hora en agitación. Una vez terminó el tiempo, el matraz de reacción se sometió a un baño frío para detener el crecimiento.



Figura 2.1: Soluciones de acetato de zinc e hidróxido de sodio en metanol.



Figura 2.2: Presentación esquemática del proceso de frabricación de nanopartículas (semillas) de ZnO: (a) Adición de la solución de NaOH en la de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, (b) calentamiento de la solución en baño de aceite.

El mecanismo de reacción de precursores fue de la siguiente forma:

$$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O + NaOH \longleftrightarrow Zn(OH)_2 + 2CH_3COONa + 2H_2O$$
(2.1)

$$Zn(OH)_2 + 2H_2O \longleftrightarrow [Zn(OH)_4]^{-2} + 2H^+$$
(2.2)

$$[Zn(OH)_4]^{-2} \longleftrightarrow ZnO + H_2O + 2OH^-$$
(2.3)

Por medio de centrifugación se separaron las nanopartículas de ZnO, se lavaron una vez con etanol y las nanopartículas se redispersaron en 25mL de metanol. Se volvieron a fabricar nanopartículas siguiendo el procedimiento anterior, solo que esta vez se redispersaron en 50mL de metanol. Se obtuvieron soluciones de color blanco.

Para el crecimiento de los nanoalambres, se tomaron 4 substratos de vidrio, se lavaron con acetona, etanol y agua en un baño ultrasónico durante 15 minutos y se secaron con nitrógeno. Los substratos fueron cubiertos por una capa de semillas de ZnO mediante la técnica de *spin-coating* (Figura 2.3) a 1000*rpm* durante 1 minuto. Después de colocar la capa de semillas, los sustratos fueron tratados térmicamente a 300°C durante 10 minutos en aire.



Figura 2.3: Recubrimiento de los substratos con semillas mediante *spin-coating*.

2.2. Fabricación de nanoalambres de ZnO

Para la síntesis de los nanoalambres de ZnO mediante el método hidrotermal, se utilizaron nitrato de zinc $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, HMTA $(CH_2)_6N_4$ y agua desionizada.

Se prepararon dos soluciones acuosas una de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ al 0,008M y la otra de $(CH_2)_6N_4$ de misma concentración. Se tomaron 40mL de cada una de las soluciones y se colocaron en el recipiente donde se llevó a cabo la reacción. Después se colocaron los substratos con la capa de semillas en el fondo del recipiente, uno con las nanopartículas de ZnO hacia abajo y el otro con las semillas hacia arriba (Figura 2.4). Se cerró el recipiente y se colocó en un baño de aceite a 70°C. La reacción se dejó durante 4 horas a esa temperatura.



Figura 2.4: Procedimiento utilizado para el crecimiento de los nanoalambres.

Cuando terminaron las 4 horas de la reacción, las muestras se sacaron de la solución y se enjuagaron con agua desionizada y etanol, se dejaron secar en aire a temperatura ambiente. Posteriormente, fueron almacenadas para su caracterización.

Por último, este proceso se repitió para las muestras con la capa de semillas redispersadas en 50mL de metanol.

Capítulo 3

Técnicas de caracterización

3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

Para la caracterización morfológica y composición de las muestras crecidas en este trabajo, se utilizó la técnica SEM - EDS. Esta técnica se basa en un haz de electrones de energía elevada que barre la superficie de la muestra y en consecuencia genera una serie de señales relacionadas con la estructura atómica del material investigado. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger, fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías (Figura 3.1a). Las señales más utilizadas en esta técnica son:

- Eos electrones secundarios: estos electrones se producen por las interacciones entre los electrones primarios de alta energía del haz incidente con los electrones de conducción débilmente enlazados en los sólidos. Los electrones expulsados del sólido por interacción con los electrones primarios son electrones secundarios. Los electrones secundarios que emergen de la superficie de la muestra tienen energía inferior a 50eV. Los electrones secundarios emergen de una profundidad de 5-50nm de la superficie del sólido. La señal de electrones secundarios se emplea para obtener una imagen de la superficie de la muestra.
- \mathfrak{W} Los electrones retrodispersados: La señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50eV. Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones. La intensidad de la señal retrodispersada para una energía dada del haz incidente, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor Z (número atómico) aparecen con alto contraste que las zonas que tienen mayor número atómico. Así se obtienen imágenes que revelan la distribución de los elementos químicos de la muestra.
- Los rayos X: son producto de la interacción del haz de electrones con los electrones interiores de los átomos de la muestra. La interacción de los electrones primarios de

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN 3.1. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPÍA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)

alta energía pueden expulsar algunos electrones interiores (cerca del núcleo). Cuando estos huecos de electrones se llenan por algunos electrones de los orbitales de altas energías (exteriores), la diferencia de energía de estos dos electrones (energía del electrón del orbital exterior y la energía del electrón expulsado) se emite como rayos X, los cuales son característicos del átomo (elemento). Monitoreando las energías de las emisiones de rayos X del material, se puede cuantificar la composición elemental del sólido. La detección, medición de energía e intensidad de esta emisión permite evaluar la composición elemental de la muestra.

Un equipo SEM está constituido por: cañón de electrones que produce electrones con energías entre 0.5 - 30kV; ánodo, que atrae a los electrones y en consecuencia son acelerados; lentes magnéticas, que crean un campo magnético para converger el haz de electrones sobre la muestra; bobinas de barrido, que permiten mover el haz de electrones sobre toda la superficie de la muestra; detectores para electrones retrodispersados y secundarios (Figura 3.1b). Para mediciones EDS, se utiliza un detector especial para rayos X, aparte de los detectores anteriores.



Figura 3.1: (a) Diagrama esquemática del proceso de dispersión de electrones en una muestra sólida. (b) Diagrama esquemática de un SEM.

La preparación de las muestras para esta medición no es complicada, ya que solo se requiere que la muestra sea conductora. Para las muestras con conductividad pobre, se deposita una capa de metal (Au, Au-Pd, Pt, etc.) o carbón sobre sus superficies.

Para esta caracterización se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL, Modelo JSM - 6610LV, con un detector de rayos X marca OXFORD modelo INCA, se ocupó un voltaje de aceleración de 20kV.

3.2. Microscopía electrónica de transmisión

Para la caracterización morfológica de las nanopartículas (semillas) de ZnO se utilizó la técnica de TEM. Esta técnica se basa en un fino haz de electrones acelerados a gran velocidad como fuente de iluminación. El haz de electrones incidente atraviesa la muestra o espécimen observado y la sombra de detalles finos o ultra estructura es capturada en una pantalla fosforescente con propiedades de emisión de luz. El tener una adecuada preparación de la muestra da lugar a una excelente definición de imagen. Los electrones que atraviesan la muestra, producen la dispersión de los mismos en diferentes trayectorias características de la ultraestructura del material observado (Figura 3.2a). Estas señales se seleccionan por separado para generar distintos tipos de imágenes y obtener datos analíticos. En TEM los electrones transmitidos con y sin dispersión se utilizan para crear imágenes de transmisión convencionales, de campo oscuro y alta resolución, revelando la estructura interna de las muestras, tamaño y distribución de partículas, su red cristalina, interfaces y defectos puntuales de la red atómica, etc. Los microscopios de transmisión tienen una capacidad de resolución de hasta 0,14nm, lo que permite aplicarlo en múltiples campos de investigación.



Figura 3.2: (a) Diagrama de dispersión de electrones, (b) Diagrama esquemática de un TEM.

Un TEM está constituido por: fuente de electrones; lente condensador, controla la intensidad luminosa y varia la abertura de iluminación relativa en la muestra; muestra, donde muchos electrones se esparcen; lente objetivo, el haz penetra en el campo de esta lente y produce una imagen aumentada de la muestra; lente proyectora, puesto que para las distancias usuales entre lente e imagen, el aumento obtenido con la lente objetivo es

del orden de X100 a X300, será necesario el uso de una o más lentes proyectoras que vuelvan a aumentar la imagen primaria; pantalla fluorescente, la imagen final se observa sobre esta pantalla (Figura 3.2b).

Para esta caracterización se ocupó un equipo TEM marca JEOL modelo JEM - 2010 con filamento de LaB6 y adquisición de imágenes digitales.

3.3. Espectrofotometría de absorción UV-Vis

Una manera de estudiar el comportamiento de un semiconductor consiste en hacer incidir fotones de energía conocida que exciten electrones desde estados de menor energía hasta estados de mayor energía, superando la banda de energía prohibida de ancho E_g . Para esto, se puede utilizar un sistema de transmisión óptica en el que se mide el coeficiente de trasmisión de una muestra fina semiconductora. El dispositivo que se utiliza para esta medición se conoce como espectrofotómetro. El principio de la medición consiste en incidir radiación monocromática sobre la muestra. Para esto el espectrofotómetro contiene un monocromador para filtrar luz de longitudes de onda bien definidas (Figura 3.3). Cuando los fotones inciden en la muestra, estos pueden ser reflejados, transmitidos o absorbidos, la energía de los fotones incidentes es tal que favorece la excitación de electrones y se observa un cambio en la respuesta de radiación transmitida en función de la longitud de onda.



Figura 3.3: Diagrama esquemática de un monocromador.

Como un semiconductor puede ser intrínseco o extrínseco (dopado con alguna impureza) y sus propiedades eléctricas y ópticas dependen de sus purezas, naturaleza de impureza incorporada y su concentración, interacción de un haz de luz (radiación electromagnética) puede producir varios fenómenos como absorción, reflexión y transmisión. Dependiendo la cristalinidad, naturaleza y concentración de impureza en un semiconductor sólido, el fenómeno de absorción también puede tener diferentes naturalezas:

- & Absorción intrínseca: transición de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. En esta categoría hay que incluir también la absorción por estados ligados electrón hueco (excitón).
- & Absorción extrínseca: transiciones entre los niveles internos de las impurezas y defectos o entre ellos y las bandas.
- X Absorción por portadores libres, o por excitaciones colectivas de estos (transiciones interbanda).
- 🏶 Absorción de vibraciones de la red (absorción fonónica).

Cuando incide luz monocromática de longitud de onda λ e intensidad I_0 sobre una muestra de espesor l transmitiendo una intensidad I, se define el coeficiente de transmisión óptica como $T = I/I_0$. La absorbancia óptica y transmitancia son útiles para calcular la banda prohibida mediante el coeficiente de absorción, el cual está relacionado con el coeficiente de transmisión óptica de la siguiente forma:

$$\alpha = \frac{2,303log(\frac{1}{T})}{l} \tag{3.1}$$

O en términos de la densidad óptica (DO) como:

$$\alpha = \frac{2,303DO}{l} \tag{3.2}$$

donde la densidad óptica es $DO = log(\frac{I_0}{I})$. La absorción de radiación ocurre por las transiciones de electrones entre la banda de valencia y de conducción, que son de dos tipos:

***** Transición directa: La condición necesaria para que una transición sea directa (banda a banda) es que en el proceso de excitación no debe haber cambios en el momento del electrón (k) Figura 3.4a. Para transiciones directas, la energía de la banda prohibida (E_q) se relaciona con la energía del fotón incidente $(h\nu)$ por:

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}}{h\nu} \tag{3.3}$$

donde α es el coeficiente de absorción.

 \mathfrak{B} Transición indirecta: La condición necesaria para que una transición sea indirecta es que en el proceso de excitación debe haber cambios en el valor de k (Figura 3.4b). En este caso, la energía de la banda prohibida se relaciona con la energía del fotón por:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^2 \tag{3.4}$$



CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN 3.4. ESPECTROSCOPÍA MICRO RAMAN

Figura 3.4: Diagrama esquemática de transiciones electrónicas en semiconductor: (a) transición directa y (b) transición indirecta.

Para caracterización óptica de las muestras, se utilizó un espectrofotómetro SHIMADZU UV - Vis - NIR 3100PC de doble haz, en el rango 200 - 800nm, el cual utiliza lámparas de tungsteno y deuterio como fuentes de radiación para la región visible y ultravioleta respectivamente.

3.4. Espectroscopía micro Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material sea un compuesto orgánico o inorgánico, permitiendo así su identificación. Esta técnica se basa en el fenómeno de dispersión inelástico de la luz que induce rotaciones y vibraciones moleculares. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir un haz de luz monocromática. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión elástica o Rayleigh), pero una pequeña fracción de la luz es dispersada inelásticamente (dispersión Raman) experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material, sin necesitar ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es una técnica no-destructiva.

La dispersión inelástica se da cuando hay un cambio en la frecuencia (energía y longitud

de onda) entre el fotón incidente y el emitido. Este cambio o desplazamiento puede ocurrir de dos maneras: cuando el fotón le cede energía a la molécula, la energía de la radiación dispersada es menor que la de la radiación incidente. Cuando los fotones interactúan con una molécula, una parte de su energía se puede convertir en varios modos de vibración de la molécula. La luz dispersada pierde energía equivalente a la energía dada a las vibraciones moleculares (efecto Raman, desplazamiento Stokes). En cambio, si el fotón obtiene energía de la molécula, se observa lo contrario; la luz dispersada tiene mayor energía que la incidente (efecto Raman, desplazamiento anti-Stokes). El desplazamiento en la frecuencia corresponde a energías vibracionales, rotacionales o de transiciones electrónicas de la molécula.



Figura 3.5: Espectro esquemático de dispersión Raman.

En la Figura 3.5, se muestra que la línea anti Stokes es mucho menos intensa que la línea Stokes, esto se debe que a temperatura ambiente la población en el estado basal es mayor que en un estado excitado (mayor energía) de las moléculas de un material. Entonces, las transiciones anti-Stokes tienen menor probabilidad de ocurrir debido a que el número de estados excitados es mucho menor que del estado basal. Por lo tanto, en la espectroscopía Raman, normalmente sólo se monitorea la línea Stokes y su desplazamiento. Para analizar las muestras de ZnO fabricadas en esta investigación se utilizó un espectrómetro micro Raman (Horiba JOBIN - YVON spectrophotometer) en modo retrodispersado utilizando la línea 632,8nm de un láser He - Ne como fuente de excitación y un CCD (charge coupled detector) para detectar señales dispersadas.

Capítulo 4

Resultados y Discusiones

4.1. Nanopartículas de ZnO (semillas)

Los resultados que a continuación se presentan, son de semillas fabricadas como se discutió en el capítulo 2. La solución de nanopartículas de ZnO redispersadas en 25mL de metanol se le denomina como muestra S2 y la solución de nanopartículas redispersadas en 50mL de metanol se denomina como muestra S1. Estas semillas fueron caracterizadas mediante TEM para conocer su morfología y EDS para conocer su composición elemental. Después se tomaron las películas delgadas de las semillas para caracterizarlas mediante espectroscopía de absorción UV - Vis y espectroscopía micro Raman para conocer sus propiedades ópticas.

4.1.1. Muestra S2

En TEM se requiere que la muestra sea lo suficientemente delgada para que los electrones puedan atravesarla. Entonces para realizar la caracterización de TEM se colocaron las nanopartículas en una rejilla de cobre cubierta con carbón, para una mejor transmisión de los electrones por medio de la muestra. La Figura 4.1a presenta una imagen TEM típica de baja resolución de las semillas redispersadas en 25mL de metanol. La imagen revela la formación de cúmulos nanométricos de morfología elíptica formados por aglomeración de nanopartículas más pequeñas de ZnO. Midiendo las dimensiones de los ejes semi-mayores (a) y semi-menores (b) de los cúmulos, se estimó sus dimensiones. Los promedios estimados de estas dimensiones son de $a = 108, 1 \pm 9,7nm$ y $b = 76,7 \pm 4,8nm$. Los histogramas insertados en esta figura presentan las dispersiones de cada uno de estos dos parámetros. De la imagen de mayor resolución presentada en Figura 4.1b se puede ver claramente que los cúmulos contienen nanopartículas cuasi esféricas más pequeñas, con tamaño promedio de 3,4nm.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES 4.1. NANOPARTÍCULAS DE ZNO (SEMILLAS)



Figura 4.1: Imágenes TEM típicas de los cúmulos de nanopartículas de ZnO.

La imagen TEM de alta resolución presentada en la Figura 4.2 muestra que las nanopartículas pequeñas son cristalinas con ordenamiento de planos cristalinos en fase hexagonal (wurzita). Las distancias interplanares estimadas en las partículas fueron de 2,52 y 2,86Å, las cuales corresponden a los planos (002) y (100), respectivamente. Estos planos corresponden a los reportados para el óxido de zinc en fase wurzita [47].

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES 4.1. NANOPARTÍCULAS DE ZNO (SEMILLAS)



Figura 4.2: Imagen HRTEM típica de las nanopartículas (semillas) de ZnO.

En la Figura 4.3 se presenta un espectro típico de EDS para las semillas de ZnO. Se pueden observar las bandas de emisiones correspondientes para el Zn, O, C y Cu en el espectro. Las señales de C y Cu proviene de la rejilla de cobre cubierto con carbón. Los porcentajes atómicos estimados de Zn y O en la muestra fueron de 58,04 y 41,96, respectivamente, que indica defectos de oxígeno en las partículas. Los valores estequiométricos son 50 % para el Zn y 50 % para el O.



Figura 4.3: Espectro EDS de las semillas de ZnO.

Para las caracterizaciones ópticas, fabricamos películas delgadas sobre substra-

tos de vidrio. La película se depositó por la técnica de *spin-coating* a 1000rpm durante 1 minuto. Posteriormente se realizó el tratamiento térmico a $300^{\circ}C$ por 10 minutos en aire.

Para realizar la caracterización de absorción UV - Vis, se utilizaron dos substratos idénticos de vidrio limpio para realizar la línea base de nuestra medición. El espesor de las películas delgadas fue determinado por perfilometría, el cual nos dio un valor aproximado de 200nm. La Figura 4.4 presenta espectros de absorción UV - Vis de la muestra preparada con semillas de ZnO, antes de tratarla térmicamente (Figura 4.4a) y después del tratamiento térmico (Figura 4.4b). De los espectros de absorción, se estimó el coeficiente de absorción de las muestras en cada longitud de onda y se graficó $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (Figura 4.5) para estimación de la brecha prohibida de estas partículas.



Figura 4.4: Espectros de absorción de nanopartículas de ZnO (a) antes y (b) después del tratamiento térmico.

En la Figura 4.5, se muestran las gráficas de $(\alpha h \nu)^2$ vs $h \nu$ de las nanopartículas de ZnO antes (Figura 4.5a) y después del tratamiento térmico (Figura 4.5b). Se puede observar que la brecha prohibida estimada (3,52eV) para las nanopartículas no tratadas térmicamente es más grande que el E_g de las semillas con tratamiento térmico (3,37eV), el cual es igual al valor E_q del ZnO en bulto. El ensanchamiento de banda prohibida de la muestra sin tratar puede ser atribuido a su tamaño ya que la brecha prohibida de las nanopartículas de ZnO generalmente incrementa con la reducción de su tamaño debido al confinamiento cuántico. El efecto de confinamiento cuántico en nanopartículas semiconductoras es notable cuando su diámetro es igual o menor que dos veces su radio excitónico de Bohr, que para el ZnO tiene un valor de ~ 4,0nm [48]. Por lo tanto el valor $E_g = 3,52eV$ de las partículas sin tratamiento es asociado probablemente a las partículas más pequeñas (3,4nm) que constituyen a los cúmulos grandes. Aunque las vacancias de oxígeno en las partículas o los cúmulos pueden afectar a sus E_q hasta cierto grado, en las muestras preparadas en este trabajo no es pertinente considerar este efecto debido a la diferencia revelada entre los valores de E_q de las muestras tratadas (térmicamente) y sin tratar es grande. Por lo tanto, es posible que las pequeñas nanopartículas primarias que forman los cúmulos, coalescieran para formar partículas más grandes.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES 4.1. NANOPARTÍCULAS DE ZNO (SEMILLAS)



Figura 4.5: Estimación de E_g para película delgada de nanopartículas de ZnO formada por una capa de semillas (a) sin tratamiento térmico y (b) después del tratamiento térmico (utilizando la ecuación 3.3).

Para la caracterización Raman se colocó una película delgada de la muestra S2 (tratada térmicamente) en un substrato de Si monocristalino. La Figura 4.6 presenta el espectro Raman de esta muestra. Todos los picos revelados en la muestra corresponden a los modos vibracionales de Si monocristalino [49, 50]. Aunque se esperaba tener señales de las nanopartículas de ZnO, no se observó ninguna señal asociado a ellos debido a que nuestra película es muy delgada y por lo tanto sus señales Raman no son apreciables.



Figura 4.6: Espectro de dispersión Raman de una película delgada de nanopartículas de ZnO (semillas).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES 4.2. NANOALAMBRES DE ZNO

La Tabla 4.1 presenta una comparación de las propiedades como: diámetro de semilla (nanopartículas), diámetro de aglomeraciones de nanopartículas (d_a) , E_g att (brecha prohibida antes de tratamiento térmico, E_g dtt (brecha prohibida después de tratamiento térmico) y composición química. Se observa que tenemos valores muy parecidos, en sus propiedades, de las semillas. Esto se esperaba debido a que el único parámetro que se modificó fue la cantidad de solvente donde se redispersaron las partículas al final. Se observó que el diámetro de aglomeración/cúmulo de las semillas dispersadas en un mayor volumen de solvente es más grande que las dispersadas en menor cantidad de solvente (metanol).

Nanopartículas de Óxido de zinc						
Muestra	Diámetro	Diámetro de	Eg att	Eg dtt	Composición química	
	de semilla	cúmulos (nm)	(eV)	(eV)	(% atói	mico)
	(nm)					
				zinc	oxígeno	
S2	$3{,}43 \pm 0{,}62$	$92,\!43 \pm 17,\!55$	3,52	$3,\!36$	58,04	41,96
S1	$3{,}86 \pm 0{,}61$	$63,\!69 \pm 16,\!30$	3,48	3,36	56,12	43,88

Tabla 4.1: Tamaño, composición y ancho de banda de las nanopartículas de ZnO preparadas en diferentes condiciones.

4.2. Nanoalambres de ZnO

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las muestras con nanoalambres de ZnO, a los cuales se les realizó SEM para conocer su morfología, espectroscopía de absorción UV - Vis y micro Raman para conocer sus propiedades ópticas.

Las muestras con los nanoalambres de ZnO se etiquetaron de la siguiente forma:

 \mathfrak{B} Muestra S2v: consiste de nanoalambres de ZnO crecidos sobre una capa de semillas (muestra S2) depositadas sobre un substrato de vidrio, durante la reacción de crecimiento de los alambres las semillas se encontraban boca abajo.

 \mathfrak{B} Muestra S2a: consiste de nanoalambres de ZnO crecidos sobre una capa de semillas (muestra S2) depositadas sobre un substrato de vidrio, durante la reacción de crecimiento de los alambres las semillas se encontraban boca arriba.

 \mathfrak{B} Muestra S1a: consiste de nanoalambres de ZnO crecidos sobre una capa de semillas (muestra S1) depositadas sobre un substrato de vidrio, durante la reacción de crecimiento de los alambres las semillas se encontraban boca arriba.

4.2.1. Muestra S2v

Para realizar caracterización SEM, se cortó la muestra y se adhirió a una base metálica por medio de cinta de carbón. Esta cinta además de fijar sirve para que la muestra tenga un buen contacto con el porta muestras, evitando la acumulación excesiva de electrones en la muestra. Después se colocó en una cámara de vacío y se prosiguió a la toma de imágenes. La Figura 4.7 muestra una imagen típica de SEM donde podemos observar la vista superior de los nanoalambres de ZnO, los cuales presentan una alineación vertical y una alta densidad de alambres formados. De la forma en que terminan los alambres, se puede apreciar que tienen facetas hexagonales. Los nanoalambres tienen un diámetro promedio de 94,81 \pm 19,75nm.

Después de que se realizó tratamiento térmico a la película delgada de semillas S2, no se realizó caracterización SEM, por lo que no tenemos un valor exacto del diámetro de las nanopartículas después del tratamiento térmico. Pero al comparar el diámetro de los cúmulos de semillas $(92,43 \pm 17,55nm)$ con el diámetro de los nanoalambres $(94,81 \pm 19,75nm)$ vemos que son aproximadamente del mismo tamaño. También se observa que debido a la alta dispersión, los alambres presenten una morfología hexagonal alargada. La altura de los alambres es de aproximadamente 500nm. En la imagen SEM de la Figura 4.8 se muestra la vista lateral de los nanoalambres. Aunque la formación de nanoestructuras unidimensionales es clara en la imagen, su alineación vertical al sustrato no lo es. La razón de este comportamiento en los nanoalambres fue debido a que la muestra preparada para la observación transversal en SEM no fue *clivada*. La muestra para observación transversal en SEM fue cortada con un cortador de punta diamante, y por lo tanto las nanoestructuras unidimensionales fueron removidas del sustrato o desplazados de manera arbitraria.



Figura 4.7: Imagen SEM típica de los nanoalambres de ZnO en vista superior.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES 4.2. NANOALAMBRES DE ZNO



Figura 4.8: Imagen SEM típica de los nanoalmbres de ZnO en vista lateral.

La Figura 4.9 muestra la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ que ocupamos para estimar el valor de la brecha prohibida para los nanoalambres de ZnO. El valor de E_g estimado fue de 3,30eV. Este valor está dentro del intervalo que se reporta para el ZnO en bulto (3,03-3,37eV) [51]. Este valor de E_g fue el esperado, ya que los nanoalambres no presentan confinamiento cuántico. El diámetro de los nanoalambres es mucho mayor al radio excitónico de Bohr del ZnO.



Figura 4.9: Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ v
s $h\nu$ para los nanoalambres de ZnO utilizada para la estimación de s
u $E_g.$

4.2.2. Muestra S2a

La imagen SEM presentada en la Figura 4.10 muestra la vista superior de nanoalambres de ZnO con diámetros de $82,38 \pm 9,51nm$ y largo aproximado de 500nm. Como se puede ver, no todos los alambres están alineados verticalmente, como vimos en la muestra anterior. Este modo de formación de las estructuras de ZnO se puede atribuir al proceso de su crecimiento. Durante el crecimiento de los nanoalambres por nucleación sobre los cúmulos de semilla, se forman otros núcleos en sus alrededores de manera lateral formando otras estructuras que afectan la alineación. Por lo tanto su tendencia del crecimiento vertical cambia.



Figura 4.10: Imagen SEM de nanoalambres de ZnO, vista superior.



Figura 4.11: Imagen SEM de nanoestructuras de ZnO, vista superior.

En la Figura 4.11 se observa la formación de nanoalambres más grandes sobre el sustrato. Estos nanoalambres tienen diámetro promedio de 300nm y largo promedio de $3,5\mu m$, respetivamente. La formación de estas estructuras se debe a la creación de nuevas semillas en la solución de reacción, que trabajan como centros de nucleación para el crecimiento de estas estructuras unidimensionales.

En la figura 4.12 se presenta la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ que utilizamos para calcular E_g de la muestra S2a. El valor de E_g estimado para esta muestra fue de 3,27eV.



Figura 4.12: Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para la muestra S2a.

La Figura 4.13 muestra el espectro de dispersión Raman de los nanoalambres de ZnO (muestra S2a) en el rango de 90 – $800cm^{-1}$ a temperatura ambiente. El espectro revela bandas/picos alrededor de 103, 383, 442, y $583cm^{-1}$. Todas estas bandas fueron atribuidas al ZnO en fase wurzita en la literatura [14]. Para el ZnO en fase wurzita, se esperan 6 modos vibracionales de primer orden, asignados como A_1 , E_1 , $2E_2$, y $2B_1$ cerca de punto Γ en su primera zona de Brillouin [52]. Los modos A_1 y E_1 son de naturaleza polar, y rompen en modos fonónicos trasversal óptico (TO) y longitudinal óptico (LO). Los modos E_2 (E_2^{low}, E_2^{high}) son no-polares y activos en espectro Raman. Los modos B_1 son activos en espectro infrarrojo, generalmente no aparecen en espectro Raman. La banda revelada alrededor de $103cm^{-1}$ es atribuida al modo E_2^{low} del ZnO en fase wurzita. Los modos $A_1(TO)$ y E_2^{high} (asociado a sub-red de oxígeno en ZnO) de ZnO en fase wurzita. La banda que aparece alrededor de $583cm^{-1}$ fue atribuido al modo $A_1(LO)$ de ZnO en fase wurzita. Las picos que se observan alrededor de 209 y $339cm^{-1}$ corresponden a los modos de vibración multifónonicos, $2E_2^{low}$ y $E_2^{high} - E_2^{low}$, respectivamente. Las otras bandas que aparecen alrededor de 161, 205 y 740cm^{-1}, marcadas con las estrellas azules (Figura 4.13), no son de ZnO. Estas bandas fueron atribuidas a la formación de $Zn(OH)_2$ [53].

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES 4.2. NANOALAMBRES DE ZNO



Figura 4.13: Espectro de dispersión Raman de nanoalambres de ZnO.

En la Tabla 4.2 se presentan los tamaños promedios, composición química y propiedades ópticas de las cuatro muestras de nanoalambres de ZnO. No presentamos los resultados de las muestras S1v y S1a debido a que estas muestras revelan resultados muy similares que las muestras correspondientes del grupo 2, S2v y S2a, respetivamente. La única diferencia que se observó en estas muestras es el diámetro de los alambres. Debido a que los cúmulos dispersados en los sustratos de estas muestras son de diferentes diámetros de los del grupo 2. Los nanoalambres crecidos en las muestras S1v y S1a tienen diámetros promedios de $63,69 \pm 16,30nm$. Tampoco presentamos los resultados de la caracterización Raman para las muestras S2v, S2v y S1a por la misma razón.

Nanoalambres de Óxido de zinc					
Muestra	Diámetro	Altura	Eg	Modos de vibración	
	nanoalambre	nanoalambre	(eV)		
	(nm)	(nm)			
S2v	$94{,}81 \pm 9{,}75$	≈ 500	3,30	$E_2^{low}, A_1TO, E_2^{high}, A_1LO$	
S2a	$82,\!38\pm9,\!51$	≈ 500	3,27	$E_2^{low}, A_1TO, E_2^{high}, A_1LO$	
S1v	$57,07 \pm 7,48$	≈ 500	3,30	$E_2^{low}, A_1TO, E_2^{high}, A_1LO$	
S1a	$60,\!57\pm9,\!55$	≈ 500	3,27	$E_2^{low}, A_1TO, E_2^{high}, A_1LO$	

Tabla 4.2: Comparación de dimensiones y propiedades ópticas de las muestras de nanoalambres de ZnO.

Capítulo 5

Conclusiones

De los resultados obtenidos en este trabajo, se presentan las siguientes conclusiones:

- \mathfrak{B} Por medio de la técnica de crecimiento por solución (sol-gel e hidrotermal) se pudo fabricar nanoestructuras unidimensionales de ZnO con diferentes diámetros y largos de hasta 500nm utilizando semillas de ZnO como centro de nucleación.
- Dependiendo de las condiciones del crecimiento, las nanoestructuras pueden crecer de manera vertical al sustrato o no.
- ***** La presencia de algunos modos vibracionales de $Zn(OH)_2$ en los espectros Raman de las muestras indican que la temperatura (70°C) y tiempo de reacción no fue suficiente para crecer nanoalambres de ZnO con la composición deseada.
- \mathfrak{B} Los nanoalambres crecidos en este trabajo tienen ancho de banda prohibida (E_g) muy cerca de su valor en bulto (3,37eV). Los resultados obtenidos en este trabajo indican la presencia del efecto de confinamiento cuántico en nanopartículas pequeñas de ZnO; 3,4nm en las semillas no tratadas térmicamente.
- El tratamiento térmico a las partículas primarias induce la formación de partículas más grandes, bedido a que estas coalescieron.
- \mathfrak{B} Los resultados obtenidos en este trabajo también indican que para utilizar nanopartículas de ZnO como semillas para crecimiento de nanoalambres de ZnO es necesario tener un tamaño mínimo. Es decir las nanopartículas muy pequeñas no sirven como centro de nucleación para crecimiento de nanoestructuras de ZnO unidimensionales debido a que en partículas muy pequeñas no se define bien sus caras cristalográficas donde empieza el crecimiento de manera epitaxial.

Bibliografía

- [1] B. BHUSHAN, Handbook of nanotechnology, third edition, Springer, 2010.
- [2] Z. L. WANG, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications", Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 16 (2004), pp R829 - R858.
- [3] T. ZHANG, S. MUBEEN, N. V. MYUNG y M. A. DESHUSSES, "Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors", *Nanotechnology*, Vol. 19 (2008), 332001 (14pp).
- [4] J. X. WANG, X. W. SUN, Y. YANG, H. HUANG, Y. C. LEE, O. K. TAN y L. VAYSSIERES, "Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications", *Nanotechnology*, Vol. 17 (2006), pp 4995 4998.
- [5] F. PATOLSKY y C. M. LIEBER, "Nanowire nanosensors", Materials Today, Vol. 8 (2005), pp 20 - 28.
- [6] A. UMAR y Y. B. HAHN, Metal Oxide Nanoestructures and Their Applications, American Scientific Publishers, 2010.
- [7] Y. LI, F. QIAN, J. XIANG Y C. M. LIEBER, "Nanowire electronic and optoelectronic devices", *Materials today*, Vol.9 (2006), pp 18 - 27.
- [8] F. BONACCORSO, Z. SUN, T. HASAN y A. C. FERRARI, "Graphene photonics and optoelectronics", *Nature Photonics*, Vol. 4 (2010), pp 611 - 622.
- [9] C. C. LIN, H. C. CHEN, Y. L. TSAI, H. V. HAN, H. S. SHIH, Y. A. CHANG, H. C. KUO y P. YU, "Highly efficient CdS-quantum-dot-sensitized GaAs solar cells", *Optics Express*, Vol. 20 (2012), pp A319 A326.
- [10] O. C. FAROKHZAD y R. LANGER, "Impact of Nanotechnology on Drug Delivery", ACS NANO, Vol. 3 (2009), pp 16 - 20.
- [11] O. V. SALATA, "Applications of nanoparticles in biology and medicine", Journal of Nanobiotechnology, Vol. 2 (2004), pp 3 - 9.
- [12] M. C. DANIEL y D. ASTRUC, "Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis and Nanotechnology", *Chemical Reviews*, Vol. 104 (2004), pp 293 - 346.
- [13] A. JANOTTI Y C. G. VAN DE WALLE, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor", *Reports on Progress in Physics*, Vol. 72 (2009), 126501 (29pp).

- [14] H. MORKOÇ Y Ü. ÖZGÜR, Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- [15] Z. FAN y J, G. LU, "Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 5 (2005), pp 1561 - 1573.
- [16] C. SOCI, Y. H. LO, A. ZHANG, B. XIANG, S. A. DAYEH, D. P. R. APLIN, J. PARK, X. Y. BAO y D. WANG, "ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain", *Nano Letters*, Vol. 7 (2007), pp 1003 - 1009.
- [17] S. XU y Z. L. WANG, "One-Dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties", Nano Research - Springer, Vol.4 (2011), pp 1013 - 1098.
- [18] J. HAN, F. FAN, C. XU, S. LIN, M. WEI, X. DUAN y Z. L. WANG, "ZnO Nanotubebased dye-sensitized solar cell and its application in self powered devices", *Nanotechnology*, Vol. 21 (2010), 405203 (7pp).
- [19] S. XU, Y. QIN, C. XU, Y. WEI, R. YANG y Z. L. WANG, "Self-powered nanowire devices", *Nature Nanotechnology*, Vol. 5 (2010), pp 366 - 373.
- [20] S. F. WANG, T. Y. TSENG, Y. R. WANG, C. Y. WANG y H. C. LU, "Effect of ZnO seed layers on the solution chemical growth of ZnO nanorod arrays", *Ceramics International*, Vol. 35 (2009), pp 1255 - 1260.
- [21] Z. L. WANG, "Nanostructures of zinc oxide", Materials Today, Vol. 7 (2004), pp 26 33.
- [22] S. RANI, P. SURI, P. K. SHISHODIA y R. M. MEHRA, "Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells", *Solar Energy Materials* and Solar Cells, Vol. 92 (2008), pp 1639 - 1645.
- [23] K. S. LESCHKIES, R. DIVAKAR, J. BASU, E. E. POMMER, J. E. BOERCKER, C. B. CARTER, U. R. KORTSHAGEN, D. J. NORRIS y E. S. AYDIL, "Photosensitization of ZnO Nanowires with CdSe Quantum Dots for Photovoltaic Devices", *Nano Letters*, Vol. 7 (2007), pp 1793 1798.
- [24] Y. C. KONG, D. P. YU, B. ZHANG, W. FANG y S. Q. FENG, "Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach", *Applied Physics Letters*, Vol. 78 (2001), pp 407 - 409.
- [25] G. ZHU, Y. ZHOU, S. WANG, R. YANG, Y. DING, X. WANG, Y. BANDO y Z. L. WANG, "Synthesis of vertically aligned ultra-long ZnO nanowires on heterogeneous substrates with catalyst at the root", *Nanotechnology*, Vol. 23 (2012), 055604 (6pp).
- [26] R. K. BIROJU, P. K. GIRI, S. DHARA, K. IMAKITA y M. FUJII, "Graphene-Assisted Controlled Growth of Highly Aligned ZnO Nanorods and Nanoribbons: Growth Mechanism and Photoluminescence Properties", ACS Applied Materials and Interfaces, Vol. 6 (2014), pp 377 - 387.

- [27] W. LEE, M. C. JEONG y J. M. MYOUNG, "Fabrication and application potential of ZnO nanowires grown on GaAs(002) substrates by metal-organic chemical vapour deposition", *Nanotechnology*, Vol. 15 (2004), pp 254 - 259.
- [28] L. C. TIEN, S. J. PEARTON, D. P. NORTON y F. REN, "Synthesis and microstructure of vertically aligned ZnO nanowires grown by high-pressure-assisted pulsed-laser deposition", *Journal of Materials Science*, Vol. 43 (2008), pp 6925 - 6932.
- [29] T. G. KIM, J. T. JANG Y H. RYU, "Vertical Growth of ZnO Nanorods on ITO Substrate by Using a Two-step-potential Electrochemical Deposition Method", *Journal of* the Korean Physical Society, Vol. 63 (2013), pp 78 - 82.
- [30] S. XU, Y. WEI, M. KIRKHAM, J. LIU, W. MAI, D. DAVIDOVIC, R. L. SNYDER y Z. L. WANG, "Patterned Growth of Vertically Aligned ZnO Nanowire Arrays on Inorganic Substrates at Low Temperature without Catalyst", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130 (2008), pp 14958 - 14959.
- [31] C. J. BRINKER y G. W. SCHERER, Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, first edition, Academic Press Inc., 1990.
- [32] S. S. ALIAS y A. A. MOHAMAD, Synthesis of Zinc Oxide by Sol-gel Method for Photoelectrochemical Cells, Springer, 2014.
- [33] M. H.AASE, H. WELLER y A. HENGLEIN, "Photochemistry and Radiation Chemistry of Colloidal Semiconductors. 23. Electron Storage on ZnO Particles and Size Quantization", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 92 (1988), pp 482 - 487.
- [34] S. S. ALIAS, A. B. ISMAIL y A. A. MOHAMAD, "Effect of pH on ZnO particles properties synthesized by sol-gel centrifugation", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 499 (2010), pp 231 - 237.
- [35] C. PACHOLSKI, A. KORNOWSKI y H. WELLER, "Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods", Angewandte Chemie International Edition, Vol. 41 (2002), pp 1188 - 1191.
- [36] Z. L. S. SEOW, A. S.W. WONG, V. THAVASI, R. JOSE, S. RAMAKRISHNA y G. W. HO, "Controlled synthesis and application of ZnO nanoparticles, nanorods and nanospheres in dye-sensitized solar cells", *Nanotechnology*, Vol. 20 (2009), pp 045604.
- [37] K. F. LIN, H. M. CHENG, H. C. HSU, L. J. LIN y W. F. HSIEH, "Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method", *Chemical Physics Letters*, Vol. 409 (2005), pp 208 - 211.
- [38] K. BYRAPPA y M. YOSHIMURA, Handbook of Hydrothermal Technology, first edition, Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC, 2001.
- [39] J. S. HUANG y C. F. LIN, "Influences of ZnO sol-gel thin film characteristics on ZnO nanowire arrays prepared at low temperature using all solution-based processing", *Journal of Applied Physics*, Vol. 103 (2008), pp 014304.

- [40] M. R. WANG, J. WANG, W. CHEN, Y. CUI y L. D. WANG, "Effect of preheating and annealing temperatures on quality characteristics of ZnO thin film prepared by sol-gel method", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 97 (2006), pp 219 - 225.
- [41] F. SOLÍS-POMAR, E. MARTÍNEZ, M. F. MELÉNDREZ y E. PÉREZ-TIJERINA, "Growth of vertically aligned ZnO nanorods using textured ZnO films", *Nanoscale Research Letters*, Vol.6 (2011), pp 524.
- [42] S. XU, N. ADIGA, S. BA, T. DASGUPTA, C. F. J. WU y Z. L. WANG, "Optimizing and Improving the Growth Quality of ZnO Nanowire Arrays Guided by Statistical Design of Experiments", *American Chemical Society Nano*, Vol.3 (2009), pp 1803 -1812.
- [43] Z. H. IBUPOTO, K. KHUN, M. ERIKSSON, M. ALSALH, M. ATIF, A. ANSARI Y M. WILLANDER, "Hydrothermal Growth of Vertically Aligned ZnO Nanorods Using a Biocomposite Seed Layer of ZnO Nanoparticles", *Materials*, Vol. 6 (2013), pp 3584 - 3597.
- [44] J. J. DONG, C. Y. ZHEN, H. Y. HAO, J. XING, Z. L. ZHANG, Z. Y. ZHENG y X. W. ZHANG, "Controllable synthesis of ZnO nanostructures on the Si substrate by a hydrothermal route", *Nanoscale Research Letters*, Vol. 8 (2013), pp 378.
- [45] S. XU, C. LAO, B. WEINTRAUB y Z. L. WANG, "Density-controlled growth of aligned ZnO nanowire arrays by seedless chemical approach on smooth surfaces", *Journal of Materials Research*, Vol. 23 (2008), pp 2072 - 2077.
- [46] L. VAYSSIERES, "Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions", Advanced Materials, Vol. 15 (2003), pp 464 - 466.
- [47] A. LONDOÑO-CALDERÓN, J. F. JURADO Y C. VARGAS-HERNÁNDEZ, "Vibrational Study of ZnO Nanostructures Sintered by Solid State Reaction", *Revista Colombiana* de Física, Vol.44 (2012), pp 71 - 75.
- [48] J. WANG, H. F. LUO, T. CHENY, y Z. H. YUAN, "A facile shape-selective growth of ZnO nanotips and graded nanowires from its oriented nanorods in a saturated ZnS solution", *Nanotechnology*, Vol. 21 (2010), 505603 (6pp).
- [49] M. KHORASANINEJAD, J. WALIA y S. S. SAINI, "Enhanced first-order Raman scattering from arrays of vertical silicon nanowires", *Nanotechnology*, Vol. 23 (2012), 275706 (7pp).
- [50] T. TORCHYNSKA Y Y. VOROBIEV, Advanced Biomedical Engineering, INTECH, 2011.
- [51] A. S. SYED, Growth and Characterization of ZnO Nanostructures, tesis de doctorado de la universidad de Linköping, 2010.
- [52] C. A. ARGUELLO, D. L. ROUSSEAU y S. P. S. PORTO, "First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals" *Physical Review*, Vol. 181 (1969), 1351 - 1363.

[53] H. ZHOU, H. ALVES, D. M. HOFMANN, W. KRIEGSEIS, B. K. MEYER, G. KACZ-MARCZYK y A. HOFFMANN, "Behind the weak excitonic emission of ZnO quantum dots: ZnO/Zn(OH)₂ core-shell structure", Applied Physics Letters, Vol. 80 (2002), pp 210-212.