



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR
TÉCNICAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE SISTEMAS
UNIDIMENSIONALES DE ZnO.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

ING. MARÍA LUISA TAFOYA RONQUILLO

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. PATRICIA SANTIAGO JACINTO



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Síntesis y Caracterización Estructural por Técnicas de
Microscopía Electrónica de Sistemas Unidimensionales
de ZnO

Miembros del jurado:

Dr. Miguel Ávalos Borja

Dr. José Álvaro Chávez Carvayar

Dra. Patricia Santiago Jacinto

Dr. Jesús Arenas Alatorre

Dr. Lauro Bucio Galindo

Dedicado a mí esposo Fidel, a mis hijas Angie Camila y
Aline Sophía

Agradecimientos

A la Dra. Patricia Santiago Jacinto, por su apoyo, paciencia, enseñanza; por ser una gran persona y un modelo a seguir.

Al Dr. Doroteo Mendoza, por sus correcciones y tiempo para revisar la tesis.

Al Dr. Sebastián López, por su asesoría, revisión y corrección de la tesis.

A Sr. Luis Rendón, por el análisis de las muestras y sus excelentes imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

A Iván Puente, por el análisis de las muestras en el microscopio electrónico de barrido, del Instituto de Química.

Al Dr. Xim Bokhimi, por el uso del equipo Bruker D8 Advance en el Laboratorio de Estructuras Cristalinas, del Instituto de Física.

Al M. en C. Manuel Aguilar Franco y Antonio Morales, por el análisis de rayos X de las muestras.

Al Instituto Mexicano del Petróleo, por el préstamo del equipo de microscopía electrónica de transmisión, en especial al coordinador Dr. Vicente Garibay Febles.

Al Instituto de Física, que me brindó la infraestructura y el uso de sus instalaciones para la realización de este proyecto de tesis.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, por la oportunidad que me brindó para estudiar la maestría.

Al CONACYT, por el apoyo financiero que me brindó durante mis estudios de maestría.

A la UNAM, por la formación profesional dentro de sus instalaciones.

Muy especialmente a toda mi familia, mi madre, mi padre y amigos;

MARÍA LUISA TAFOYA RONQUILLO

Posgrado en Ciencia e Ingeniería en Materiales, UNAM.

Marzo 2010.

Resumen

Este trabajo de tesis versa sobre la síntesis de óxido de cinc para la obtención de sistemas unidimensionales, adoptando como método una síntesis hidrotermal.

Sin perder de vista que existen métodos alternativos de síntesis, con sus respectivos resultados, aquí menciono algunos; así como también una breve introducción sobre las nanoestructuras y propiedades generales del ZnO.

La caracterización estructural de estos sistemas se realizó por medio de microscopía electrónica de barrido y de transmisión. El análisis químico elemental está basado en los resultados obtenidos por un difractograma y un microanálisis por dispersión de energía (EDS).

Finalmente, el óxido de cinc es un material que se comporta como un semiconductor tipo n , que lo hace ser aplicable en el campo de la electrónica y más aún, debido a sus propiedades químicas y físicas, en un eficaz material fotolumincente.

Contenido

Agradecimientos.....	3
Resumen.....	6
Índice de figuras y tablas.....	10
Capítulo 1. Introducción.....	12
1.1 Nanomateriales.....	12
1.2 Síntesis de materiales nanoestructurados.....	13
1.3 Defectos en la red y sus ventajas.....	14
1.4 Metales de transición.....	17
1.5 Propiedades del ZnO.....	20
1.6 Microscopía electrónica.....	26

Capítulo 2. Métodos y aplicaciones.....	30
2.1 Tetrapods de ZnO.....	30
2.2 Nanoalambres y nanorodillos de ZnO.....	31
2.3 Microesferas de ZnO.....	33
Capítulo 3. Objetivos.....	35
Capítulo 4. Parte experimental.....	36
4.1 Materiales.....	36
4.2 Método de síntesis hidrotérmal.....	37
Capítulo 5. Análisis de resultados.....	40
5.1 Microscopía electrónica de barrido.....	40
5.2 Análisis químico elemental.....	44
5.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.....	47
Capítulo 6. Conclusiones.....	57

Fichas cristalográficas.....	60
Bibliografía.....	61

Índice de figuras y tablas

FIGURAS

Figura 1.	Diagrama de bandas.....	23
Figura 2.	Celdas cristalinas en ZnO.....	24
Figura 3.	Estructura hexagonal tipo wurtzita.....	24
Figura 4.	Imagen MEB de un tetrapod.....	31
Figura 5.	Imagen MEB de los peines de ZnO.....	32
Figura 6.	Imagen MEB de nanorodillo de ZnO.....	33
Figura 7.	Imagen de nanobarras de ZnO.....	40
Figura 8.	Micrografías MEB de conglomerados.....	42
Figura 9.	Micrografía MEB de una flor de ZnO.....	43
Figura 10.	Micrografía de la estructura hexagonal de cada una de las barras de ZnO.....	43
Figura 11.	Longitudes de las barras de ZnO.....	44
Figura 12.	Espectro EDS de nanobarras.....	45
Figura 13.	Difractograma de nanobarras.....	46
Figura 14.	Imagen MET de una nanobarras de ZnO.....	47
Figura 15.	Imagen de contraste Z de una nanobarra de ZnO.....	48
Figura 16.	Micrografías MET de la estructura en las nanobarras de ZnO.....	49

Figura 17.	Porosidad de las nanobarras.....	50
Figura 18.	Micrografía MET de los defectos estructurales.....	51
Figura 19.	Micrografía MET de la familia de planos {002}.....	51
Figura 20.	Micrografías MET de la estructura cristalina del ZnO.....	52
Figura 21.	Imagen MET de los cambios en las direcciones para los planos.....	53
Figura 22.	Simulación del crecimiento de los planos de ZnO.....	53
Figura 23.	Micrografía MET formación de una capa de ZnO.....	54
Figura 24.	Simulación del crecimiento de una de las flores de ZnO.....	55
Figura 25.	Imagen MET muestra una partícula aislada de ZnO.....	56

TABLAS

Tabla 1.	Grado de reactividad del Zn con algunas moléculas.....	19
Tabla 2.	Propiedades químicas y físicas del Zn.....	20
Tabla 3.	Tipos de materiales y estructuras cristalinas.....	22
Tabla 4.	Grado de movilidad de huecos y electrones en un compuesto.....	23
Tabla 5.	Propiedades generales del óxido de zinc.....	25
Tabla 6.	Relación de la de señal con el modo de operación y tipo de microscopio.....	29

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 Nanomateriales

La nanotecnología es la disciplina que tiene por objeto el desarrollo de materiales y la fabricación de máquinas de tamaño atómico y molecular. Busca presentar soluciones y avances significativos partiendo de moléculas que puedan ser aplicadas en los campos de la medicina, biomateriales y en general todos aquellos capaces de utilizar esta tecnología en beneficio de la sociedad [4].

Un material nanoestructurado es un arreglo de nanopartículas en contacto directo entre sí, sus propiedades están determinadas por las propiedades intrínsecas de las nanopartículas y la interacción entre ellas [4 - 6].

Las nanoestructuras pueden tener diversas formas y tamaños (nanopartículas, nanoclusters, nanotubos, nanoalambres, etc.), dependiendo de esto, se clasifican de 0 a 3 dimensiones; así como conformarse de diversos tipos de material con ciertas propiedades mecánicas, químicas, magnéticas y estructurales [4 - 6].

Las propiedades de un material nanoestructurado pueden cambiar drásticamente debido a su dimensión. A pesar de que las propiedades físicas y químicas de un material están determinadas por el tipo de enlace (interacción entre electrón-electrón y entre iones-electrones) y la cristalografía que lo representa; al reducir el espacio donde puedan moverse los electrones, es posible que aparezcan nuevas propiedades debido al confinamiento espacial [8].

1.2 Síntesis de materiales nanoestructurados

Dentro de los procesos de producción de materiales nanoestructurados se pueden distinguir dos enfoques: uno denominado “top down” (arriba abajo), en el que las nanoestructuras se "esculpen" sobre un bloque de material, y otro llamado “bottom up” (abajo arriba), aquí los materiales nanoestructurados se obtienen a partir de nanopartículas o bien de "nanobloques" de átomos [4 - 8]. Las técnicas "top down" presentan analogías con las actuales técnicas litográficas de producción de microprocesadores electrónicos. Su principal campo de aplicación es la electrónica, las tecnologías de la información y las comunicaciones; en donde para hacer la proyección de los circuitos sobre la oblea de silicio, se

utiliza por lo general radiación ultravioleta, lo que difícilmente permite alcanzar una resolución mayor que 100nm. Esto representa un límite en la cantidad de componentes integrados un microprocesador.

Por su parte, las técnicas "bottom up" se basan en procesos similares a aquellos frecuentemente utilizados en la tecnología de materiales y pueden dar lugar a polvos, objetos compactos o capas delgadas con propiedades profundamente cambiadas, con respecto a las de los mismos materiales obtenidos por tecnologías convencionales [4 - 8].

Las técnicas "bottom-up" permiten obtener polvos de granulometría muy fina, que pueden ser compactados para obtener productos con variadas características y dimensiones [4 - 8]. También pueden ser dispersados en el interior de otro material para modificar sus características; o bien, obtener capas delgadas depositadas sobre sustratos diversos.

1.3 Defectos en la red y sus ventajas

Un defecto se define como la ausencia o diferencia atómica en la red de un cristal; por lo tanto, la presencia de una vacancia se considera el defecto más sencillo que se puede presentar. Existen dos tipos de defectos:

Estructurales.- Son los causantes de cambios o deformaciones en un cristal.

Puntuales.- Este tipo de defectos se presentan en un sitio de la red cristalina y se refleja en sus vecinos más cercanos. Se sub-clasifican en:

Tipo Schottky.- Provocados por ausencia de átomos en una estructura cristalina generando vacancias no aleatorias.

Tipo Frenkel.- Originado por el movimiento de los átomos en un cristal que dan lugar a vacancias, las cuales son ocupadas por otro átomo o grupo de átomos.

En presencia de átomos diferentes, si se substituye un átomo por otro es denominado substitucional. Sin embargo, si las posiciones atómicas no se encuentran ocupadas y se introduce un átomo se denomina intersticial.

Cuando en un sistema cristalino existen defectos, estos determinan una gran ventaja en la mayoría de las ocasiones, ya que la sola presencia de una vacancia dentro de la red cristalina, abre la posibilidad de implantar un nuevo elemento o molécula considerada como dopante al material original, generando nuevas propiedades.

Para el caso del ZnO, los defectos se producen durante los procesos de crecimiento, son de tipo puntual y se generan en las dos subredes del material; estos tienen la tarea de compensar el exceso de carga introducido con el dopante. Por ejemplo: las vacantes en el grupo II como el Zn, suelen ser minoritarias en estos semiconductores, ya que en la mayor parte de los casos, durante el proceso de crecimiento, el elemento II está presente en exceso. Se comporta como un nivel aceptor profundo que puede atrapar uno o dos huecos según el estado de carga en el que se encuentre [1,3].

Por otra parte, las vacantes en el grupo VI como O, se comportan como defectos donadores poco profundos que pueden ceder uno o dos electrones a la banda de conducción. Suelen ser abundantes en estos materiales y son los principales responsables de los fenómenos de autocompensación. Los intersticiales en el grupo VI son considerados centros aceptores; pero debido a las bajas presiones de vapor de los elementos del grupo VI y a su alta volatilidad no suelen ser muy abundantes.

Las características del ZnO dependen en gran medida del elemento dopante que lo hace ser un material aislante, semiconductor o tener la conductividad eléctrica de un metal.

1.4 Metales de transición

Los grupos “B” situados en la tabla periódica se refieren a los elementos de transición o metales de transición. Estos elementos comparten estructuras electrónicas similares y por tanto tienen las mismas propiedades químicas [1, 3]. Su principal característica, es la inclusión en su configuración electrónica de orbitales **d** parcialmente lleno de electrones [4 - 6].

Los elementos de transición presentan múltiples estados de oxidación que varían desde +1 hasta +8 según los compuestos. Tienen las propiedades típicas de los metales: son maleables, dúctiles, conducen el calor y la electricidad, y tienen un brillo metálico. Tienden a actuar como agentes reductores (donantes de electrones); pero son menos activos en este sentido que los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos. Los elementos de transición tienen por lo general densidades y puntos de fusión elevados, y presentan propiedades magnéticas [3]. Forman enlaces iónicos y covalentes con los aniones (iones cargados negativamente), y sus compuestos suelen tener colores brillantes.

En estado natural, los metales raramente se encuentran puros. En general se hallan combinados con el oxígeno (O), o con otros no metales como lo es el cloro (Cl), azufre (S) y carbono (C).

Los metales que se encuentran puros en la naturaleza, son llamados metales nativos, algunos de ellos son: plata (Ag), oro (Au), cobre (Cu), y platino (Pt).

La mayoría de ellos son de color grisáceo, pero algunos presentan colores distintos como el cobre (Cu) rojizo y el oro (Au) amarillo. En otros metales aparece más de un color, y este fenómeno se denomina pleocroísmo. Todos los metales son sólidos a temperatura ambiente (excepto el Hg), reflejan la luz, tienen la capacidad de hacerse láminas, son buenos conductores de electricidad y calor. La conductividad en los metales puede reducirse mediante aleaciones. Se expanden con el calor y se contraen al enfriarse.

Los materiales como el oro, la plata o el cobre tienen conductividades térmicas elevadas; por lo que conducen bien el calor, debido al libre movimiento de los electrones, lo cual es la causa de su alta conductividad eléctrica y térmica.

En general, los metales por tener valores bajos de potencial de ionización, su tendencia es perder electrones para formar iones positivos o cationes. Por esta razón los átomos de los metales son electropositivos y se combinan fácilmente con los átomos electronegativos de los no metales.

Estrictamente el cinc no es un metal de transición, debido a que tiene su nivel d lleno de electrones, sin embargo posee las propiedades típicas que presentan estos elementos. El cinc puro es un metal cristalino, insoluble en agua caliente y fría, soluble en alcohol, en los ácidos y en los álcalis. Es extremadamente frágil a temperaturas ordinarias; pero se vuelve maleable entre los 120°C y los 150°C; se lamina fácilmente al pasarlo entre rodillos calientes. No es atacado por el aire seco; pero en aire húmedo se oxida, cubriéndose con una película carbonada que lo protege de una posterior corrosión. Tiene un punto de fusión de 420°C, un punto de ebullición de 907°C y una densidad relativa de 7,14. Su masa atómica es 65,409.

Ocupa el lugar 24 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. No existe libre en la naturaleza, sino que se encuentra como óxido de cinc (ZnO), es un buen conductor del calor y la corriente eléctrica.

REACTIVIDAD	
Con aire:	Vigorosa; \longrightarrow ZnO
Con H ₂ O:	No reacciona
Con HCl 6M:	Suave; \longrightarrow H ₂ ; ZnCl ₂
Con HNO ₃ 15M:	Vigorosa; \longrightarrow Zn(NO ₃) ₂ ; NO _x
Con NaOH 6M:	Suave; \longrightarrow H ₂ ; (Zn(OH) ₄) ⁻²

Tabla 1.- Grado de reactividad del Zn con algunas moléculas.

PROPIEDADES FÍSICAS DEL Zn

Masa Atómica	65,39 uma
Punto de Fusión	692,2 K
Punto de Ebullición	1180 K
Densidad	7133 kg/m ³
Dureza (Mohs)	2,5
Potencial Normal de Reducción	- 0,76 V Zn ²⁺ Zn solución ácida
Conductividad Térmica	116,00 J/m s °C
Conductividad Eléctrica	169,0 (mOhm.cm) ⁻¹
Calor Específico	380,38 J/kg °K
Calor de Fusión	6,7 kJ/mol
Calor de Vaporización	115,0 kJ/mol
Calor de Atomización	131,0 kJ/mol de átomos
Estados de Oxidación	+ 2
1 ^a Energía de Ionización	906,4 kJ/mol
2 ^a Energía de Ionización	1733,2 kJ/mol
3 ^a Energía de Ionización	3832,6 kJ/mol
Afinidad Electrónica	0 kJ/mol
Radio Atómico	1,38 Å
Radio Covalente	1,25 Å
Radio Iónico	Zn ⁺² = 0,74 Å
Volumen Atómico	9,2 cm ³ /mol
Polarizabilidad	6,4 Å ³
Electronegatividad (Pauling)	1,65

Tabla 2.- En la tabla se enlistan las principales propiedades químicas y físicas del Zn.

1.5 Propiedades de ZnO

El óxido de cinc es un semiconductor tipo *n* de la familia II – VI, cuyo valor de brecha de banda prohibida es de 3.2 eV a temperatura ambiente, tiene una energía de excitación de 60 meV [15 – 26].

Todos los materiales que forman esta familia, presentan un intervalo de brecha prohibida que varía desde 1.4 eV para el CdTe hasta 3.8 eV para el ZnS. Pueden cristalizar tanto en una estructura cúbica zincblenda, como en una hexagonal de tipo wurtzita, aunque a temperatura ambiente una de las dos estructuras es termodinámicamente más estable. El tipo de estructura adoptado depende del grado de ionicidad del enlace. Las columnas II y VI de la tabla periódica se encuentran alejadas, lo que implica que la diferencia de electronegatividades entre los dos elementos que forman el compuesto sea elevada, dando lugar a un grado de ionicidad del enlace mayor que en el caso de los semiconductores III – V. Al aumentar la ionicidad del enlace, se pasa de la estructura cúbica a la hexagonal. Por tanto, aquellos compuestos en los que la diferencia en la electronegatividad es mayor, presentan una estructura de tipo wurtzita; mientras que en los de carácter iónico menor, la estructura más estable es la de zincblenda [3].

En el caso de ZnO, las electronegatividades entre el Zn y el O producen que el grado de ionicidad del enlace sea alto, y las nubes de carga de ambos elementos se repelen más que en el caso de un enlace covalente.

Este hecho provoca que la estructura cristalina más estable sea la wurtzita, ya que en ella los átomos se encuentran más alejados. Debido al enlace polar entre Zn-O, los planos llevan carga eléctrica (positivo y negativo, respectivamente).

Material	Intervalo de energías prohibidas (eV)	Diferencia de electronegatividad	Estructura cristalina
CdTe	1.475	0.41	zincblenda
CdSe	1.751	0.83	Wurtzita
ZnTe	2.394	0.43	Zincblenda
CdS	2.500	0.84	Wurtzita
ZnSe	2.700	0.85	Zincblenda
ZnO	3.200	1.70	Wurtzita
ZnS	3.680 (ZB) 3.800 (W)	0.84	Zincblenda y Wurtzita (ambas estables a 300K)

Tabla 3.- Tipos de materiales y estructuras cristalinas.

El carácter de semiconductor tipo n del ZnO puede explicarse con base a la teoría de bandas, la cual considera a un material como semiconductor si su banda de valencia (B.V.) se encuentra llena de electrones y su banda de conducción (B.C.) está lo suficientemente cerca, tal que al excitar el sistema a una baja energía se logren pasar electrones de la B.V. a la B.C. y con ello lograr movilidad de electrones, lo que implica flujo de corriente eléctrica.

Existen dos tipos de semiconductores: Tipo n y tipo p , la diferencia se encuentra en el medio de conducción, electrones o huecos, respectivamente. En el óxido de cinc (semiconductor tipo n), existe un exceso de electrones o de átomos catiónicos, originado por los electrones de valencia del oxígeno.

Compuesto	Brecha de energía (eV)	Movilidad de electrones (cm ² /V.s)	Movilidad huecos (cm ² /V.s)
ZnS	3.540	180	5
Gap	2.240	300	100
GaAs	1.350	8800	400
GsSb	0.670	4000	1400
InSb	0.165	78000	750
InAs	3.200	180	
ZnO	2.42	400	

Tabla 4.- Grado de movilidad de huecos y electrones en un compuesto.

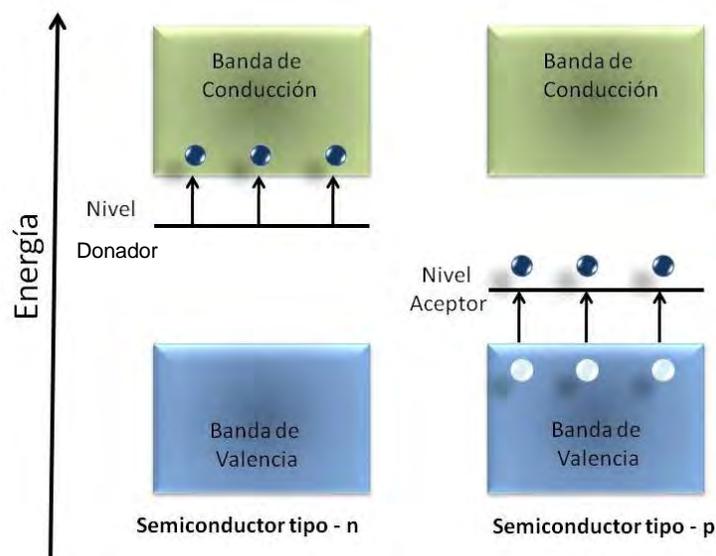


Figura 1.- Diagrama de bandas. En un semiconductor con átomos donadores, el nivel donador se encuentra justo por debajo de la banda de conducción. Los electrones son promovidos fácilmente a la banda de conducción. En un conductor con átomos aceptores, el nivel aceptor se encuentra justo por encima de la banda de valencia. Los electrones son promovidos fácilmente al nivel aceptor dejando agujeros positivos en la banda de valencia.

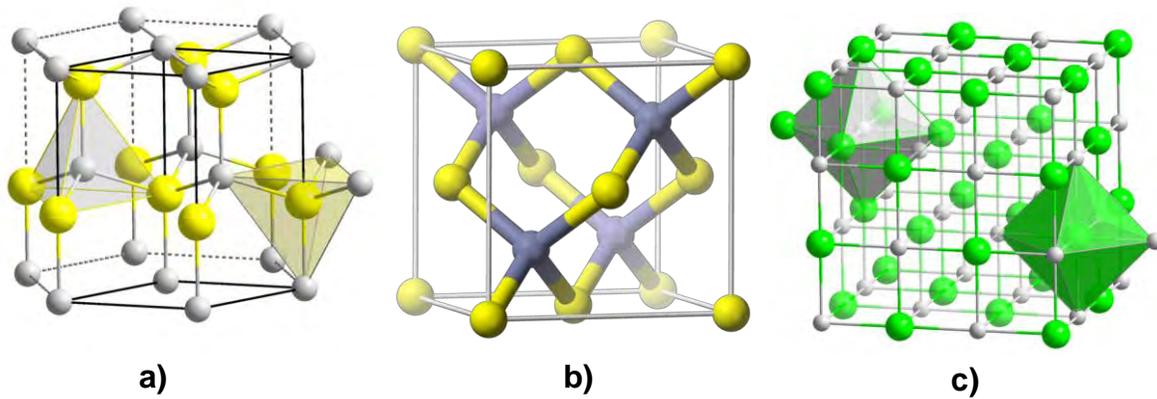


Figura 2.- El óxido del cinc cristaliza en tres formas: a) Celda hexagonal tipo wurtzita que es la estructura más estable a temperatura ambiente, b) cúbico zincblenda, y c) cúbico sal roca. La forma del zincblenda se puede estabilizar si el ZnO crece en substratos con estructura cúbica. La estructura de sal roca (tipo-NaCl) se observa solamente a altas presiones (10 GPa).

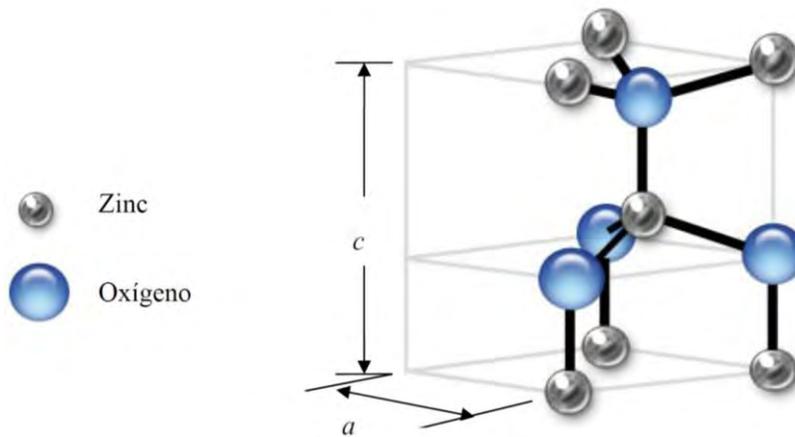


Figura 3.- La estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO tiene un grupo espacial $P6_3mc$. Cada átomo de cinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa. Esta estructura es una

combinación alternada de átomos de oxígeno y de cinc apilada a lo largo del eje c, con un desplazamiento entre ellos de $0.38c$, siendo c el parámetro de red en la dirección vertical. Los valores de los parámetros de red en condiciones normales de presión y temperatura son $a = 3.25 \text{ \AA}$ y $c = 5.2 \text{ \AA}$; su cociente $c/a \sim 1.60$.

PROPIEDADES DEL ZnO	
Estructura Cristalina	Wurtzita
Parámetros de red a 300K	$a = 3.25 \text{ \AA}$ $c = 5.21 \text{ \AA}$
Densidad a 300K	5.606 g.cm^{-3}
Temperatura de fusión	$2250 \text{ }^\circ\text{C}$
Conductividad térmica	$0.6 \text{ W.cm}^{-1}\text{.}^\circ\text{C}^{-1}$
Coefficiente de dilatación lineal	$a: 6.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ $c: 3.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Intervalo de Energías Prohibidas a 300K	3.2 eV
Masa efectiva del electrón m^*/m_0	0.28
Masa efectiva del hueco m^*/m_0	0.59
Energía de enlace excitónica	60 meV

Tabla 5.- Propiedades generales del óxido de cinc.

Numerosas nanoestructuras de ZnO pueden ser formadas vía métodos acuosos, a temperaturas relativamente bajas ($< 300^\circ\text{C}$). La morfología de las nanoestructuras resultantes puede variar si cambia la temperatura de síntesis, concentración del precursor y pH.

El ZnO aparece como polvo blanco, casi insoluble en agua. Se emplea en productos numerosos como: plásticos, cerámica, cristal, cemento, caucho, lubricantes, pinturas, ungüentos, pegamentos, sellantes, pigmentos,

etc. Se encuentra presente en la corteza de tierra como mineral “zincite”; sin embargo, la mayoría del ZnO usado comercialmente se produce de forma sintética. Debido a su ancho de banda puede ser utilizado como conductor o semiconductor, posee propiedades ópticas, piezoeléctricas y magnéticas, y en diodos emisores de rayos láser.

1.6 Microscopía electrónica

Los microscopios electrónicos consisten fundamentalmente de un cañón de electrones y campos electromagnéticos, que dirigen el haz y funcionan como lentes condensadoras, objetivas, intermedias y proyectoras. Cuando el haz de electrones proviene del cañón e interactúa con la muestra, produce varios tipos de señales, las cuales nos permiten realizar la caracterización topográfica, estructural y química de esta [2].

Electrones retrodispersados: son aquellos que se desvían del haz hacia atrás debido a la dispersión elástica por los átomos de la red; por lo tanto, su energía está muy cercana a la del haz incidente. Estos eventos se llevan a cabo muy cerca de la superficie de incidencia, por lo que el número de electrones dispersados a un ángulo dado dependerá de la posición del área donde incide el haz (ángulo de incidencia). La intensidad del haz retrodispersado está determinada principalmente por la probabilidad de que un electrón sea absorbido; entonces podemos esperar que la intensidad del haz retrodispersado aumente cuando se incremente el número atómico de los elementos que forman al sólido. Esto nos permite detectar zonas de

diferente composición en el material. La orientación cristalina influye también en la probabilidad de retrodispersión de un electrón, a través de la variación de la sección transversal efectiva que éste ve en el sólido [2].

Electrones secundarios: son originados en el sólido y emitidos como resultado de la excitación atómica por el haz primario y se caracteriza por tener un espectro de energías comparativamente bajo en relación con al haz inicial. Pueden ser recolectados colocando una placa a potencial positivo a un lado de la muestra, de manera que los electrones retrodispersados no se desvíen mucho. En realidad no todos los electrones secundarios son emitidos por el sólido, existen también electrones de baja energía originados por colisiones inelásticas, aunque no existe manera de distinguir unos de otros, por lo que todos los electrones de baja energía son clasificados como secundarios. La emisión de secundarios depende tanto de la densidad, como de la topografía del sólido (y un poco de cristalografía), por lo que podemos formar con ellos imágenes parecidas a las de electrones retrodispersados.

Por lo tanto, los electrones retrodispersados y secundarios, nos proporcionan información sobre la superficie de la muestra, permitiendo de este modo obtener una imagen topográfica o superficial de ella. Estos electrones son la fuente de información para la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Los *electrones Auger y los Rayos X* característicos, dependen de la composición química de la muestra, lo que nos permite lograr un análisis químico de ella.

Por otra parte, los electrones que atraviesan la muestra, se pueden clasificar en dos tipos:

Electrones transmitidos: son aquellos que atraviesan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente.

Electrones difractados: son aquellos que son desviados de su dirección de incidencia, con un ángulo muy pequeño; pero sin perder energía.

Los electrones transmitidos y difractados, son los electrones del haz inicial que al atravesar la muestra, llevan información sobre la estructura interna de la misma. La formación de una imagen a partir de estos electrones es lo que constituye la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Dispersión inelástica: aquellos electrones que perdieron energía al interactuar con la muestra.

Electrones absorbidos: son los electrones que pierden tal cantidad de energía que no pueden salir del sólido, pueden ser detectados si ponemos electrodos en la muestra, de manera que cualquier exceso de carga fluya a través de ellos a tierra. Cualquier incremento local en el número de electrones que abandonen el sólido (dispersados o emitidos) causa el decremento correspondiente en la corriente de absorbidos, por lo que la detección de estos electrones produce un contraste complementario al obtenido por retrodispersados y secundarios al barrer la superficie de la muestra. Además, si alternativamente aplicamos una diferencia de potencial a los electrodos, los nuevos portadores de carga producirán cambios locales en la conductividad de la muestra, de manera que esta técnica puede ser usada para examinar con éxito las variaciones en la resistividad en juntas semiconductoras [2].

Señal	Modo de operación	Información obtenida
Electrones Secundarios	SEI (Secondary Electron Images)	Observación topográfica de superficie
Electrones Retrodispersados Rayos X Característicos	BEI (Backscattered Electron Images) Rayos X	Observación de la composición de la superficie Análisis elemental de la muestra
Electrones Transmitidos	TEI (Transmitted Electron Images)	Observación estructural interna
Electrones Difractados	DEI (Diffracted Electron Images)	Observación estructural

Tabla 6.- Relación de la de señal con el modo de operación y tipo de microscopio.

CAPÍTULO 2

Métodos y aplicaciones

En general, las aplicaciones de estos sistemas se basan fundamentalmente en el tamaño y forma de la estructura final, por lo que los métodos de síntesis cobran gran relevancia. Algunos ejemplos de sus aplicaciones y métodos de síntesis son los siguientes:

2.1 Tetrapods de ZnO

La síntesis se realiza en un horno de tubo horizontal del cuarzo vía el vapor químico transporte y deposición, consiste en una mezcla del polvo del carbonato del cinc ($\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y polvo del grafito, la mezcla se coloca dentro de un crisol y es calentada a 900°C , bajo un atmosfera de gas Ar y O_2 [40].

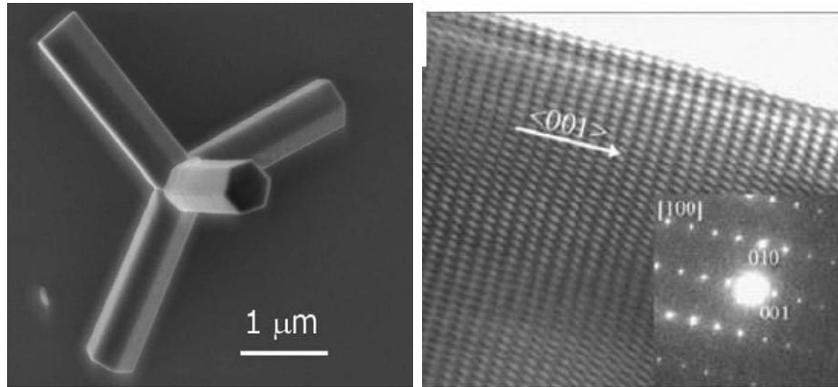


Figura 4.- La imagen MEB de la izquierda, muestra un tetrapod de ZnO. La imagen MET de la parte derecha, muestra la dirección de crecimiento del tetrapod. Las imágenes fueron tomadas del trabajo de investigación titulado “ZnO tetrapod nanocrystals” realizado por Marcus C. Newton y Paul A. Warburton [40]

Presenta grandes propiedades fotolumincentes, pueden ser aplicados en usos de emisión de campo, detección de gas y generación de energía piezoeléctrica.

2.2 Nanoalambres y nanorodillos de ZnO

Una técnica muy recurrente para la obtención de sistemas de este tipo, es por medio de deposición de vapor químico (CVD), en donde un vapor reacciona en un substrato para producir el producto deseado; pero en el caso de nanoalambres de ZnO, se aplica el método vapor-líquido-sólido (VLS), donde el vapor se expone a un catalizador tal como partículas del Au.

Esta capa es enriquecida por el material de fuente del vapor hasta que es saturado, y el material deseado comienza a solidificar y a crecer hacia fuera del catalizador [44]. La presión parcial del oxígeno y la presión del compartimiento, influyen en forma importante en la estructura final del ZnO. El crecimiento del nanoalambre, puede ser controlado variando el grueso de la capa del Au. El crecimiento de nanorodillos es altamente alineado y libre de defectos.

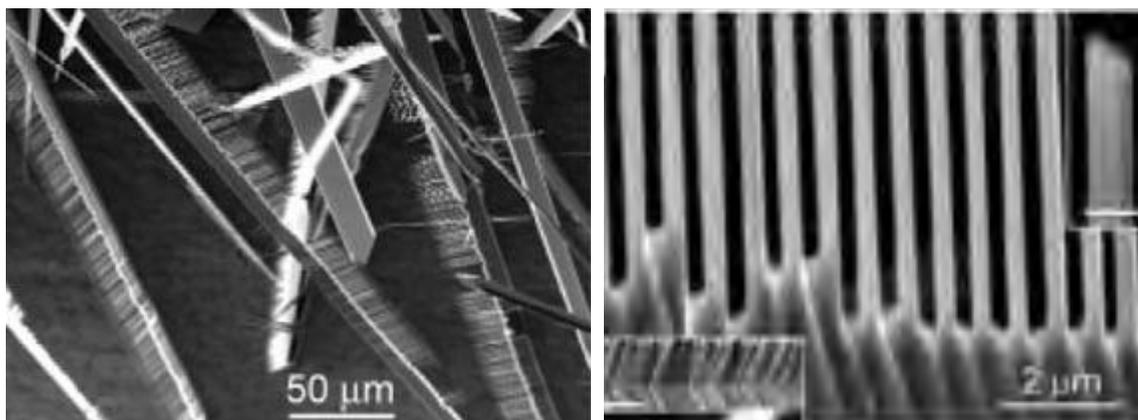


Figura 5.- Imagen MEB de los peines de ZnO. La imagen pertenece al trabajo de investigación titulado “ZnO – nanostructures, defects, and devices” realizado por Lukas Schmidt-Mende y Judith L. MacManus-Driscoll [44].

Pueden ser utilizados como sensores, debido a su alta sensibilidad al ambiente químico y alta área superficial, los procesos electrónicos son influenciados fuertemente por los procesos superficiales. El proceso de detección esta dado por las vacantes del oxígeno en la superficie en el ZnO.

2.3 Microesferas de ZnO

La síntesis se realiza dentro de un horno de tubular a 600 °C, colocando polvo de cinc como material de fuente y un substrato del mismo material como base del crecimiento, bajo una atmosfera de argón y una presión de 500 Torr [46]. Los resultados varían dependiendo del tiempo de crecimiento en un rango de 10 a 30 min.

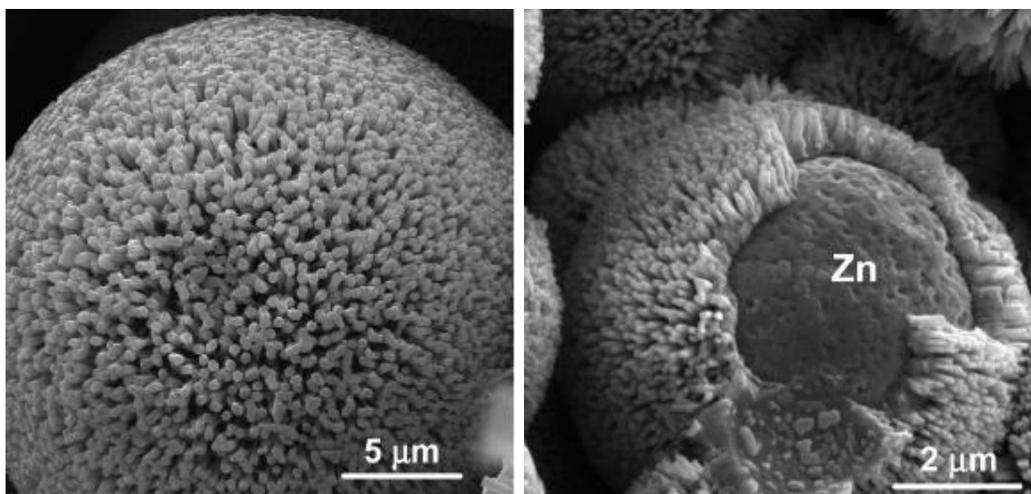


Figura 6.- Imagen de microscopía electrónica de barrido (MEB), en donde se muestra en la parte izquierda un nanorodillo de ZnO de 25μm de diámetro. En la imagen de la derecha se observa la estructura core – shell de los nanorodillos. Las imágenes mostradas pertenecen al trabajo de investigación titulado "Aligned ZnO Nanorod Arrays Grown Directly on Zinc Foils and Zinc Spheres by a Low-Temperature Oxidization Method" realizado por Zhanjun Gu, M. Parans Paranthaman, Jun Xu, y Zheng Wei Pan. [46]

Estas estructuras demostraron tener superior emisión óptica y de campo, características que los hacen candidatos en lasers UV, diodos electroluminosos (LED) y celdas solares.

CAPÍTULO 3

Objetivos

La manipulación de sistemas unidimensionales ha tenido un impacto significativo en años recientes, sobre todo en el campo de la tecnología de los dispositivos semiconductores.

La importancia de sintetizar sistemas basados en ZnO, radica en las grandes propiedades semiconductoras y fotolumincentes que este posee.

Los objetivos en este trabajo de tesis son: sintetizar por un método sencillo, de bajo costo y suaves de reacción, nanobarras de ZnO. Y realizar la caracterización estructural de estas, por técnicas de microscopía electrónica; tanto de barrido, como de transmisión de alta resolución, para que en una continuación del trabajo se puedan medir sus propiedades ópticas.

CAPÍTULO 4

Parte experimental

4.1 Materiales

Para realizar la síntesis de sistemas unidimensionales de ZnO, se emplearon los siguientes reactivos:

- Zinc Nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sigma - Aldrich)
- Hexamethylenetetramine o metenamine ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) (Sigma - Aldrich)
- Acetone $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ (Sigma - Aldrich)

Todos los reactivos empleados dentro del proceso fueron usados sin purificación previa.

4.2 Método de síntesis hidrotermal

Tomando el nitrato de cinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como material base y la metenamina ($(\text{CH}_3)_6\text{N}_4$) como catalizador, se prepara una solución precursora con una concentración de 0.01 molar disolviendo 3.0gr de nitrato de cinc y 2.8gr de metenamina en 1 litro de agua desionizada revolviendo vigorosamente con un agitador y calentando a 50°C en una parrilla, por un periodo de tiempo de 1 hora; posteriormente se agregan 300ml de agua desionizada y se eleva la temperatura a 90°C , por un periodo de 3 horas. El control de la temperatura dentro del proceso, se llevo a cabo por medio de un termómetro analógico convencional.

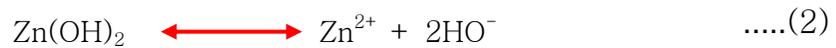
Después de este tiempo, se observa que se precipita un polvo fino de color blanco en el fondo del vaso. El producto obtenido se lavo 3 veces con agua desionizada con la finalidad de separar el precipitado. Finalmente, se dejó secar al aire a temperatura ambiente.

La síntesis de las nanobarras de ZnO fue obtenida a partir de la siguiente reacción química en equilibrio:

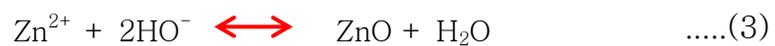
En la ecuación (1) los iones de Zn^{2+} se combinan primero con los radicales OH^- de la solución acuosa y así formar $\text{Zn}(\text{OH})_2$



Posteriormente, dentro del proceso hidrotermal, una porción de Zn(OH)_2 se separa nuevamente en iones Zn^{2+} y OH^- formando la reacción (2)



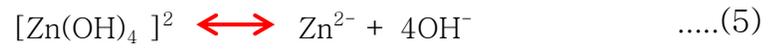
Entonces, los núcleos de ZnO se forman según la reacción (3) cuando los iones de ZnO^{2+} de la concentración y los radicales de OH^- alcanzan el grado de sobresaturación de ZnO.



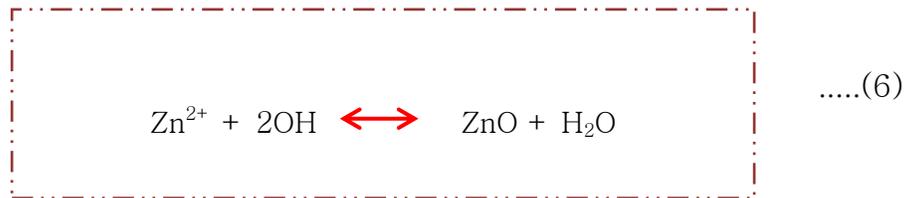
Las unidades del el crecimiento de los radicales $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ se repliegan por medio de la reacción (4)



En la ecuación (5) se continúa con el ciclo de nucleación



Finalmente, la ecuación de reacción de equilibrio químico está dada por la ecuación (6)

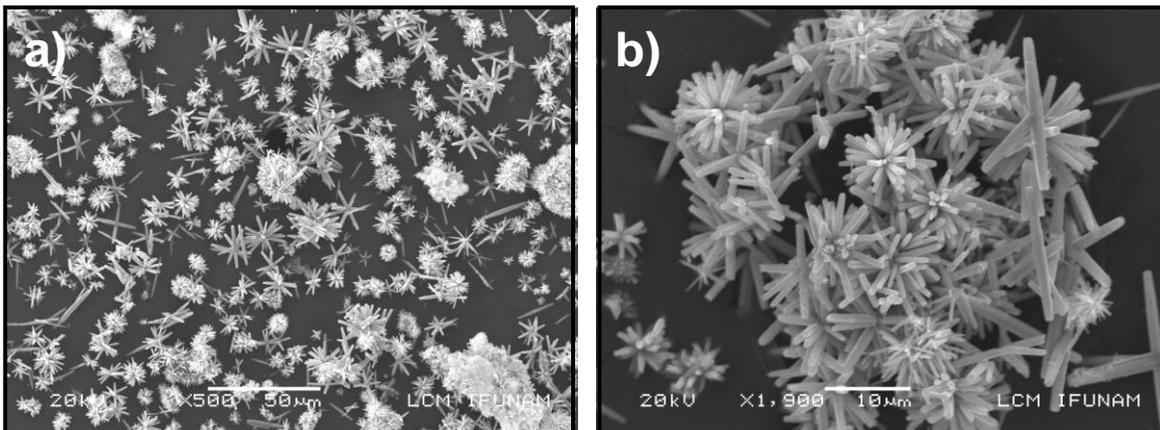


CAPÍTULO 5

Análisis de resultados

El resultado de la síntesis hidrotérmal muestra una estructura morfológica de los nanocristales de ZnO compleja en forma de “flores” o barras con simetría hexagonal.

5.1 Microscopía electrónica de barrido



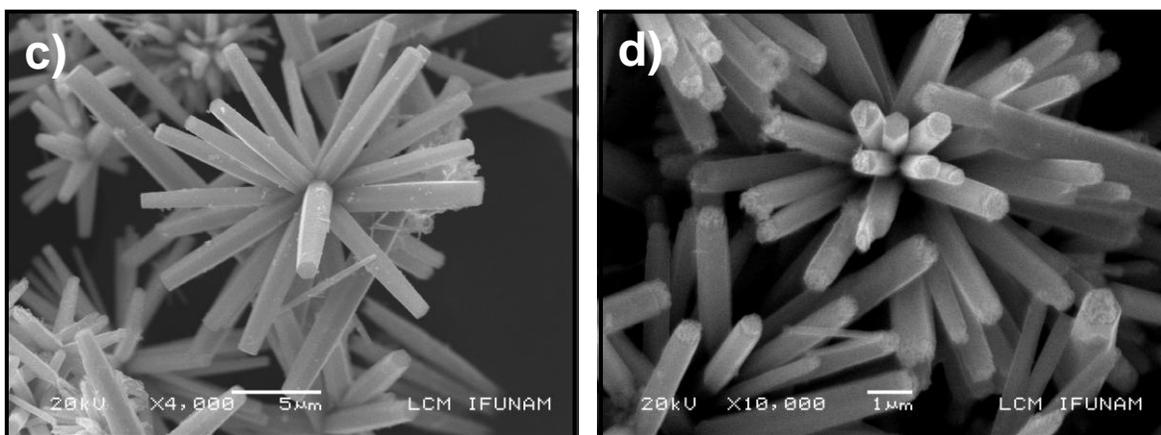


Figura 7.- Imagen obtenida de las nanobarras de ZnO a partir de la síntesis hidrotérmal a diferentes ampliaciones, por medio de un microscopio electrónico de barrido de alto y bajo vacío: JSM 5600-LV. Se hizo el depósito de una pequeña cantidad de muestra (polvo), sobre un porta-muestras de forma cilíndrica cuyo diámetro es 0.5cm y 1cm de longitud. La resolución espacial de este equipo es de 3nm punto a punto, en modo de alto vacío y de 5nm en bajo vacío.

Imagen a), se observa que los arreglos de ZnO poseen diversas formas y tamaños, en b) se muestra una micrografía MEB a mayor ampliación de uno de los conglomerados, este muestra que se encuentra constituido por varias “flores”. c) Amplificación de una de las estas “flores” la cual se encuentra constituida por barras. La imagen MEB d) indica que cada una de estas barras tiene forma hexagonal.

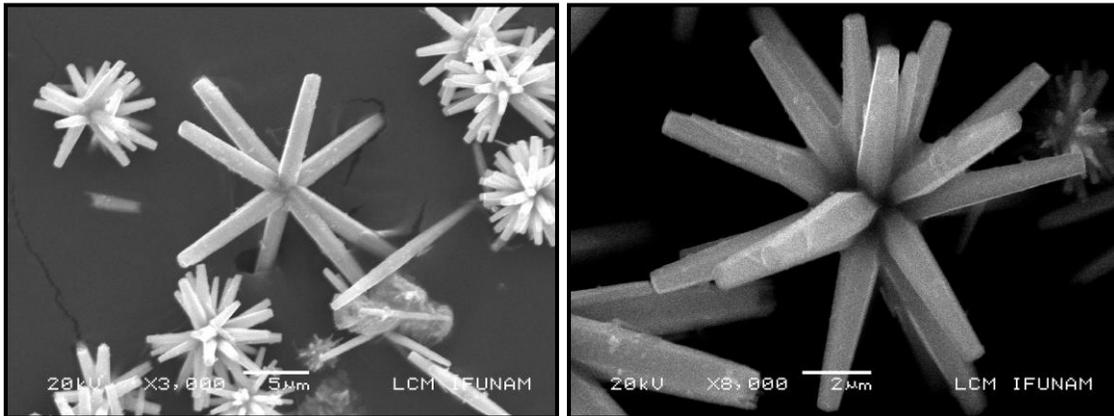
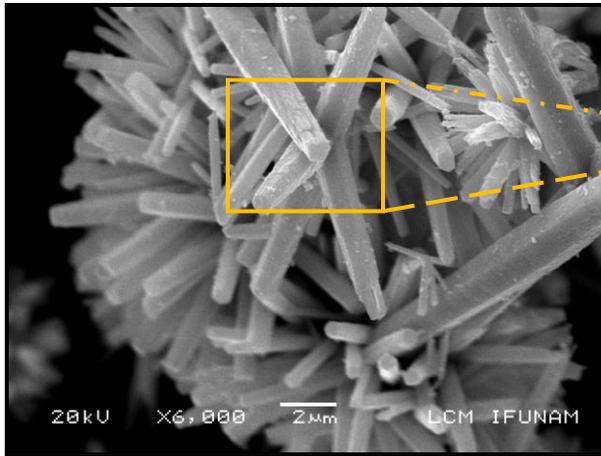


Figura 8.- Micrografías de MEB que muestra diferentes tipos de conglomerados y su diversidad de tamaños.

De la síntesis hidrotérmal podemos hacer las siguientes observaciones basadas en los resultados proporcionados por microscopía electrónica de barrido:

- Las nanobarras de ZnO se forman de manera abundante.
- Se sintetizan formando conglomerados en forma de “flores”.
- Al ir incrementando la amplificación podemos observar que las flores poseen diferentes formas.
- No todas poseen el mismo diámetro y longitud.
- Las nanobarras poseen estructura hexagonal.



- Presentan defectos notables en su morfología

Figura 9.- Micrografía de MEB de una de las “flores” de ZnO que muestra los defectos en su estructura morfológica; así mismo los diferentes tamaños que podemos encontrar dentro de la misma.

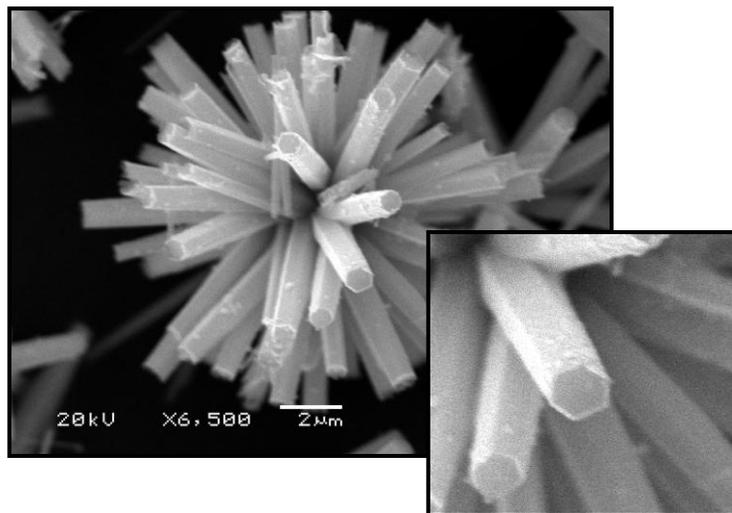


Figura 10. Micrografía que muestra claramente la estructura hexagonal de cada una de las barras de ZnO. Se observa que la parte media de la barra es más gruesa que en la raíz y la punta.

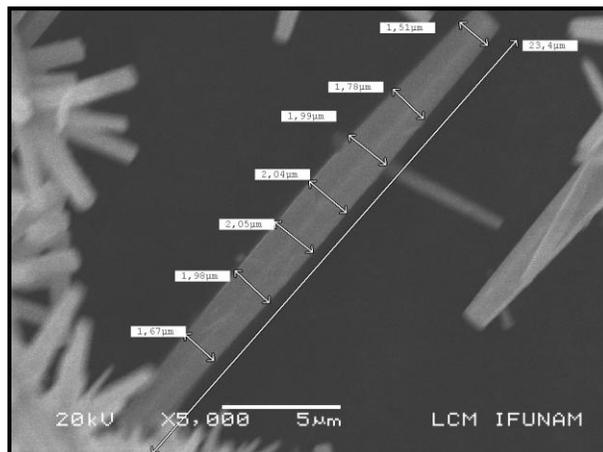


Figura 11.- Las longitudes de las barras de ZnO varían unas de otras y no son homogéneas respecto a su grosor, en la micrografía MEB se muestra una de las barras de ZnO. Mide 23.4 μ de longitud, su grosor va de 2.05 μ en la parte más gruesa a 1.51 μ en la parte más delgada.

5.2 Análisis químico elemental

El análisis elemental basado en la síntesis hidrotermal, muestra que el resultado se encuentra formado en su gran mayoría por cinc, sin embargo hay una gran contribución de oxígeno dentro de la muestra, lo que indica claramente que el compuesto que se forma es un óxido de cinc.

EDS

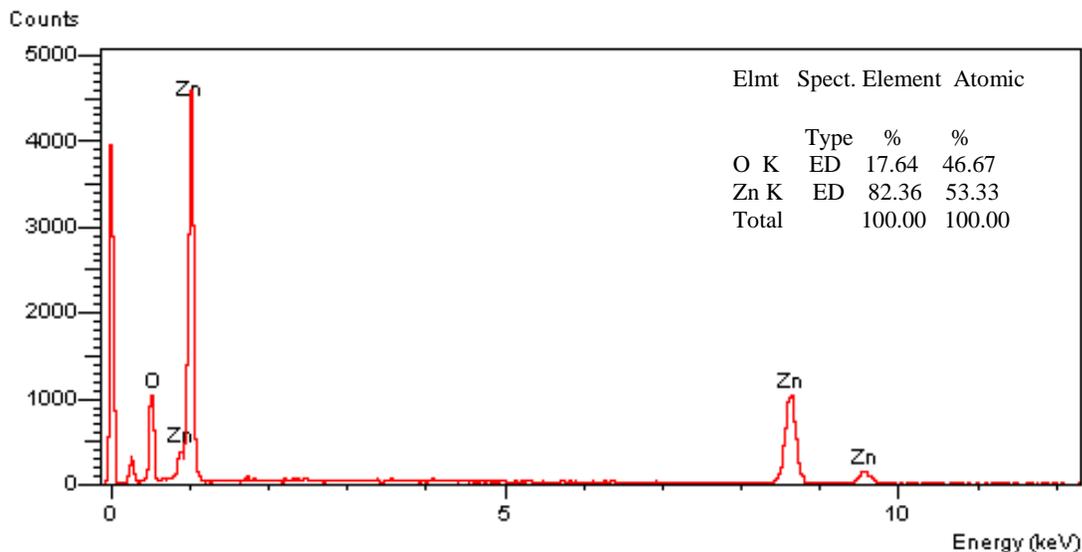


Figura 12.- Espectro EDS (microanálisis por dispersión de energía), correspondiente a la síntesis hidrotérmal de nanobarras de ZnO, proporcionado por microscopía electrónica de barrido.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras se obtuvieron mediante un difractómetro Bruker D8 Advance con intervalos (en grados) de medición en 2theta, slow1, slow2, slow3, 4.2 - 15.5, slow1a, slow2a, slow3a, en 20.0 - 21.5. Modo de barrido del goniómetro en barrido continuo, incrementos en theta de 0.00907 grados, rotación de la muestra de 15rpm, a temperatura ambiente de 25°C y un tiempo total de medición de 16 minutos. Para lo cual se utilizó un porta-muestras de vidrio.

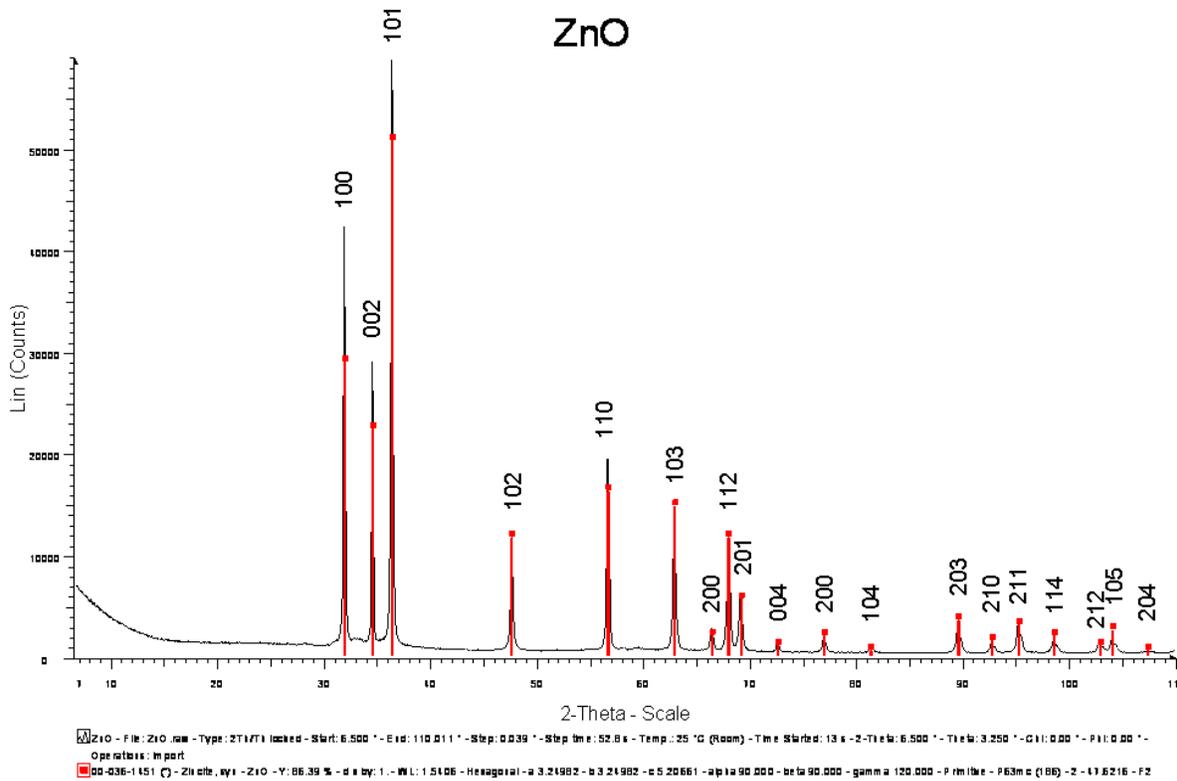


Figura 13.- Difractograma obtenido a partir de la síntesis de nanobarras de ZnO por métodos hidrotermales, el cual indica que esta muestra está compuesta únicamente por óxido de cinc, con hábito de crecimiento hexagonal, grupo espacial $P6_3mc$ y celda unitaria con parámetros de red: $a = 3.24982$, $b = 3.24982$ y $c = 5.20661$.

5.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

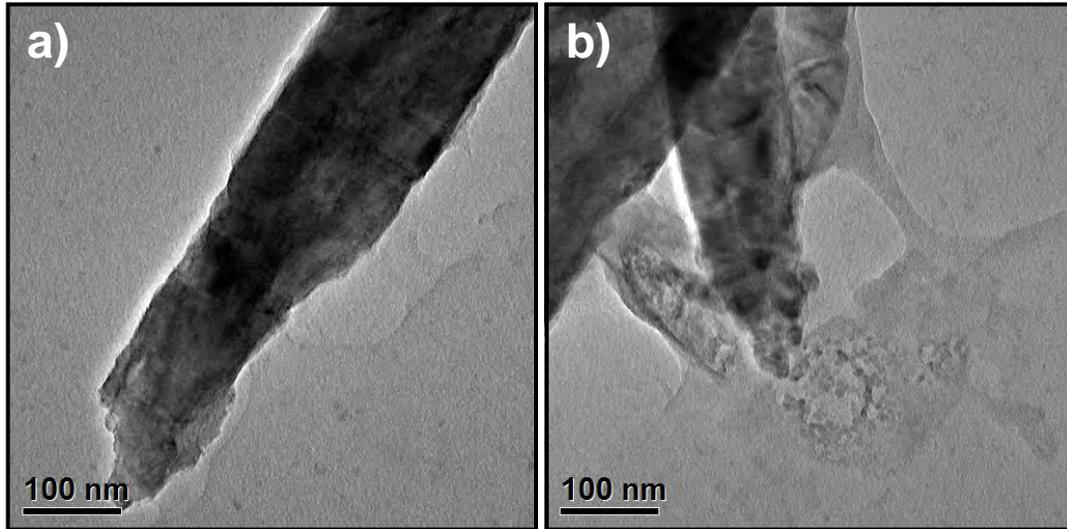


Figura 14. Imagen obtenida por microscopía electrónica de alta resolución (MET) de una de las nanobarras de ZnO a diferentes ampliaciones en un microscopio electrónico de transmisión JEM-2200FS operado a 200KV propiedad del Instituto Mexicano del Petróleo; cuya resolución espacial es de 0.19nm punto a punto.

La preparación de la muestra, se realizó mediante el depósito de una gota de ZnO dispersa en alcohol sobre una rejilla de Cu con 300 divisiones, cubierta con una ligera capa de carbón. La imagen a) muestra claramente los defectos estructurales en su morfología general y fallas de apilamiento dentro de la barra; así como nanopartículas aisladas alrededor.

En la imagen b) observamos que los defectos estructurales dentro de la barra, son más notorios, lo que nos indica que probablemente no hay una sola dirección de crecimiento de los planos.

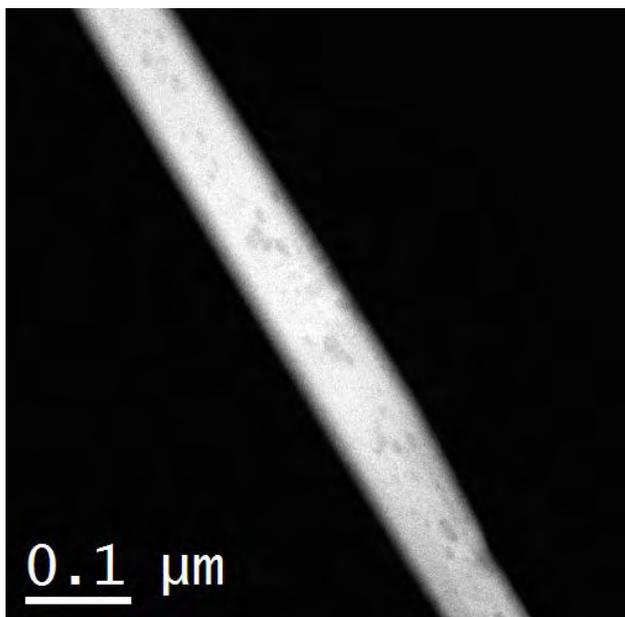


Figura 15. Micrografía obtenida por alta resolución (MET) usando la técnica de contraste Z. En esta micrografía claramente se puede determinar la porosidad dentro de las barras de ZnO debido a los defectos en su estructura interna ocasionados durante el proceso de síntesis.

La técnica de contraste Z, permite ver la diferencia de contrastes que varía dependiendo del espesor de la muestra, densidad (ρ) y su número atómico (Z).

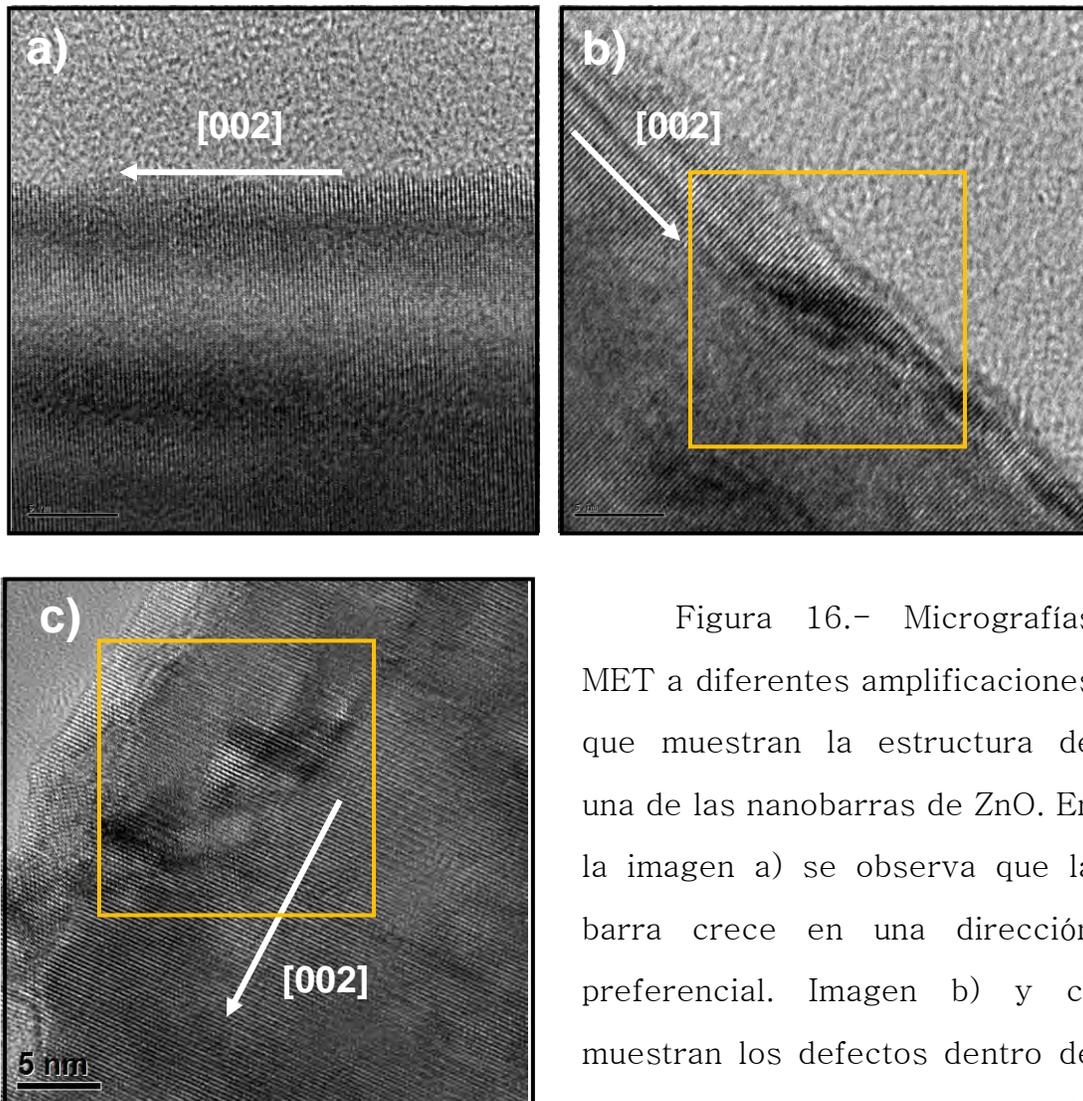


Figura 16.- Micrografías MET a diferentes ampliaciones que muestran la estructura de una de las nanobarras de ZnO. En la imagen a) se observa que la barra crece en una dirección preferencial. Imagen b) y c) muestran los defectos dentro de la estructura interna de la nanobarra de ZnO.

- Los resultados obtenidos por alta resolución, indican que son barras de ZnO defectuosas con fallas de apilamiento.
- Se observan nanopartículas aisladas probablemente de ZnO
- Presentan gran porosidad en su estructura
- No son monocristalinas
- Existe una dirección preferencial de crecimiento en [002]

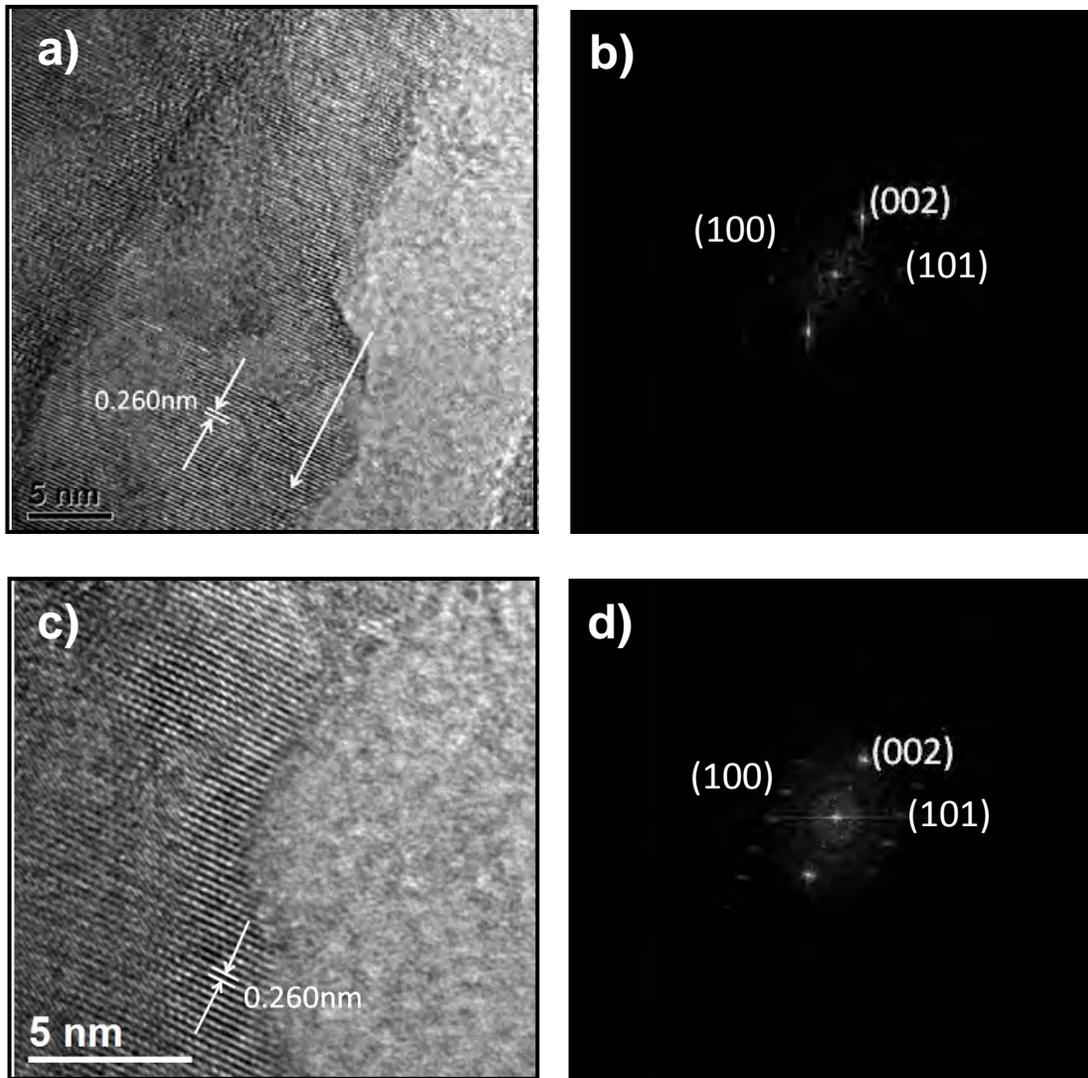


Figura 17.- Las barras presentan una gran porosidad, lo que es observable dentro de las micrografías a) y c), obtenidas por microscopía electrónica de alta resolución, donde se muestran diferentes niveles de crecimiento en barra, que indican que crecen en capas, existiendo un plano predominante de crecimiento en la dirección [002]. Las imágenes b) y d) refieren la transformada de Fourier correspondiente a la zona analizada.

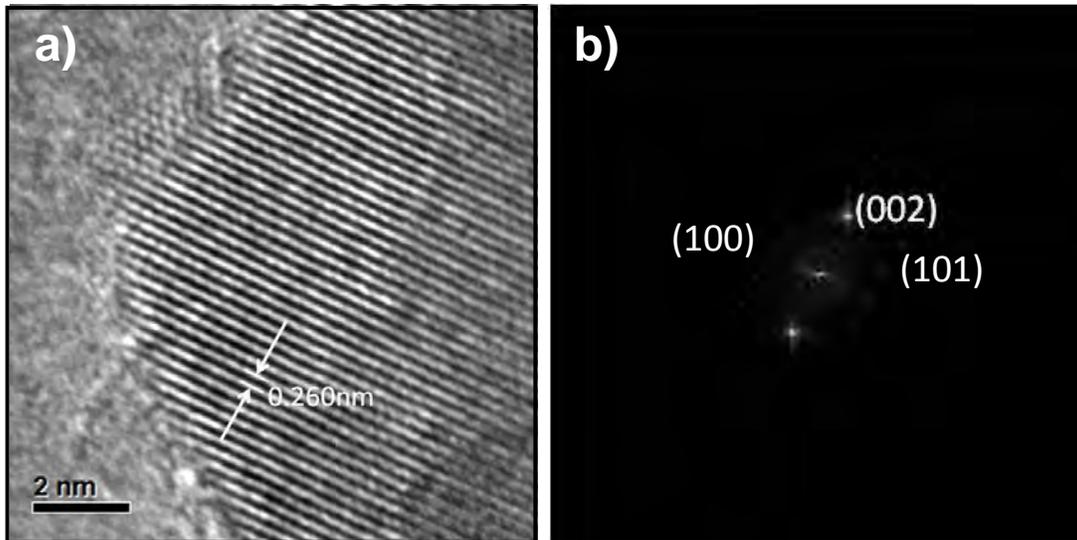


Figura 18.- a) Micrografía MET, claramente se observa que la estructura es poli-cristalina con una gran cantidad de defectos estructurales que le dan una morfología porosa. b) Imagen de la transformada de Fourier correspondiente a la zona analizada.

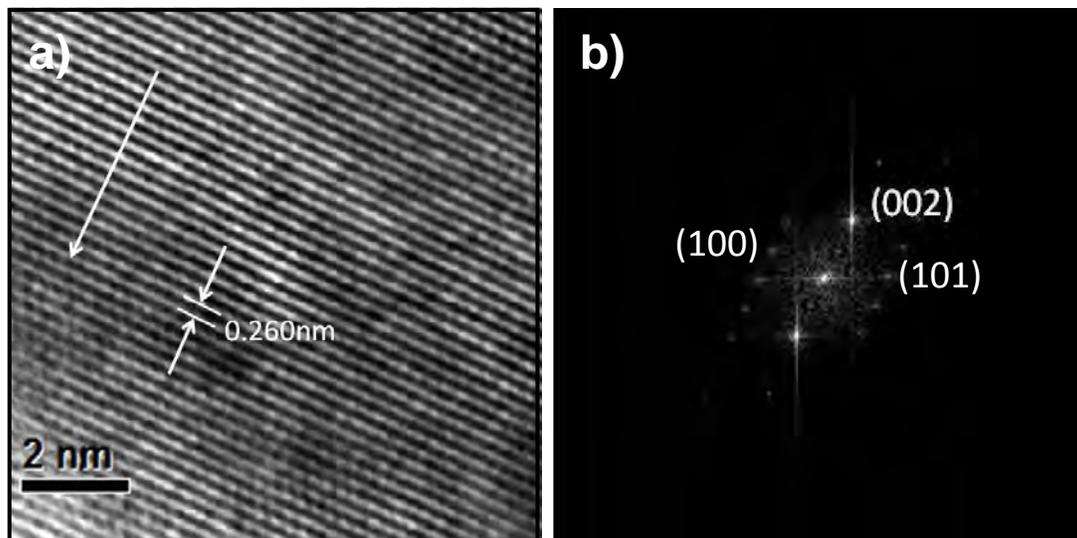


Figura 19.- a) Micrografía MET, obtenida a partir de la síntesis ZnO por métodos hidrotermales, en la cual se observa la familia de planos {002}. b) Imagen de la transformada de Fourier correspondiente a la zona analizada.

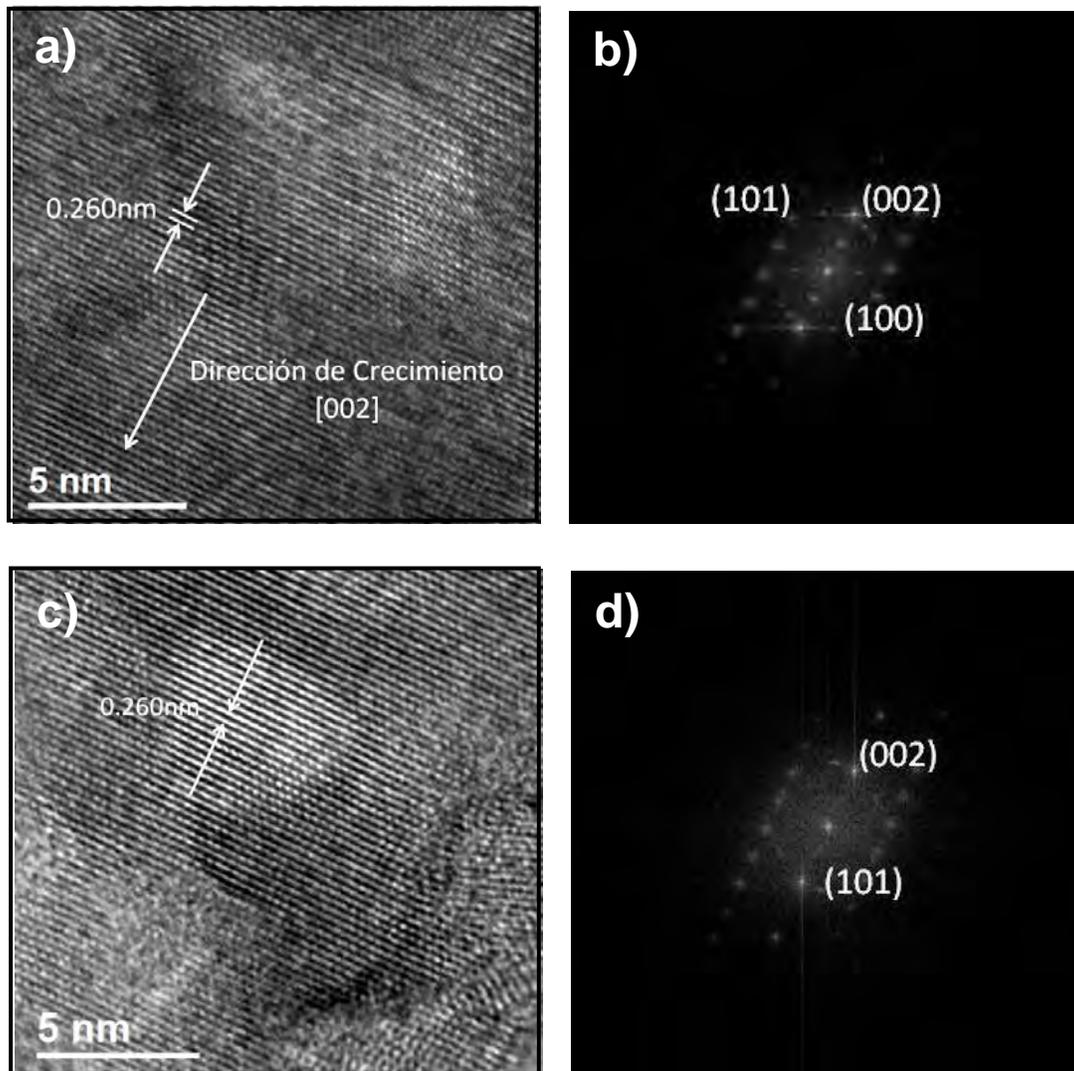


Figura 20.- Las micrografías a) y c) obtenidas por microscopía de alta resolución, muestran que la estructura cristalina del ZnO crece en forma de listones; pero no son monocristalinos, prueba de ello son los Moires que se forman debido a que tenemos nanocristales en el listón creciendo en las direcciones [100], [101] y [002]. El análisis de la existencia de distintas direcciones de crecimiento, es proporcionado por la transformada de Fourier; se muestran en las imágenes b) y d) respectivamente para cada caso.

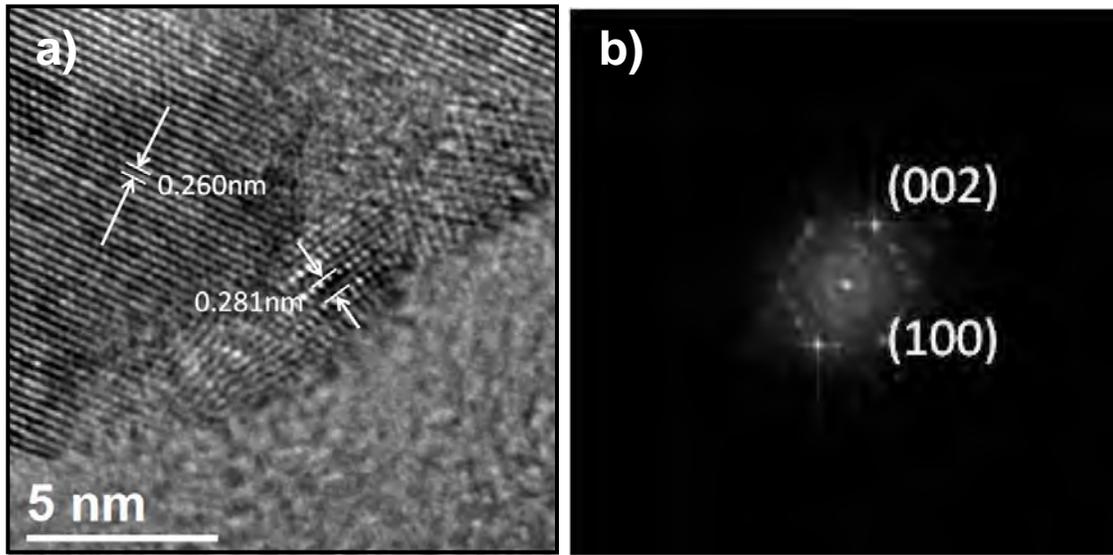


Figura 21.- Imagen obtenida por MET, en la que se muestran los cambios en las direcciones de los planos.

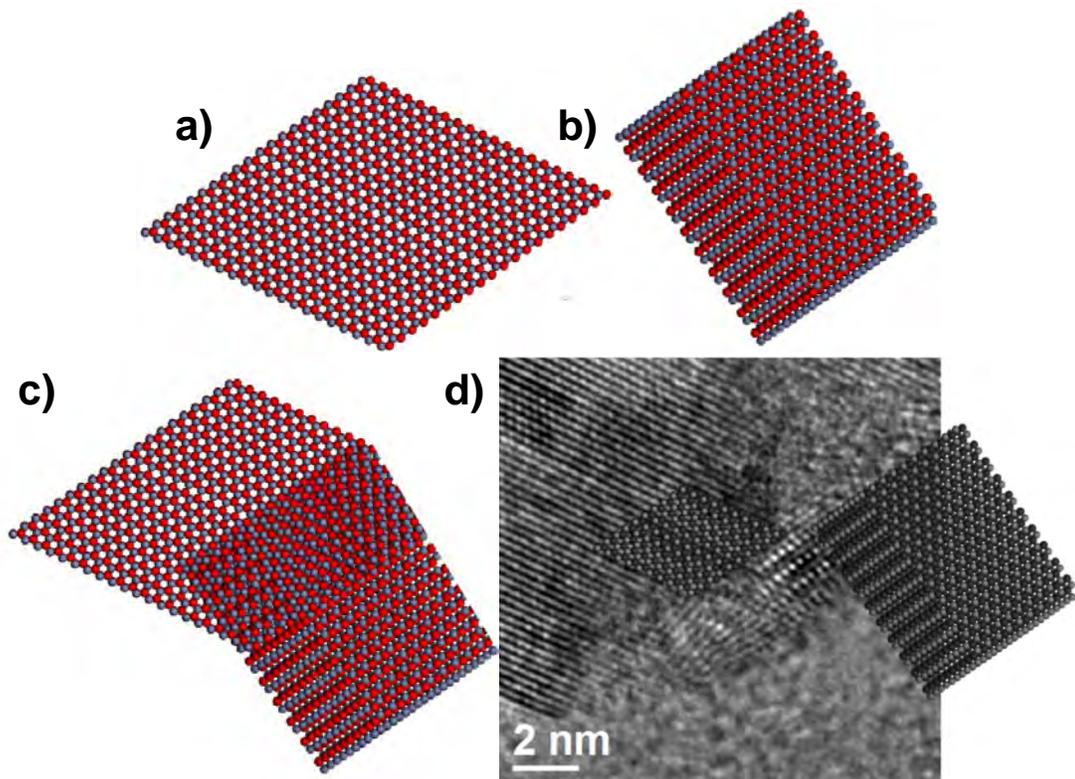


Figura 22. Simulación del crecimiento de los planos de ZnO en dos direcciones preferenciales utilizando como plataforma de modelado el

software MS Modeling versión 4.0 de Accelrys. La imagen a) muestra el crecimiento de un plano en la dirección [002], mientras que en la imagen b) el crecimiento está dado en la dirección [100], finalmente, en la imagen c) se empalman los dos planos confirmando en la imagen d) la dirección de crecimiento de los planos. Para realizar la simulación se obtuvo el eje de zona realizando el producto cruz de la siguiente manera:

$$[u \ v \ w] = \begin{vmatrix} i & j & k \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} = 0i - 2j + 0k \rightarrow [0 \ 1 \ 0] \text{ Eje de zona}$$

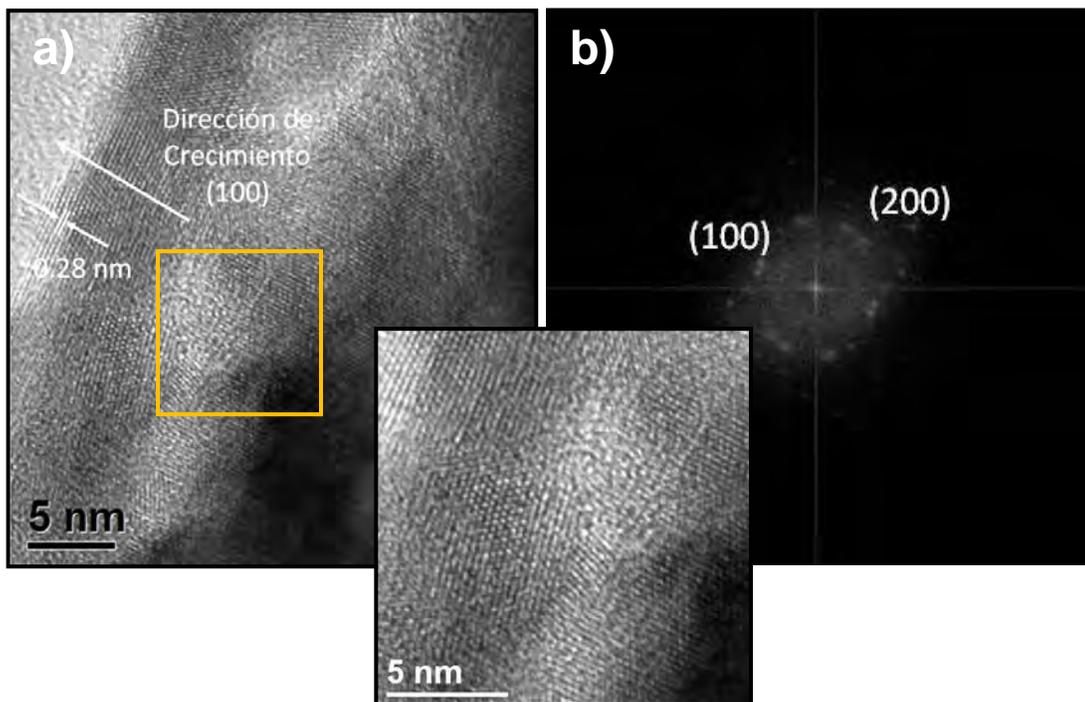


Figura 23.- a) Micrografía MET, donde se observa la formación de una capa de ZnO creciendo en la dirección [100] perpendicular al eje

preferencial $[002]$ de crecimiento del alambre de ZnO. Hay coherencia cristalográfica en las 2 estructuras, formando una estructura core-shell del mismo material, solo que en direcciones coordinadas. b) Imagen de la transformada de Fourier correspondiente a la zona analizada.

La dirección de crecimiento preferencial $[002]$ es la correspondiente al hábito hexagonal de la estructura tipo wurtzita.

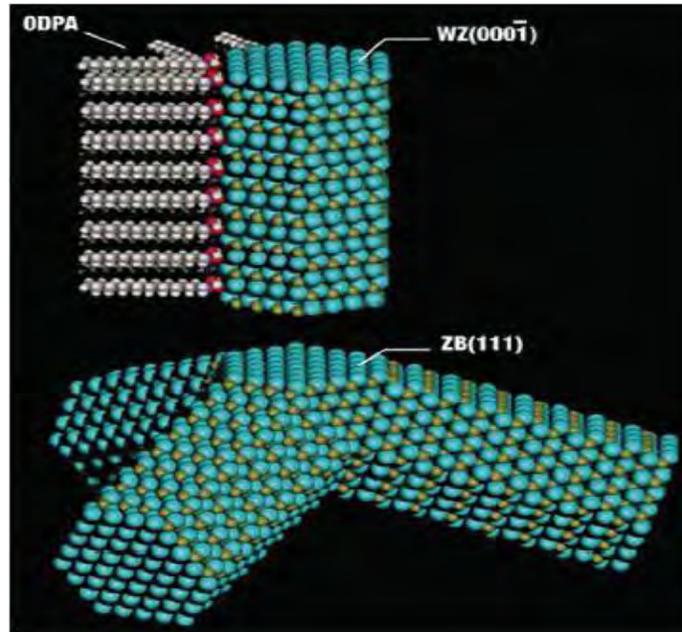


Figura 24. Simulación del crecimiento de una de las “flores” constituida por nanobarras de forma hexagonal creciendo en diferentes direcciones.

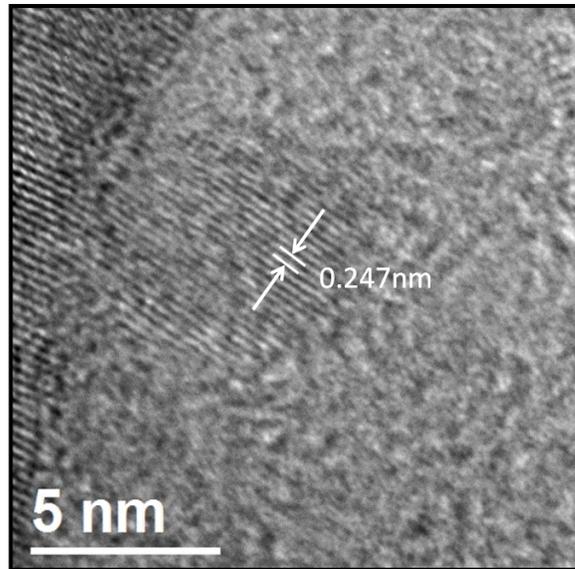


Figura 25.- Imagen MET obtenida a partir la síntesis de nanobarras de ZnO por métodos hidrotermales que muestra una partícula aislada de ZnO creciendo en la dirección [101].

CAPÍTULO 6

Conclusiones

Se adoptó un procedimiento experimental económico y sencillo para sintetizar sistemas unidimensionales de ZnO.

Como resultado de la síntesis hidrotérmica, se obtuvieron de forma abundante conglomerados “flores” de óxido de zinc con diversas formas y tamaños, cada una de estas se encuentra constituida por nanobarras con forma hexagonal que presentan diferente grosor dentro de su estructura.

Estas nanobarras poli-cristalinas son altamente defectuosas, presentan fallas de apilamiento dentro de su estructura.

Se encuentran constituidas por listones (capas) de ZnO creciendo en una dirección preferencial en [002]. Sin embargo, se presentan otros planos creciendo en [100], dirección perpendicular a la preferencial.

Debido a los diferentes planos de crecimiento, las nanobarras presentan grado alto de porosidad.

Son estructuras tipo core-shell del mismo material solo que en direcciones coordinadas.

La estabilidad estructural del ZnO bajo estas condiciones de trabajo hace que presente una forma cristalina hexagonal tipo wurtzita.

Los sistemas obtenidos son altamente defectuosos con un eje preferencial de crecimiento, esto los hace habidos para introducir impurezas en su estructura.

Actualmente se sintetizan sistemas unidimensionales de ZnO con implantaciones de Li, Cu y Co.

Finalmente, como trabajo preliminar presento imágenes de las barras de ZnO dopadas con Li.

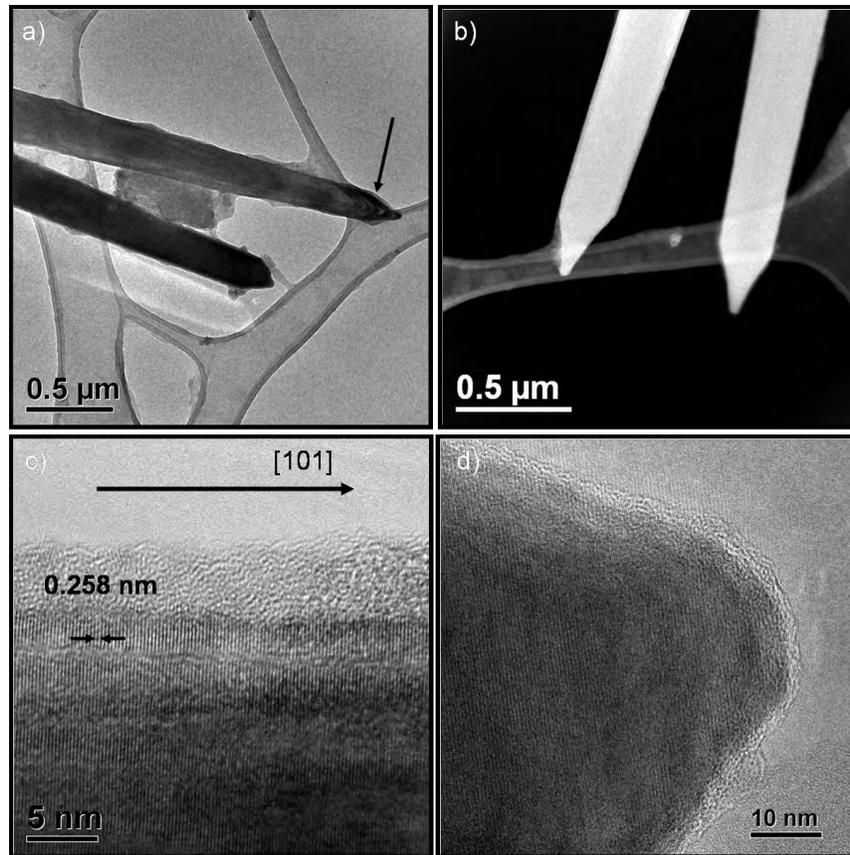


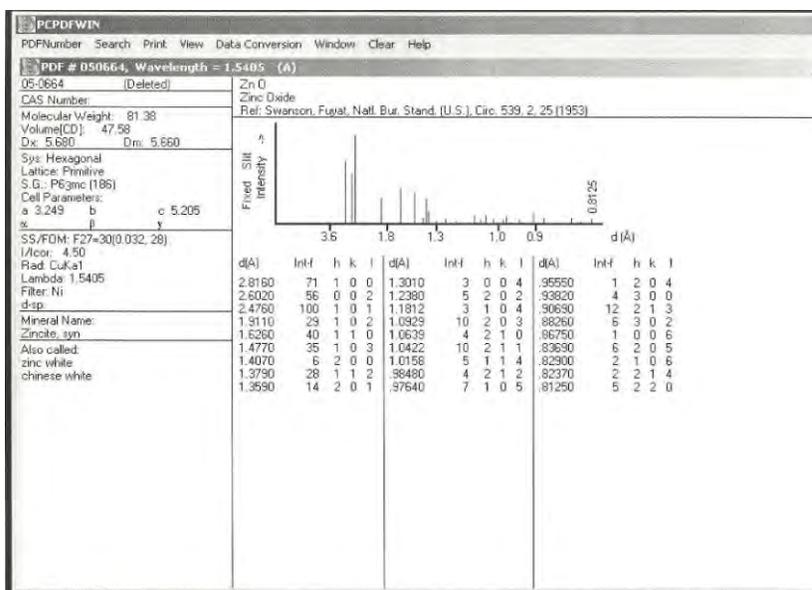
Figura 26. Imagen obtenida por alta resolución (MET) de las nanobarras de ZnO dopadas con Li.

Fichas cristalográficas de ZnO

```

*data for ICSD #82029
Coll Code 82029
Rec Date 1999/11/30
Chem Name Zinc Oxide
Structured Zn O
Sum O1 Zn1
ANX AX
D(calc) 5.68
Title An electron density residual study of zinc oxide
Author(s) Sawada, H.;Wang, R.;Sleight, A.W.
Reference Journal of Solid State Chemistry
(1996), 122, 149-150
Unit Cell 3.249(1) 3.249(1) 5.2052(6) 90. 90. 120.
Vol 47.58
Z 2
Space Group P 63 m c
SG Number 186
Cryst Sys hexagonal
Pearson hP4
Wyckoff b2
R Value 0.032
Red Cell P 3.249 3.249 5.205 90 90 120 47.585
Trans Red 1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000 / 0.000 0.000 1.000
Comments Sample annealed at 1273 K for 10h in zinc vapor
Temperature in Kelvin: 296
Structure type : ZnS(2H)

Atom # OX SITE x y z SOF H
Zn 1 +2 2 b 0.6667 0.3333 0 1. 0
O 1 -2 2 b 0.6667 0.3333 0.618(3) 1. 0
Lbl Type Beta11 Beta22 Beta33 Beta12 Beta13 Beta23
Zn1 Zn2+ 0.0200(3) 0.0200(3) 0.00626(3) 0.0100(2) 0 0
O1 O2- 0.020(1) 0.020(1) 0.0063(2) 0.010(1) 0 0
*end for ICSD #82029
    
```



Bibliografía

- [1] Ortiz Aparicio José. Estudio Sistemático de los Procesos de Reacción Electroquímica Analítica. *Facultad de Química*. UNAM. México. 2000
- [2] Barrio Paredes Rafael Ángel. Formación de Imágenes en el Microscopio Electrónico. *Universidad Nacional Autónoma de México*. México 1982
- [3] Chang Raymond. Química. *Williams Collage*. McGraw- Hill
- [4] Drexler, K. E. "Nanotecnologías. El surgimiento de las máquinas de la creación". *Gedisa Barcelona*, 1993.
- [5] Collins. P.G.: y Avouris, P. "Introducción de los nanotubos en el dominio de la electrónica". *Investigación y Ciencia*, Febrero 2001, p. 12 – 20.
- [6] Nanoelectronics and Nanoscale Processing Proceedings of the IEEE November 2003. Volume 91, Number 11
- [7] Yanhe Xiao, Liang Li, Yan Li, Ming Fang, Lide Zhang. Synthesis of mesoporous ZnO nanowires through a simple in situ precipitation method. *Nanotechnology* 16 (2005) 671–674
- [8] Mendoza López Doroteo. NANOMATERIALES: nuevas propiedades a menores dimensiones. *Ciencia*. Enero – marzo 2003

- [9] Guiye Shan, Xinli Xiao, Xin Wang, Xianggui Kong, Yichun Liu. Growth mechanism of ZnO nanocrystals with Zn-rich from dots to rods. *Journal of Colloid and Interface Science* 298 (2006) 172–176.
- [10] S.H. Jeong, B.N. Park, S.-B. Lee, J.-H. Boo. Study on the doping effect of Li-doped ZnO film. *Thin Solid Films* 516 (2008) 5586–5589
- [11] L.N. Dem'yanets, L.E. Li, T.G. Uvarova. Hydrothermal synthesis and cathodoluminescence of ZnO crystalline powders and coatings. *Journal of Crystal Growth* 287 (2006) 23–27
- [12] David Andeen, Lars Loeffler, Nitin Padture, F.F. Lange. Crystal chemistry of epitaxial ZnO on (1 1 1) MgAl₂O₄ produced by hydrothermal synthesis. *Journal of Crystal Growth* 259 (2003) 103–109
- [13] Shalaka C. Navale, S.W. Gosavi, I.S. Mulla. Controlled synthesis of ZnO from nanospheres to micro-rods and its gas sensing studies. *Talanta* 75 (2008) 1315–1319
- [14] Libo Fan, Hongwei Song, Lixin Yu, Zhongxin Liu, Linmei Yang, Guohui Pan, Xue Bai, Yanqiang Lei, Tie Wang, Zhuhong Zheng, Xianggui Kong. Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties of ZnO sub-micrometer and micrometer rods. *Optical Materials* 29 (2007) 532–538
- [15] Juan Zhao, Zheng-Guo Jin, Xiao-Xin Liu, Zhi-Feng Liu. Growth and morphology of ZnO nanorods prepared from Zn(NO₃)₂/NaOH solutions. *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 3745–3752
- [16] W.M. Kwok, A.B. Djuris'ic', Y.H. Leung, W.K. Chan, D.L. Phillips, H.Y. Chen, C.L. Wu, S. Gwo, M.H. Xie. Study of excitonic emission in highly faceted ZnO rods. *Chemical Physics Letters* 412 (2005) 141–144
- [17] J. Nayak, S. Kimura, S. Nozaki, H. Ono, K. Uchida. Yellowish-white photoluminescence from ZnO nanoparticles doped with Al and Li. *Superlattices and Microstructures* 42 (2007) 438–443

- [18] Chenglin Yan, Dongfeng Xue. Solution growth of nano - to microscopic ZnO on Zn. *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 1836-1840
- [19] Ting Yu, Yanwu Zhu, Xiaojing Xu, Kuan-Song Yeong, Zexiang Shen, Ping Chen, Chwee-Teck Lim, John Thiam-Leong Thong, and Chorng-Haur Sow. Substrate-Friendly Synthesis of Metal Oxide Nanostructures Using a Hotplate. DOI: 10.1002/sml.200500234
- [20] A E Rakhshani. Schottky diodes on ZnO rods grown homoepitaxially by successive chemical solution deposition. *Semicond. Sci. Technol.* 23 (2008) 075037 (6pp)
- [21] QingWei, Guowen Meng, Xiaohong An, Yufeng Hao and Lide Zhang. Temperature-controlled growth of ZnO nanostructures: branched nanobelts and wide nanosheets. *Nanotechnology* 16 (2005) 2561-2566
- [22] H B Lu, H Li, L Liao, Y Tian, M Shuai, J C Li, M FHu, Q Fu and B P Zhu. Low-temperature synthesis and photocatalytic properties of ZnO nanotubes by thermal oxidation of Zn nanowires. *Nanotechnology* 19 (2008) 045605 (7pp)
- [23] H. L. Zhou, P. G. Shao, S. J. Chua, J. A. van Kan, A. A. Bettiol, T. Osipowicz, K. F. Ooi, G. K. L. Goh, and F. Watt. Selective Growth of ZnO Nanorod Arrays on a GaN/Sapphire Substrate Using a Proton Beam Written Mask. *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8 (12), 4445-4448
- [24] Changshi Lao, Yi Li, C. P. Wong, and Z. L. Wang. Enhancing the Electrical and Optoelectronic Performance of Nanobelt Devices by Molecular Surface Functionalization. *NANO LETTERS* 2007 Vol. 7, No. 5 1323-1328
- [25] Apurba Dev, S Chaudhuri and B N Dev. ZnO 1-D nanostructures: Low temperature synthesis and characterizations. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 31, No. 3, June 2008, pp. 551-559

- [26] Woong-Ki Hong, Jung Inn Sohn, Dae-Kue Hwang, Soon-Shin Kwon, Gunho Jo, Sunghoon Song, Seong-Min Kim, Hang-Ju Ko, Seong-Ju Park, Mark E. Welland and Takhee Lee. Tunable Electronic Transport Characteristics of Surface-Architecture-Controlled ZnO Nanowire Field Effect Transistors. *NANO LETTERS* 2008 Vol. 8, No. 3950-956
- [27] Chia Ying Lee, Seu Yi Li, Pang Lin, and Tseung-Yuen Tseng, Fellow, IEEE. Field-Emission Triode of Low-Temperature Synthesized ZnO Nanowires. *IEEE TRANSACTIONS ON NANOTECHNOLOGY*, VOL. 5, NO. 3, MAY 2006
- [28] C. Torres-Torres, M. Trejo-Valdez, H. Sobral, P. Santiago-Jacinto, and J. A. Reyes-Esqueda. Stimulated emission and optical third order nonlinearity in Li-doped ZnO nanorods. *The Journal of Physical Chemistry* jp-2008-09582t
- [29] Bingqiang Cao, Weiping Cai, Guotao Duan, Yue Li, Qing Zhao and Dapeng Yu. A template-free electrochemical deposition route to ZnO nanoneedle arrays and their optical and field emission properties. *Nanotechnology* 16 (2005) 2567-2574
- [30] Liang Li, Yanhe Xiao, Youwen Yang, Guanghai Li, Yan Li, and Lide Zhang. Fabrication of Antimony Junction Nanowires in Anodic Alumina Membranes. *Chemistry Letters* Vol.34, No.9 (2005)
- [31] Yanhe Xiao, Liang Li, Yan Li, Ming Fang and Lide Zhang. Synthesis of mesoporous ZnO nanowires through a simple in situ precipitation method. *Nanotechnology* 16 (2005) 671-674
- [32] Changhui Ye, Xiaosheng Fang, Yufeng Hao, Xuemei Teng, and Lide Zhang. Zinc Oxide Nanostructures: Morphology Derivation and Evolution. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 19758-19765

- [33] J. Q. Hu, Q. Li, X. M. Meng, C. S. Lee, and S. T. Lee. Thermal Reduction Route to the Fabrication of Coaxial Zn/ZnO Nanocables and ZnO Nanotubes. *Chem. Mater.* 2003, 15, 305–308
- [34] Debabrata Pradhan and Kam Tong Leung. Controlled Growth of Two-Dimensional and One-Dimensional ZnO Nanostructures on Indium Tin Oxide Coated Glass by Direct Electrodeposition. *Langmuir* 2008, 24, 9707–9716
- [35] Yao Liang, Xitian Zhang, Li Qin, E. Zhang, Hong Gao, and Zhiguo Zhang. Ga-Assisted Synthesis and Optical Properties of ZnO Submicron- and Nanotowers. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 21593–21595
- [36] G.S. Wu, T. Xie, X.Y. Yuan, Y. Li, L. Yang, Y.H. Xiao, L.D. Zhang. Controlled synthesis of ZnO nanowires or nanotubes via sol-gel template process. *Solid State Communications* 134 (2005) 485–489
- [37] Eric A. Meulenkamp. Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 5566–5572
- [38] J. G. Lu, Y. Z. Zhang, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, H. P. He, L. P. Zhu, J. Y. Huang, L. Wang, J. Yuan, B. H. Zhao, and X. H. Li. Control of p- and n-type conductivities in Li-doped ZnO thin films. *APPLIED PHYSICS LETTERS* 89, 112113 (2006)
- [39] Ahmad Umar, Yoon-Bong Hahn. Large-quantity synthesis of ZnO hollow objects by thermal evaporation: Growth mechanism, structural and optical properties. *Applied Surface Science* 254 (2008) 3339–3346
- [40] Marcus C. Newton, Paul A. Warburton. ZnO tetrapod nanocrystals. *Materials Today* may 2007 | volume 10 | number 5
- [41] MHWong, A Berenov, X Qi, M J Kappers, Z H Barber, B Illy, Z Lockman, M P Ryan and J L MacManus-Driscoll. Electrochemical growth of ZnO nano-rods on polycrystalline Zn foil. *Nanotechnology* 14 (2003) 968–973

- [42] Haibo Zeng, Weiping Cai, Yue Li, Jinlian Hu, and Peisheng Liu. Composition/Structural Evolution and Optical Properties of ZnO/Zn Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid Media. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 18260–18266
- [43] By Taeseup Song, Jae Woong Choung, Jea-Gun Park, Won Il Park, John A. Rogers and Ungyu Paik. Surface Polarity and Shape-Controlled Synthesis of ZnO Nanostructures on GaN Thin Films Based on Catalyst-Free Metalorganic Vapor Phase Epitaxy**. DOI: 10.1002/adma.200801190
- [44] Lukas Schmidt-Mende and Judith L. MacManus-Driscoll. ZnO – nanostructures, defects, and devices. *Materials Today* may 2007 | volume 10 | number 5
- [45] Alejandro Guillén-Santiago, M. de la L. Olvera, A. Maldonado. Películas delgadas de ZnO:F depositadas por rocío químico: efecto de la temperatura de substrato sobre las propiedades físicas. *Superficies y Vacío* 13, 77–79, Diciembre 2001
- [46] Zhanjun Gu, M. Parans Paranthaman, Jun Xu, and Zheng Wei Pan. Aligned ZnO Nanorod Arrays Grown Directly on Zinc Foils and Zinc Spheres by a Low-Temperature Oxidization Method. *ACS Nano*, 2009, 3 (2), 273–278 13 January 2009
- [47] Trilochan Sahoo, Suraj Kumar Tripathy, Yeon Tae Yu, Haeng-Keun Ahn, Dong-Chan Shin, In-Hwan Lee, Morphology and crystal quality investigation of hydrothermally synthesized ZnO micro-rods. *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 2060–2068
- [48] Xiao-Sheng Fang, Chang-Hui Ye, Li-De Zhang, Yan Li, and Zhi-Dong Xiao. Formation and Optical Properties of Thin and Wide Tin-doped ZnO Nanobelts. *Chemistry Letters* Vol.34, No.3 (2005)

- [49] Yong Ding, Zhong Lin Wang. Structures of planar defects in ZnO nanobelts and nanowires. *Micron* 40 (2009) 335–342
- [50] U. Pal y P. Santiago. Controlling the Morphology of ZnO Nanostructures in a Low-Temperature Hydrothermal Process. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 15317–15321